

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. Е. К. ЗАВОЙСКОГО**

На правах рукописи

ШАКУРОВ Гильман Султанович

**ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ
ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ**

01.04.11 - физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук**

КАЗАНЬ – 2015

Работа выполнена в лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского
научного центра Российской Академии наук (КФТИ КазНЦ РАН).

Официальные
оппоненты:

Важенин Владимир Александрович,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией магнитного резонанса
отдела оптоэлектроники и полупроводниковой
техники НИИ физики и прикладной математики
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет» (г. Екатеринбург)

Власенко Леонид Сергеевич,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории оптики
полупроводников ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе
РАН (г. Санкт-Петербург)

Анисимов Александр Васильевич,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией биофизики
транспортных процессов Казанского института
биохимии и биофизики КазНЦ РАН (г. Казань)

Ведущая организация: ФГБУН Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН (г. Москва)

Защита состоится « 20 » ноября 2015 г. в 14³⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.191.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Казанский физико-технический институт им. Е.К.
Завойского КазНЦ РАН, по адресу: 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
<http://kfti.knc.ru/about-institute/sovety/dissertation-council/announcements>

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский
физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим отправлять по
адресу: 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, КФТИ КазНЦ РАН

Автореферат разослан « » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Хайбуллин Р.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Повышение рабочей частоты спектрометров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с одновременным увеличением магнитных полей позволяет, прежде всего, увеличить их разрешающую способность. В тоже время даже без использования больших магнитных полей повышение частоты позволяет расширить класс исследуемых объектов по сравнению с традиционными ЭПР спектрометрами. В основном это касается кристаллов, активированных парамагнитными ионами с большими расщеплениями электронных уровней в нулевом магнитном поле (РНП). Для регистрации спектров ЭПР в данном случае важно иметь широкополосный источник микроволнового излучения. Перестраивая его частоту можно найти условия наблюдения ЭПР в магнитных полях, создаваемых обычным электромагнитом. Известно, что системы энергетических уровней с большими значениями РНП имеют определенные типы парамагнитных ионов. Из переходных ионов группы железа можно отметить ионы V^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{4+} , и иногда Cr^{3+} , а из редкоземельных (РЗ) ионов Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} . Это в основном некрамерсовы ионы, которые часто вообще не дают сигналов на стандартных спектрометрах ЭПР. При этом изучение подобных систем является весьма актуальной задачей для квантовой информатики, молекулярного магнетизма, лазерной физики и т.д. В последние годы, например, были созданы лазеры на форстерите с хромом ($Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$), литий-скандиевом германате с хромом ($LiScGeO_4:Cr^{3+}$), на полупроводниковых кристаллах $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита ($ZnSe:Cr^{2+}$, $ZnSe:Fe^{2+}$), где примесь лазерного иона имеет большие значения РНП. В то же время процессы в квантового туннелирования в молекулярных магнитах, имеющих большое прикладное значение для квантовых вычислений и хранения информации успешно моделируются сходными явлениями в кристаллах, в частности в области антипересечения электронно-ядерных подуровней в $LiYF_4:Ho^{3+}$. Детальную информацию об области

антипересечения, можно получить, если использовать возможности высокочастотной ЭПР-спектроскопии.

Необходимо отметить, что помимо прикладного значения, ряд соединений с парамагнитными примесями имеющими большое значение РНП, представляет и чисто научный интерес. Так природный аналог лазерного кристалла форстерита широко распространен на Земле и за ее пределами. Он является одним из основных компонентов межзвездной пыли, его следы находят в кометах и астероидах и информация о его спектроскопических свойствах имеет значение для астрофизики. В то же время процессы катионного упорядочения ионов Fe^{2+} по октаэдрическим позициям в природном кристалле дает важную информацию для понимания процессов образования минералов.

Целью работы явилось установление природы и построение моделей примесных центров в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах с помощью высокочастотной ЭПР-спектроскопии. При этом особое внимание уделялось процессам взаимодействия электронно-ядерных состояний, вызывающим энергетические щели между пересекающимися уровнями энергии (антипересечения).

Задачи, которые решались для выполнения цели включали в себя:

1. Создание компьютерных программ для регистрации спектров ЭПР и управления высокочастотным ЭПР-спектрометром, а также аппаратные разработки, связанные с расширением возможностей экспериментальной установки.
2. Применение высокочастотной ЭПР-спектроскопии для экспериментального изучения парамагнитных центров в соединениях, перспективных для квантовой электроники, квантовой информатики и нелинейной оптики, в том числе оксидов ($LiScGeO_4$, Mg_2SiO_4 , $CaWO_4$), фторидов ($LiYF_4$, $LiLuF_4$, YF_3 , CaF_2 , SrF_2 , CdF_2), кристаллов $CdGa_2S_4$, $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$, $ZnSe$, KPb_2Cl_5 и $CsCdBr_3$.
3. Определение величин энергетических зазоров и механизмов их образования в области антипересечения электронно-ядерных подуровней примесных редкоземельных ионов в кристаллах, моделирующих молекулярные магниты.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. В высокочастотном спектрометре ЭПР, созданном при участии автора, проведена модернизация, связанная с новым программным обеспечением и расширением частотного диапазона, который в настоящее время составляет 37-850 ГГц вместо имевшегося ранее 65-535 ГГц. Разработана конструкция для измерений высокочастотных спектров ЭПР при оптическом возбуждении.
2. Методом высокочастотной ЭПР-спектроскопии изучены парамагнитные центры образованные примесными ионами Cr^{2+} в кристаллах CdGa_2S_4 , AgGaS_2 , AgGaSe_2 , CaF_2 , CdF_2 , Fe^{2+} в Mg_2SiO_4 , Cr^{3+} и Cr^{4+} в LiScGeO_4 , Tb^{3+} в KPb_2Cl_5 , Tm^{3+} в YF_3 , Ho^{3+} в LiLuF_4 , LiYF_4 , CaWO_4 , Er^{3+} и Dy^{3+} в LiYF_4 , Nd^{3+} в CsCdBr_3 . При этом получены данные о структуре энергетических уровней, симметрии и типе занимаемых позиций, определены параметры спин-гамильтониана и параметры кристаллического поля (КП).
3. В кристаллах твердых растворов $(\text{AF}_2)_{1-x-y}(\text{TmF}_3)_x(\text{LnF}_3)_y$, где А – Са, Sr; Ln=Lu, Y; $x \ll y = 0.001-0.4$ впервые обнаружены резонансные переходы, принадлежащие гексамерным кластерам, включающим в себя парамагнитный ион Tm^{3+} и диамагнитные ионы Y^{3+} (Lu^{3+}). Установлено, что ближайшим окружением редкоземельного иона является квадратная антипризма.
4. В кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ измерены энергетические щели для случая, когда антипересечения электронно-ядерных подуровней вызваны вторым порядком сверхтонкого взаимодействия и в случае энергетических зазоров обусловленных случайными деформациями кристаллического поля.

Научная и практическая значимость работы заключается в создании высокочастотного ЭПР-спектрометра, позволяющего проводить исследования в широкой полосе частот с возможностью оптического возбуждения. Проведенные исследования позволили получить сведения о валентных состояниях, симметрии, наличии неконтролируемых примесей в ряде лазерных и нелинейных кристаллов, что представляет интерес как для улучшения технологии роста кристаллов, так и для создателей устройств квантовой электроники. Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования редкоземельных кластеров, включающих ион

Tm^{3+} в кристаллах типа флюорита, способствовали выбору модели ближайшего окружения, которая объяснила необычно высокие (близкие к теоретическому пределу) значения g-фактора. Измеренные величины энергетических зазоров при антипересечении электронно-ядерных уровней гольмия в кристалле $LiYF_4$ представляют собой ценную информацию для создания молекулярных магнетиков и анализе их свойств.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Модернизация субмиллиметрового ЭПР-спектрометра, созданного при участии автора.
2. Результаты экспериментальных исследований кристаллов активированных примесями парамагнитных ионов переходных групп с большими расщеплениями электронных уровней в нулевом магнитном поле.
3. Результаты экспериментальных исследований антипересечения электронно-ядерных подуровней иона гольмия в кристаллах $LiYF_4$ и $CaWO_4$.
4. Результаты экспериментального исследования гексамерных редкоземельных кластеров в кристаллах со структурой флюорита.

Достоверность результатов работы обеспечена непротиворечивостью полученных выводов, совпадением экспериментальных результатов с данными, полученными другими физическими методами, экспериментальными результатами других авторов, полученных на родственных соединениях, апробацией результатов на всероссийских и международных конференциях, проверенными методами расчета, независимой рецензией публикаций в высокорейтинговых журналах.

Апробация работы. Основные результаты обсуждались на российских конференциях и симпозиумах:

Международной конференции Перестраиваемые твердотельные лазеры, Минск, 1994, XXVII конгрессе AMPERE, Казань, 1994г, XIII Международном симпозиуме по электронам и колебаниям в твердых телах, Берлин, 1996, XXI конференции по редким землям, Дулут (США), 1996, 1, 2 и 5 азиатско-тихоокеанских симпозиумах по ЭПР, (Гонконг, 1997, Ханчжоу, 1999,

Новосибирск, 2006), Международной конференции по f-элементам, Париж, 1997, XI-XV Феофиловских симпозиумах (Казань, 2001, Екатеринбург, 2004, Иркутск, 2007, Санкт-Петербург, 2010, Казань, 2013), XXXIII Сессии по физике низких температур, Екатеринбург, 2003, Международных конференциях Современное развитие магнитного резонанса, Казань, 2004, 2007, X-XI семинарах совещаниях Оптика и спектроскопия конденсированных сред, Краснодар, 2004, 2005, XII, XIII, XV и XX Всероссийских конференциях Оптика и спектроскопия конденсированных сред, Краснодар, 2006, 2007, 2009, 2014, II Международной конференции Физика лазерных кристаллов, Ялта, 2005, VII Российской конференции по физике полупроводников, Звенигород, 2005, Международной конференции Оптические материалы и устройства, Винца (Сербия), 2006, Всероссийском семинаре по физике миллиметровых и субмиллиметровых волн, Н-Новгород, 2011, Международной конференции Резонансы в конденсированных материалах, Казань, 2011, Международной конференции МР-70, Казань, 2014.

Личный вклад автора. Модернизация субмиллиметрового ЭПР спектрометра, созданного ранее совместно с проф. В.Ф. Тарасовым, выполнена автором. Все экспериментальные результаты на высокочастотном ЭПР-спектрометре получены автором. Автор интерпретировал результаты и выполнил большинство расчетов параметров спин-гамильтониана.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 52 работах, включающих 16 статей в центральных российских и зарубежных журналах, 5 трудов конференций, 1 статью в книге и 29 тезисах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитированной литературы из 182 наименований. Общий объем составляет 253 страницы, включая 107 рисунков и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводятся сведения о системах, где эффективно применение высокочастотной ЭПР-спектроскопии и перечислены прикладные и научные проблемы которые могут быть решены с ее помощью.

В первой главе рассмотрен высокочастотный ЭПР-спектрометр. Вначале разобрана блок-схема спектрометра и подробно описаны некоторые из его составных частей. Приводятся сведения о наборе преемственных программ, которые обеспечивают управление спектрометром и осуществляют запись спектров ЭПР. Приведен небольшой фрагмент последней версии, созданный в среде программирования Delfi. Описано как осуществляется связь программной и аппаратной частей.

Далее следует раздел, посвященный оптимизации квазиоптического тракта спектрометра, поскольку микроволновое излучение от набора генераторов – ламп обратной волны (ЛОВ), распространяется в свободном пространстве с помощью систем линз и зеркал. Оптимальное расположение этих элементов для разных частотных диапазонов было установлено экспериментально на основе измерений величин перетяжек и расходимостей гауссовых пучков. Выполненные измерения сравнивались с известными соотношениями гауссовой оптики.

В результате модернизации спектрометра расширен его частотный диапазон (37-850 ГГц вместо имевшегося ранее 65-535 ГГц). Область нижних частот до 37 ГГц перекрывается отечественными генераторами Г4-141 и Г4-142. Для успешной записи спектров ЭПР для этой цели была изменена конструкция гелиевого криостата, в котором набор тефлоновых линз заменен на систему труб, муфт и конусов. Работоспособность спектрометра в диапазоне 37-65 ГГц продемонстрирована путем сравнения полученных спектров с ранее известными. В область высоких частот (до 850 ГГц) удалось продвинуться, используя генераторную секцию диэлектрического СКАН-спектрометра производства ИОФ РАН. При этом программное обеспечение СКАН-спектрометра было адаптировано для работы в составе спектрометра ЭПР.

Модернизация спектрометра коснулась возможности измерять спектры ЭПР при оптическом возбуждении. Задача была решена с использованием оптического световода, который входил в криостат через герметичный ввод на его капке, а заканчивался поворотной призмой облучающей образец. Система была успешно испытана на кристалле силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, в котором после облучения

полупроводниковым лазером на длине волны 405 нм, был зарегистрирован спектр ЭПР иона V^{4+} .

Вторая глава посвящена исследованию кристаллов с примесью ионов группы железа. Приведены экспериментальные результаты, полученные для полупроводниковых кристаллов CdGa_2S_4 , AgGaS_2 , AgGaSe_2 , допированных ионами хрома. Тетрагональная решетка этих соединений может быть представлена как сверхрешетка полученная из структуры сфалерита (например ZnSe), путем упорядочивания катионов. Поскольку кристалл ZnSe с примесью Cr^{2+} является высокоэффективным лазером среднего ИК-диапазона, представлялось интересным провести исследование люминесцентных и спектроскопических свойств кристаллов CdGa_2S_4 , AgGaS_2 и AgGaSe_2 с примесью хрома. Однако, обнаружилось, что люминесценция в ИК-диапазоне в этих кристаллах отсутствовала, поэтому, необходимо было вначале идентифицировать валентное состояние хрома. Двухвалентный хром (d^4 , 5D , $S=2$) в аксиальном поле имеет систему уровней, состоящую из синглета $|0\rangle$ и двух дублетов $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$, причем энергетические интервалы между ними попадают в рабочий диапазон нашего спектрометра. Мы изучили соответствующие спектры ЭПР в перечисленных кристаллах, включая и ZnSe . Было обнаружено, что хром с валентностью Cr^{2+} входит в тетраэдрические позиции. При этом в кристалле CdGa_2S_4 образуется только тетрагональный центр, а в образцах AgGaS_2 , и AgGaSe_2 наряду с центрами тетрагональной симметрии регистрируются также ромбические центры. Сравнение спектров высокочастотного ЭПР этих кристаллов со спектрами иона Cr^{2+} в ZnSe показали их сильное сходство. На рис.1. представлены частотно-полевые зависимости резонансных переходов типа $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ для кристаллов $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$. Кроме того, были исследованы резонансные переходы типа $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и построены их частотно-полевые и угловые зависимости. На основе полученных данных и использования обобщенного спин-гамильтониана тетрагональной и ромбической симметрии со спином $S=2$ были теоретически описаны экспериментальные зависимости спектров ЭПР.

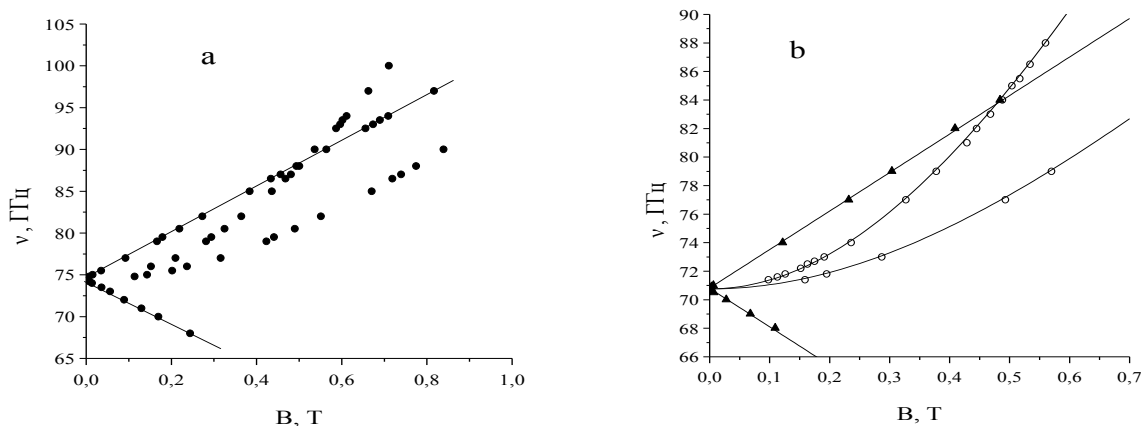


Рисунок 1 – Зависимости резонансных переходов $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ от магнитного поля в кристаллах:

(a) ZnSe. $B \parallel c$. (b) CdGa₂S₄. Треугольники – $B \parallel c$, кружки $B \perp c$. Линии – теория.

Хотя идентификация спектров Cr^{2+} не вызывает сомнений, вопрос о типе занимаемой позиции в каждом кристалле решен не полностью. На основании косвенных данных нами был сделан вывод, что в кристаллах AgGaSe₂ и AgGaS₂ хром входит в позицию Ag⁺ с локальным и удаленным компенсатором.

Важным экспериментальным фактом, способным пролить свет на особенности оптических спектров, явилось обнаружение во всех тройных соединениях интенсивных линий некрамерсовых ионов. Энергии, разделяющие основные и возбужденные уровни этих центров, существенно превышали величины характерные для ионов Cr^{2+} . Примечательно, что в кристалле ZnSe:Cr таких центров не обнаружено. На основании анализа величин спектральных параметров, а также расчетов других авторов был сделан вывод, что наблюдающиеся центры некрамерсовых ионов не могут принадлежать ионам хрома. Наиболее вероятной причиной их возникновения является неконтролируемая примесь двухвалентного железа, которая также может быть ответственна за отсутствие люминесценции иона Cr^{2+} в ИК-диапазоне.

Далее в главе 2 рассмотрена высокочастотная ЭПР-спектроскопия ионов Cr^{2+} в кубических кристаллах CaF₂ и CdF₂. Хотя эти соединения изучались ранее методами традиционной ЭПР-спектроскопии и было известно, что за счет эффекта Яна-Теллера симметрия позиций Cr^{2+} понижается до ромбической, полученные спектральные параметры в случае CaF₂ были неточны, а для CdF₂

неверны. Используя возможности прямого измерения величин расщепления в нулевом поле (РНП) между спиновыми подуровнями, а также результаты измерений на стандартной аппаратуре были уточнены и исправлены параметры спин-гамильтониана: для CdF_2 $B_2^0 = -27700 \pm 50$, $|(B_2^2 - 4B_4^2)| = 900 \pm 30$, $B_4^0 \approx 5$, $|B_4^4| = 45 \pm 5$, $g_x = 1.978 \pm 0.005$, $g_y = 1.995 \pm 0.005$, $g_z = 1.946 \pm 0.005$; для кристалла CaF_2 $B_2^0 = -28400 \pm 100$, $|(B_2^2 - 4B_4^2)| = 1800 \pm 50$, $B_4^0 \approx 3$, $|B_4^4| = 25 \pm 10$, $g_x = 1.97 \pm 0.01$, $g_y = 1.98 \pm 0.01$, $g_z = 1.94 \pm 0.01$.

Достоинства метода широкополосной ЭПР спектроскопии особенно ярко проявились при изучении кристалла форстерита (Mg_2SiO_4) с примесью Fe^{2+} . Интерес к этому соединению вызван тем, что форстерит с примесью хрома является известным лазерным материалом и при этом минерал форстерит широко распространен в природе. В семействе оливинов ($(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$) форстерит (Mg_2SiO_4) и фаялит (Fe_2SiO_4) являются конечными элементами ряда. Оливины широко распространены на Земле, в частности, по современным геологическим представлениям оливин является основной частью верхних слоев мантии. Спектры ЭПР ионов Fe^{2+} в форстерите не могут быть получены с использованием стандартных спектрометров ЭПР. Причина этого в низкой симметрии координационных полиэдров. Форстерит имеет ромбическую структуру (P_{bnm}). В нем имеется две структурно-неэквивалентные октаэдрические позиции, которые занимают ионы Mg^{2+} . В литературе их обозначают как M1 и M2. Локальные симметрии этих позиций C_i и C_s соответственно. Ионы Fe^{2+} замещают магний в обеих позициях. Низкая симметрия приводит к синглетным уровням энергии ионов Fe^{2+} . Энергетические интервалы между синглетами превышают кванты стандартных спектрометров ЭПР. Причем в отличие от сходной ситуации для ионов Cr^{2+} , величины расщеплений для Fe^{2+} превышают аналогичные значения для Cr^{2+} . В целом, при исследовании ионов Fe^{2+} в разных кристаллах методом высокочастотной ЭПР-спектроскопии с квантом энергии до 30 см^{-1} не удастся зарегистрировать все резонансные переходы между спиновыми состояниями основного орбитального синглета.

Нами было изучено 2 синтетических кристалла форстерита (в тексте № 1 и № 2) и природный минерал с примерно одинаковым содержанием железа во всех образцах. Угловая зависимость свидетельствовала, что наблюдаются ионы Fe^{2+} , локализованные в обеих октаэдрических позициях. В пределах доступного нам частотного диапазона энергетические уровни иона Fe^{2+} представляли собой три синглета. Для позиции M1 измеренные величины РНП были 96, 579 и 675 (± 0.5) ГГц, а для M2 – 112, 721 и 833 (± 0.5) ГГц. На рис. 2 показана зависимость величин резонансных переходов от магнитного поля иона Fe^{2+} в позиции M2 для ориентации $\mathbf{V}||c$. Представленный график демонстрирует, что использование высоких частот для ЭПР-спектроскопии может быть иногда более эффективным, чем использование больших магнитных полей. Действительно, для наблюдения резонансных переходов с РНП=843 ГГц необходимо чтобы микроволновый квант превысил величину РНП, поскольку электронные уровни расходятся с увеличением магнитного поля и если частота спектрометра меньше РНП, то использование больших магнитных полей в данном случае не принесет результата.

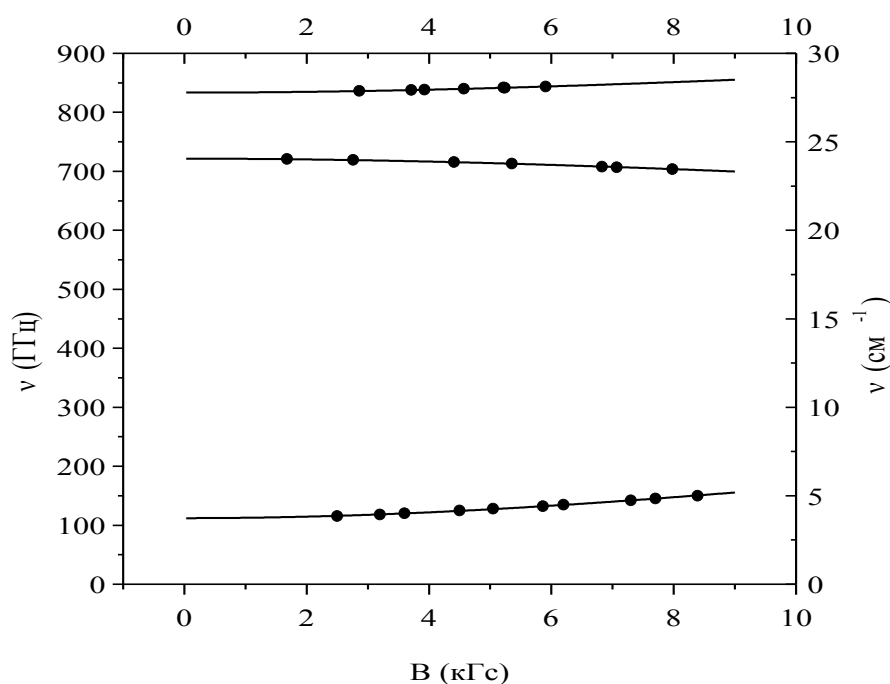


Рисунок 2 – Частотно-полевые зависимости резонансных переходов иона Fe^{2+} в позиции M2.

Ориентация $\mathbf{V}||c$. Линия – теория, точки – эксперимент.

Катионное упорядочение ионов $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})/\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ определялось путем сравнения интегральных интенсивностей спектров ЭПР. Для этой цели выбиралась частота и ориентация, при которых спектры от ионов Fe^{2+} в позициях M1 и M2 наблюдались одновременно на одной магнитной развертке. С учетом существования магнитно-неэквивалентных центров одинаковое соотношение $\text{M1}:\text{M2} \approx 1:3$ было получено для природного форстерита и образца № 2. На рис. 3 положения линий ЭПР Fe^{2+} для разных кристаллов немного отличаются из-за слегка несовпадающей ориентации. Кроме того в образце № 2 присутствуют линии иона Cr^{2+} , поскольку этот кристалл содержал еще примесь хрома.

Отношение концентраций ионов Fe^{2+} в позициях M1 и M2 оливинов является предметом изучения в минералогии, поскольку этот параметр является индикатором температуры и давления в процессе образования минералов. Данные, которые получают с помощью оптических методов, методов рентгеновской дифрактометрии и Мессбауровской спектроскопии, относятся к образцам с большим содержанием Fe^{2+} . Из нашей работы следует, что высокочастотная спектроскопия ЭПР может служить дополнительным методом, когда концентрация железа мала.

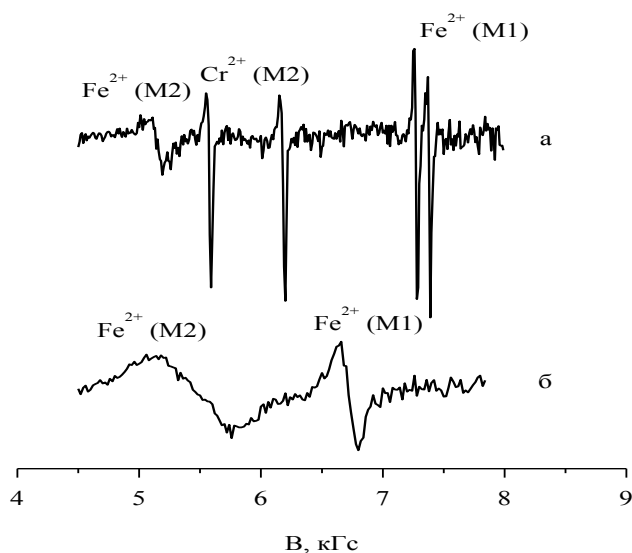


Рисунок 3 – Спектры ЭПР ионов Fe^{2+} в синтетическом кристалле № 2 и природном форстерите, и спектры Cr^{2+} в синтетическом образце. Частота 120 ГГц. Магнитное поле отклонено на $\sim 40^\circ$ от оси a в плоскости (ac) . а - синтетический, б - природный форстерит.

Лазерный ион Cr^{4+} (d^2 , $S=1$) имеет в форстерите синглетные состояния также как и Fe^{2+} . Величины РНП между основным и двумя возбужденными синглетами для Cr^{4+} были определены ранее методом традиционной ЭПР-спектроскопии и составляли 2.05 см^{-1} и 2.35 см^{-1} . При этом наблюдались резонансные переходы между возбужденными синглетами. Поскольку частотный диапазон спектрометра позволял зарегистрировать переходы с основного синглета на возбужденные синглеты, то мы предприняли такие измерения. Угловая зависимость резонансного перехода $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, свидетельствовала о принадлежности линии ЭПР иону Cr^{4+} . Величина РНП, определенная нами, согласуется с литературными данными. Таким образом, наши измерения позволили подтвердить ранее полученные результаты независимым методом.

Структурным аналогом форстерита является литиево-скандиевый германат (LiScGeO_4) – перспективный лазерный материал. В литературе, в отличие от форстерита, для LiScGeO_4 обычно используют установку P_{nma} . В кристалле имеется три структурно неэквивалентные катионные позиции $\text{Li}^+(4a)$ и $\text{Sc}^{3+}(4c)$ находятся в октаэдрическом кислородном окружении, а $\text{Ge}^{4+}(4c)$ имеет тетраэдрическую координацию. При допировании германата хромом он приобретает оптические характеристики сходные с кристаллом $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$. А именно, демонстрирует лазерный эффект в ближнем ИК-диапазоне, однако оптически активным ионом в данном случае является октаэдрически координированный ион Cr^{3+} , хотя по оптическим данным в кристалле присутствовал ион Cr^{4+} в тетраэдре, который в форстерите является лазерным ионом. Таким образом, было интересно сравнить данные ЭПР спектроскопии хрома в форстерите и германате. Мы предприняли многочастотное исследование кристалла литий-скандиевого германата на ЭПР спектрометрах X- и Q-диапазонах при температуре $T=300\text{K}$ и на высокочастотном ЭПР-спектрометре.

Измерения выявили присутствие в кристалле ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} . При регистрации угловых зависимостей спектров ЭПР иона Cr^{3+} он имел магнитную кратность центра $K_M=2$. Отсюда следует его локальная симметрия C_s . В X-диапазоне при некоторых ориентациях наблюдались сателлиты сверхтонкой

структуры от изотопа ^{53}Cr ($I=3/2$), что подтверждает принадлежность наблюдаемых линий ионам хрома. Все параметры обобщенного спин-гамильтониана были получены подгонкой экспериментальных угловых зависимостей в трех кристаллографических плоскостях ab , bc , и ac . (Расчет выполнен к.ф.-м.н. Н.М. Хасановой, КФУ).

На основании анализа параметров спин-гамильтониана мы сделали вывод, что ион Cr^{3+} замещает ион Sc^{3+} в октаэдрической позиции. Сравнение полученных параметров тонкой структуры в $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ с параметрами в $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ показывает их близкое сходство. В частности, величина $\Delta \sim 39.2$ ГГц (1.309 см^{-1}) в германате имеет тот же порядок что параметр Δ для Cr^{3+} в позиции M2 в форстерите (1.44 см^{-1}). Главная z-ось тензора тонкой структуры отклонена на $\pm 5.68^\circ$ от кристаллографической c-оси в $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ и на $\pm 3^\circ$ в форстерите.

На рис. 4 приведен спектр ЭПР Cr^{4+} в LiScGeO_4 , полученный на частоте 83.8 ГГц. На этой же магнитной развертке линия наблюдается линия ЭПР иона Cr^{3+} , что позволило более точно определять кристаллографические направления при измерениях. Были измерены угловые зависимости спектров ЭПР иона Cr^{4+} . В плоскостях ab и bc линия ЭПР иона Cr^{4+} были одиночными, что согласуется с симметрией позиции C_s . Нами наблюдался резонансный переход $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, т.е. с максимальной энергией между уровнями в нулевом магнитном поле. Измеренная величина РНП оказалась равной 78 ГГц (2.6 см^{-1}).

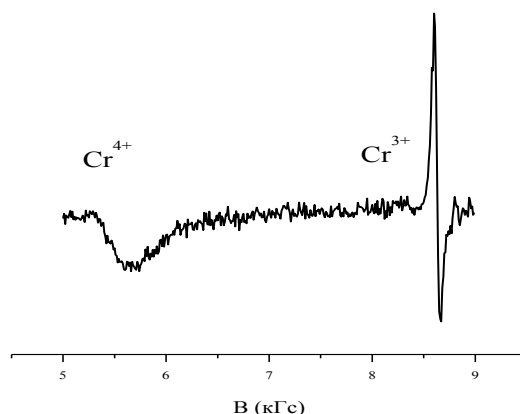


Рисунок 4 – Спектр ЭПР $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$. Магнитное поле в плоскости ab . Частота 83.8 ГГц.

Поскольку отношение сигнал шум для центра Cr^{4+} было небольшим и положение линии в магнитном поле определялось с большой погрешностью, мы

не проводили расчетов с целью определения всех спектральных параметров. Надежно определены только константы тонкой структуры: $D=64$ ГГц, $E=14$ ГГц. Сравнение этих величин с константами форстерита ($D=66$ ГГц, $E=4.5$ ГГц) дает основание утверждать, что наблюдаемый центр действительно принадлежит иону Cr^{4+} в тетраэдре. Значительно большая (в случае LiScGeO_4) величина ромбичности указывает на более сильное искажение тетраэдра.

Необходимо отметить, что идентификация спектров ЭПР иона Cr^{4+} основывается прежде всего на оптических данных. Как для форстерита, так и для германата установленным фактом является наличие трех электронных уровней энергии, которые можно описать спином $S=1$. Также не вызывает сомнений, что это центр образуется при легировании кристаллов хромом. Однако однозначным подтверждением образования иона Cr^{4+} в тетраэдре могло бы быть наблюдение сверхтонкой структуры у спектров ЭПР. На сегодняшний день таких экспериментальных данных нет, поэтому необходимо признать, что остается возможность для иной интерпретации спектров со спином $S=1$.

В **третьей главе** рассмотрена высокочастотная ЭПР-спектроскопия РЗ ионов в диэлектрических кристаллах. (Теоретические расчеты КП в этой главе выполнены проф. Малкиным Б.З. КФУ)

Важным достоинством высокочастотной ЭПР-спектроскопии является возможность наблюдать магнитный резонанс в системах с синглетными основными уровнями энергии. Одним из соединений такого типа, исследованном нами, является кристалл двойного хлорида калия-свинца KPr_2Cl_5 . К настоящему времени имеется обширная литература по оптической спектроскопии этих кристаллов с примесями редких земель и исследованию их люминесцентных свойств. Обсуждается перспективность их использования в лазерах среднего ИК-диапазона, а также в качестве ап-конверсионных систем. Нами был исследован образец активированный ионами Tb^{3+} (1 %).

KPr_2Cl_5 принадлежит пространственной группе симметрии $R2_1/c$. В кристалле РЗ ион замещает в свинец. Имеется две разные позиции свинца в решетке KPr_2Cl_5 . Один полиэдр является трехшапочной призмой, где Pr^{2+} ($\text{Pr}1$)

окружен девятью ионами Cl^- . Второй полиэдр ($\text{Pb}2$) образован семью ионами Cl^- . Поскольку в позиции $\text{Pb}2$ один из ближайших ионов Cl^- удален дальше, чем остальные, в литературе эту координацию часто называют октаэдрической. Локальная симметрия обеих позиций C_1 .

Было обнаружено три типа парамагнитных центров. Наиболее интенсивный спектр с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой в соответствии с величиной ядерного спинового момента $I=3/2$ иона $^{159}\text{Tb}^{3+}$ наблюдался в частотном диапазоне 74-200 ГГц. Вид спектра ЭПР измеренный на частоте 92.4 ГГц представлен на рис. 5а. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов показана на рис. 5б. Угловые зависимости спектров ЭПР были измерены при вращении кристалла в плоскостях ab и bc . В плоскости ac сигналы ЭПР не наблюдались. Угловые зависимости спектров указывали на присутствие магнитно-неэквивалентных центров. В случае расщепления между двумя синглетными уровнями энергии некрамерсового иона эффективный спин-гамильтониан квазидублета ($S=1/2$, $I=3/2$) имеет вид

$$H = \Delta S_z + g\mu_B S_z B_{0z} + A S_z I_z, \quad (1)$$

где Δ – расщепление в нулевом поле (РНП), μ_B - магнетон Бора. Последний член соответствует магнитному сверхтонкому взаимодействию (СТВ), а B_{0z} – компонента внешнего магнитного поля вдоль локальной z -оси. В соответствии с измеренными угловыми зависимостями углы между проекцией магнитного момента иона Tb^{3+} на плоскости bc и ab составляют около 20° . Была определена константа СТВ основного мультиплета: $A_J = (g_J/g)A = 565$ МГц, которая близка константе СТВ свободного иона ($A_J = 535$ МГц) и дает однозначное подтверждение, что наблюдаемый спектр принадлежит центру тербия. Сравнивая расчетные резонансные частоты

$$\nu_m = \frac{[(g\mu_B B_{0z} + Am)^2 + \Delta^2]^{1/2}}{h} \quad (2)$$

с измеренными частотно-полевыми зависимостями (рис. 5б), мы получили величины $g=16.2$ и $\Delta=48$ ГГц. Величина g -фактора, оцененная из экспериментальных данных близка к максимально возможной величине для

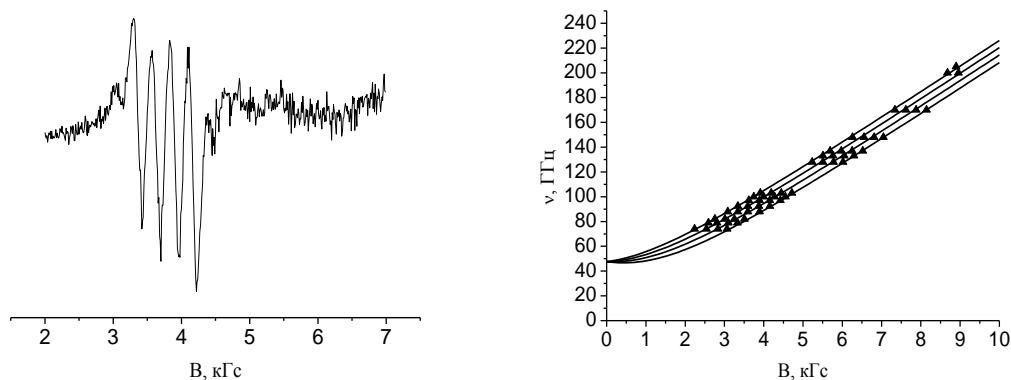


Рисунок 5 – (а) Спектр ЭПР $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}^{3+}$ на частоте 92.4 ГГц. Магнитное поле отклонено на 20° от оси b в плоскости ab , $B_0 \parallel B_1$. (б) частотно-полевая зависимость спектров ЭПР в той же ориентации.

мультиплета 7F_6 ($g_{\text{max}}=18$). Поэтому можно сделать вывод, что волновая функция двух низколежащих подуровней состоит главным образом из собственных векторов $|J=6, J_z=\pm 6\rangle$ углового момента. Для двухуровневой системы с одноосным магнитным моментом (только $g_z \neq 0$). При записи сигнала ЭПР на фиксированной частоте резонансное магнитное поле в любой плоскости вращения будет пропорционально $1/\cos\alpha$, где α – угол между магнитным полем и проекцией магнитного момента на плоскости.

В работах по оптической спектроскопии предполагается, что редкоземельный ион замещает свинец в октаэдрической позиции. Если предположить, что ион тербия действительно входит в позицию Pb2, то необходимо рассмотреть механизм компенсации заряда. В данном случае зарядовая компенсация может быть осуществлена с помощью ближайшей калиевой вакансии. Нахождение иона Tb^{3+} в позиции Pb2 с калиевой вакансией на расстоянии 0.435 нм рассматривалось нами как наиболее вероятная модель. Образование такого центра сопровождается смещением примесного иона Tb^{3+} к калиевой вакансии, а также смещением ближайших ионов Cl. Поскольку, ожидается, что величины смещений будут большими (до 0.025 нм, что следует из разницы между ионными радиусами ионов Tb^{3+} и Pb^{2+}), то расчеты по теории КП могут быть выполнены только приближенно. Используя очень грубую модель деформаций решетки, мы рассмотрели смещение иона Tb^{3+} к вакансии на 0.013 нм

и радиальные смещения ионов Cl^- на 0.015 нм. Параметры кристаллического поля Гамильтониана (в декартовой системе координат с $x||a$, $y||b$ и z -оси ортогональной к плоскости ab) для иона Tb^{3+} в позиции P62 (0.2547a, 0.4359b, -0.0063c)

$$H_{CF} = \sum_{p=2,4,6} \sum_{k=-p}^p B_p^k O_p^k \quad (3)$$

были рассчитаны в рамках модели обменных зарядов. Был получен набор параметров КП. Энергия КП, полученная численной диагонализацией матрицы оператора (3) в базисе основного мультиплета 7F_6 равны 0, 2.05, 59, 67, 79, 91, 108, 147, 169, 222, 230, 245 и 253 см^{-1} . Таким образом, два низколежащих подуровня иона Tb^{3+} с РНП близкой к экспериментальной величине действительно достаточно удалены от других возбужденных подуровней. Расчетные величины g -факторов вдоль кристаллографических осей $g_a = 9.584$, $g_b = 13.71$ $g_c \approx g_z = 4.76$ находятся в качественном согласии с результатами эксперимента. В частности, максимальная величина расчетного магнитного момента в плоскости ab ($8.15\mu_B$) близка к экспериментальной величине – $7.9\mu_B$. Разница может быть вызвана пренебрежением влияния эффектов ковалентности на орбитальный момент $4f$ электронов.

Схожий случай ванфлековского парамагнетика исследованного нами – кристалл $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ (0.5%). РЗ трифториды (LnF_3) обладают рядом интересных свойств и используются в твердотельных лазерах и сцинтилляторах. Применение находят и разбавленные трифториды ($\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$), в которых парамагнитный РЗ ион находится в виде примеси. РЗ трифториды кристаллизуются в двух типах структур. Легкие принадлежат гексагональной, а тяжелые (от Sm до Lu) как и YF_3 ромбической структуре (группа симметрии P_{nma}). При этом РЗ ион имеет локальную симметрию C_s , что приводит к возникновению двух магнитно - неэквивалентных позиций. Спектры высокочастотного ЭПР были обнаружены в диапазоне 197-240 ГГц. Измерив угловые и частотно полевые зависимости спектров, и используя выражение (1) где $I=1/2$, $S=1/2$, методом наименьших квадратов были получены следующие величины спектральных параметров: $g=13.17$, $\Delta=195$ ГГц (6.5 см^{-1}), $A=-367$ МГц. Магнитные моменты,

соответствующие квазидублету (двум нижним синглетам) лежат в плоскости ac и отклонены на $\sim 23^\circ$ от c -оси. Угловая зависимость наблюдаемых спектров ЭПР хорошо описывается функцией $1/\cos\alpha$. Наблюдаемые значения g -фактора и постоянной сверхтонкой структуры (СТС) близки к значениям для свободного иона. Это свидетельствует о принадлежности спектров ЭПР иону Tm^{3+} .

Парамагнетизмом ванфлековского типа обладает также изученный нами кубический кристалл $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$. Каждый ион Y^{3+} в этом соединении окружен восемью ионами фтора, которые образуют квадратную антипризму с точечной симметрией C_{4v} . В процессе допирования трехвалентный РЗ ион замещает иттрий, при этом образуются три магнитно неэквивалентных центра ориентированных вдоль осей 4 порядка. Кристалл находит самые разнообразные применения, среди которых активные среды для лазеров, излучатели белого света, системы квантового каттинга, используемые для повышения эффективности солнечных элементов и т.д.

Особенностью штарковской структуры гольмия в этом образце является то, что в пределах основного мультиплета 5I_8 основной и первый возбужденный уровни являются синглетами с симметриями Γ_1 и Γ_2 соответственно. Энергетический интервал между синглетами составляет 5.8 см^{-1} , а следующий возбужденный уровень – дублет (Γ_5) удален уже на расстояние 19.4 см^{-1} .

Нашему исследованию предшествовала работа по оптической спектроскопии, в которой была обнаружена неэквидистантность СТС, а также антибольцмановское распределение интенсивности сверхтонких компонент при наблюдении переходов $\Gamma_5(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5I_7)$, $\Gamma_5(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_1(^5I_7)$ и $\Gamma_5(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5I_6)$. Поскольку особенности возникали при резонансных переходах с дублета $\Gamma_5(^5I_8)$, было интересно изучить его методом ЭПР. На рис. 6 представлен вид спектров ЭПР для разных типов резонансных переходов и их частотно-полевые зависимости. Используя экспериментальные данные, мы измерили величины энергетических интервалов между синглетами и дублетом. Были получены следующие значения: $E(\Gamma_5) - E(\Gamma_1) = 582 \pm 1 \text{ ГГц}$ ($19.4 \pm 0,03 \text{ см}^{-1}$) и $E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2) = 409.7 \pm 1 \text{ ГГц}$ ($13.66 \pm 0,03 \text{ см}^{-1}$), что находится в хорошем согласии с оптическими измерениями.

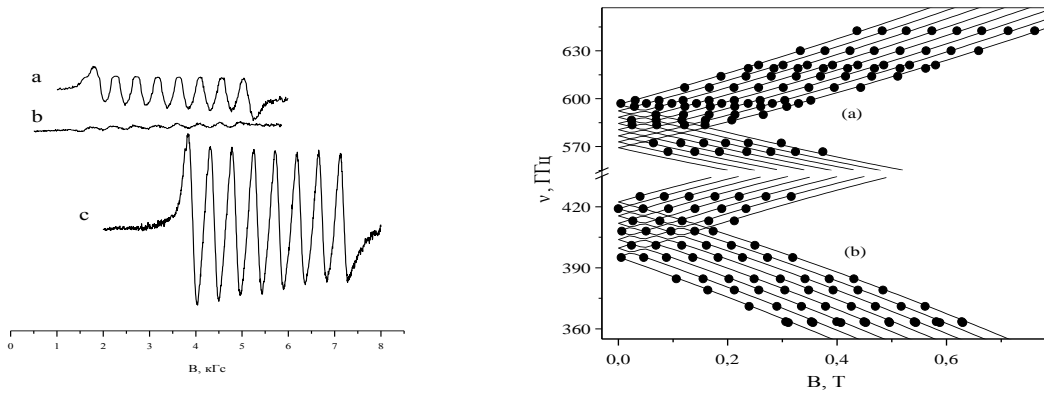


Рисунок 6 – (слева) Сверхтонкая структура спектров ЭПР $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}(1\%)$, а – частота 614 ГГц, переход $\Gamma_1(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_5(^5I_8)$, б – частота 379 ГГц, переход $\Gamma_2(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_5(^5I_8)$, в – частота 189.5 ГГц, переход $\Gamma_1(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5I_8)$; (справа) Резонансные частоты (а) $\Gamma_1(^5I_8)$ синглет $\leftrightarrow \Gamma_5(^5I_8)$ дублет и (б) $\Gamma_2(^5I_8)$ синглет $\leftrightarrow \Gamma_5(^5I_8)$ дублет переходов в спектрах ЭПР монокристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$.

Ориентация $B \parallel \langle 100 \rangle$. Линии – теория, точки – эксперимент.

Были также измерены величины g -факторов ($g_{\parallel} = 12 \pm 0.5$, $g_{\perp} = 0$) дублета $\Gamma_5(^5I_8)$. Однако на сверхтонкой структуре спектров ЭПР отсутствовали аномалии наблюдавшиеся в оптических спектрах. Это позволило сделать вывод, что особенности оптических спектров связаны с возбужденными уровнями мультиплетов 5I_7 и 5I_6 .

При анализе результатов измерений был рассмотрен гамильтониан иона $^{165}\text{Ho}^{3+}$ в поле кристаллической симметрии C_{4v} кристалла KY_3F_{10} в пространстве 8008 электронно-ядерных состояний электронной конфигурации $4f^{10}$:

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_{HF} + H_Q + H_Z + H_{ZI}. \quad (4)$$

Первый член в уравнении (4) – гамильтониан свободного иона, второй – гамильтониан КП (H_{CF}), определенный в декартовых координатах (z -ось параллельно оси симметрии C_4) с помощью пятью параметров B_q^p . Следующие члены в уравнении (4) соответствуют магнитному СТВ (H_{HF}), электрическому квадрупольному СТВ (H_Q), электронной (H_Z) и ядерной (H_{ZI}) зеемановской энергии соответственно.

Расчеты показали, что причина особенностей оптических спектров вызвана близким расположением возбужденных синглетов Γ_1 и Γ_2 мультиплетов 5I_7 и 5I_6 . Сверхтонкое расщепление синглетов – величина второго порядка и, как правило,

значительно меньше расщепления дублетов. Однако, в случае близко расположенных синглетов связанных сверхтонким взаимодействием расчетные величины Δ_{HFS} синглетов сравнимы со сверхтонким расщеплением дублетов. Таким образом, в оптических спектрах проявляется неэквидистантность сверхтонкой структуры. Кроме того взаимодействие синглетов изменяет вид волновых функций, что повлияло на вероятности резонансных переходов и привело к антибольцмановскому распределению интенсивности в оптических спектрах.

Значительное место в Главе 3 посвящено изучению тетрагональных кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 с примесями Er^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} . Эти соединения изучаются с 60-х годов прошлого века и достаточно хорошо исследованы. Применение высокочастотной ЭПР-спектроскопии уточнило имеющиеся спектральные параметры, а расчеты по теории КП позволили удовлетворительно описать наблюдаемые частотно-полевые зависимости. Для концентраций ионов Ho^{3+} 1% и выше были изучены парные центры Ho^{3+} и построены симулированные спектры ЭПР в приближении, что существенно только диполь-дипольное взаимодействие, а обменным взаимодействием можно пренебречь.

Для этих кристаллов нами впервые наблюдалась изотопическая структура линий ЭПР ионов Er^{3+} и Ho^{3+} , вызванная изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке. На рис. 7 показана сверхтонкая структура ионов Ho^{3+} в кристаллах разного изотопического состава при наблюдении резонансных переходов с основного дублета на первый возбужденный синглет. При низких температурах дефект массы возмущает структуру кристаллической решетки из-за ангармонических взаимодействий между ионами решетки. В частности, четыре иона фтора F^- , первое окружение примесного ${}^6\text{Li}$ изотопа в регулярной решетке ${}^7\text{LiYF}_4$ сдвигаются от равновесного положения. Расчет смещений дает величины $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ нм. Относительные интегральные интенсивности компонент изотопической структуры качественно согласуются с биномиальным законом при заполнении ближайших к РЗ иону позиций ионов лития изотопами ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$.

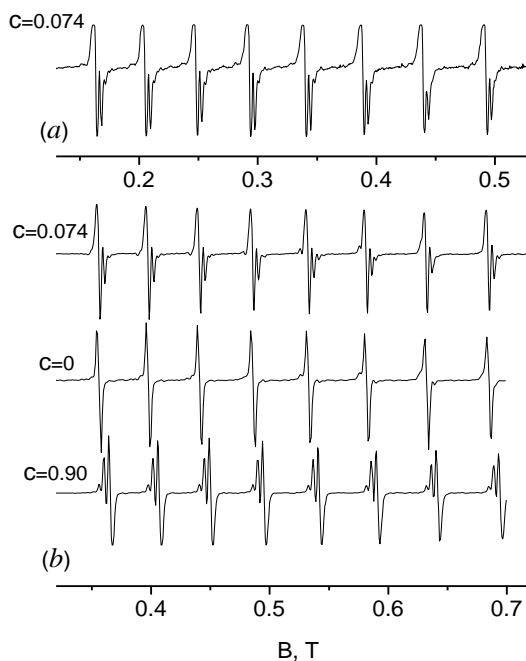


Рисунок 7 – Изотопическая структура сверхтонких компонент линий ЭПР примесных ионов Ho^{3+} (0.1%) в кристаллах ${}^7\text{Li}_{1-c}{}^6\text{Li}_c\text{LuF}_4$. Частота 205 ГГц (a) и ${}^7\text{Li}_{1-c}{}^6\text{Li}_c\text{YF}_4$. Частота 250 ГГц (b).

Структурным аналогом LiYF_4 является кристалл шеелита CaWO_4 , который также был изучен нами. Полученные данные позволили уточнить известные величины для аксиального центра гольмия. Кроме того, впервые были обнаружены четыре низкосимметричных центра гольмия (R1-R4), природа которых, связана с локальными компенсаторами заряда. На рис. 8а показаны

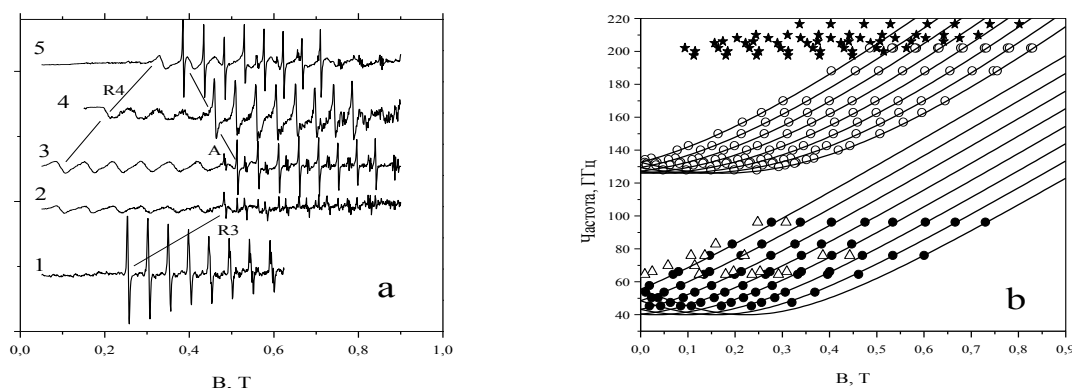


Рисунок 8 – (a) Сигналы ЭПР ионов Ho^{3+} в CaWO_4 в магнитном поле $\mathbf{B}||c$. Частота генератора равна (1) 162.8 ГГц, (2) 202 ГГц, $\mathbf{B}||\mathbf{V}_1$; (3) 202 ГГц, (4) 208 ГГц, (5) 216.5 ГГц, $\mathbf{B} \perp \mathbf{V}_1$. А-тетрагональный центр, R3, R4 – центры низкой симметрии. Прямые линии соединяют низкополевые компоненты спектра для каждого вида центра.

(b) Зависимость частоты резонансных переходов синглет-синглет в центрах низкой симметрии от магнитного поля. Ориентация $\mathbf{B} || c$. Черные круги – R1, треугольники – R2, светлые круги – R3, звездочки – R4. Сплошные линии – результат моделирования спектров.

примеры спектров ЭПР аксиального и низкосимметричных центров. Используя уравнение (2), были построены теоретические кривые и получены спектральные параметры низкосимметричных центров. В качестве примера, на рис. 8b представлены вычисленные зависимости для центров R1($\Delta=40$ ГГц, $g=12.3$, $A=11$ ГГц) и R3($\Delta=126$ ГГц, $g=17.1$, $A=11.8$ ГГц).

Завершает главу 3 рассмотрение парных центров неодима в кристалле CsCdBr₃. При внедрении в решетку этого соединения РЗ иона он замещает двухвалентный кадмий, причем имеется тенденция образовывать парные центры. Преимущественным образом образуются симметричные димеры со структурой Ln³⁺– вакансия Cd²⁺– Ln³⁺. Также возможны несимметричные димеры. Основной мультиплет иона Nd³⁺ (4f³) ⁴I_{9/2} в КП C_{3v} симметрии расщепляется на пять дублетов. Поперечный g-фактор основного дублета равен нулю, поэтому наблюдение ЭПР на стандартном спектрометре невозможно. Однако резонансные переходы на первый возбужденный дублет могут быть индуцированы переменным магнитным полем.

Спектры ЭПР в кристаллах с содержанием неодима (0.2% и 0.5% мол) регистрировались в диапазоне 205-250 ГГц. При расчете спектров было учтено диполь-дипольное и обменное взаимодействия. Величина расщепления в нулевом магнитном поле между основным и первым возбужденным дублетами (7.7 см⁻¹) и g-фактора этих дублетов ($g_{\parallel}=3.3$ и $g_{\perp}=0$ для основного состояния Γ_{56} ; $g_{\parallel}=1.6$ и $g_{\perp}=2.5$ для возбужденного состояния Γ_4) коррелируют с экспериментом.

Отдельное внимание было уделено измерениям расщеплений в нулевом поле, которые несут информацию о межионных взаимодействиях. Измеренная разница между максимальными и минимальными резонансными частотами в нулевом магнитном поле составила 2.4 ГГц, эта величина может быть получена из расчета, если константа изотропного обмена (A) равна $A=0.00233$ см⁻¹. Это значение приводит к расщеплению 1.65 ГГц между двумя вырожденными синглетами и дублетом в основном состоянии димера, которое больше расщепления (0.8 ГГц) вызванного только лишь диполь-дипольным

взаимодействием. Таким образом, обменное взаимодействие между ионами неодима носит ферромагнитный характер.

В четвертой главе рассмотрены РЗ кластеры во флюоритах. В щелочноземельные фториды легко входят трехвалентные РЗ ионы и иттрий. При большей концентрации активатора образуются кластеры из ионов Ln^{3+} и F^- . Трифториды лантанидов и иттрия обладают гигантской (до 40 мол.%) растворимостью в щелочноземельных фторидах и других соединениях со структурой флюорита. Известно более 20 моделей кластеров. Модели кластеров позволяют объяснить особенности ионной проводимости, диэлектрических потерь и т.д. в активированных флюоритах. Наиболее надежная структурная информация получена для гексамерных кластеров. Рентгенографически было показано, что в специальных условиях синтеза нестехиометрические твердые растворы на основе флюорита обнаруживают сверхструктурное упорядочение кристаллической решетки. Основным структурным элементом сверхструктур является кластер типа M_6F_{37} (где M - катион), который фактически идентичен структурной единице Ca_6F_{32} решетки флюорита как по объему, так и по внешним очертаниям, и поэтому легко внедряется в решетку флюорита. Этот кластер содержит внутри себя кубооктаэдр F_{12} из двенадцати анионов F^- , внутри которого находится еще один нецентральный ион фтора. Кубооктаэдр F_{12+1} окружен шестью квадратными антипризмами.

Прямую информацию о строении примесных центров в кристаллах дает метод ЭПР. Традиционными методами ЭПР наблюдать РЗ ионы в кластерах ранее не удавалось, хотя методом оптического детектирования (ОД), при регистрации циркулярного дихроизма оптических спектров поглощения РЗ ионов, возникающего в магнитном поле удалось наблюдать спектры ОД ЭПР РЗ ионов в кластерах. Нами впервые получены спектры ЭПР ионов Tm^{3+} в кластерах на высокочастотном ЭПР-спектрометре. Детально исследовались кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Y}(1\%)$, $\text{Tm}(0.05\%)$ и $\text{CaF}_2:\text{Y}(5\%),\text{Tm}(0.1\%)$. Спектры ЭПР имели низкую интенсивность и не наблюдались в кристаллах с концентрацией LnF_3 более 5 мол.%. Также были обнаружены сигналы ЭПР РЗ кластеров в кристаллах SrF_2 и

BaF_2 . Частотно-полевая зависимость (рис. 9) для ориентации $B \parallel \langle 001 \rangle$ была измерена для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Y}(1\%),\text{Tm}(0.05\%)$ и $\text{SrF}_2:\text{Lu}(3\%),\text{Tm}(0.1\%)$.

Расчет полученных результатов производился с учетом предположения, что основной некрамерсовый дублет иона Tm^{3+} удален от других возбужденных штатковских уровней. Спин-гамильтониан основного дублета ($S=1/2$, $I=1/2$) записывается в виде уравнения (1). Для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.01}\text{Tm}_{0.0005}$ были получены следующие параметры $A=244\pm 2$ Гс, $g_{\parallel}=13.62\pm 0.03$ и $\Delta=0.2\pm 0.07$ cm^{-1} .

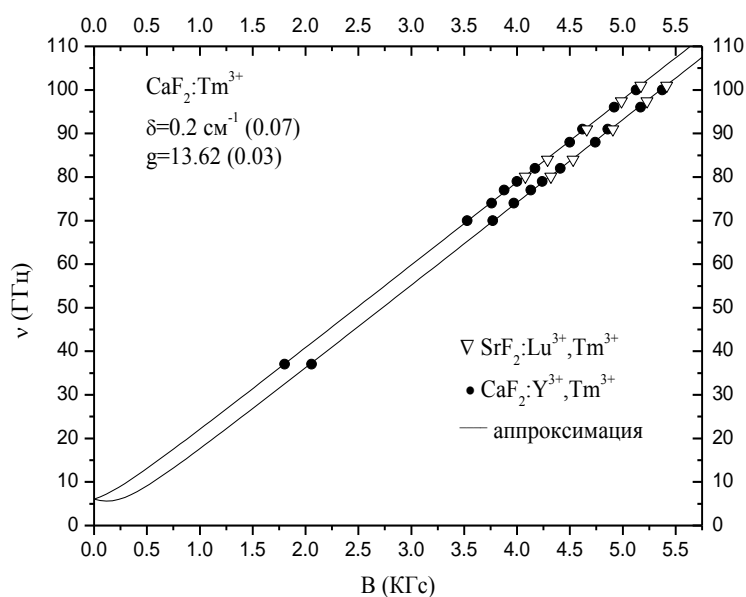


Рисунок 9 – Зависимость резонансной частоты дублета Tm^{3+} в кластерах $\text{CaF}_2:\text{Y}$ (1 мол.%), Tm (0.05 мол.%) и $\text{SrF}_2:\text{Lu}$ (3 мол.%), Tm (0.1 мол.%) от внешнего магнитного поля.

Теоретическое рассмотрение модели гексамерного кластера, включало расчет КП и определение спектроскопических параметров основного состояния. Смещение ионов в низкосимметричные позиции приводит к образованию дипольных моментов, поэтому на первом этапе расчета КП на РЗ ионе является определение координат и дипольных моментов ионов в области кристалла, которая окружает кластер. Расчет структуры кластера был проведен в рамках оболочечной модели, используя приближение парных потенциалов. Центром дефектной области полагалось междоузельное положение, занятое ионом фтора. Из минимума энергии кристалла находились равновесные положения ионных островов и оболочек ионов дефектной области. Во всех рассмотренных кристаллах

(CaF₂, BaF₂ и SrF₂) релаксация приводила к образованию устойчивой конфигурации из кластера R₆F₃₇ и ионов окружения. На втором этапе расчета рассматривалось ближайшее окружение РЗ иона в гетерокластере. При образовании кластера восемь ионов фтора, составляющие куб окружающий ион Ca, Ba или Sr, преобразуются в квадратную антипризму с симметрией C_{4v}. Расчет кристаллического поля производился в рамках модели обменных зарядов. По результатам расчета получено согласие с экспериментом. Рассчитанный g-фактор иона Tm³⁺ резко анизотропен: g_{||} имеет значение, близкое к максимально возможному, а g_⊥=0. Для правильной сжатой антипризмы основной терм ³H₆ расщепляется на дублеты ±M и один синглет M=0. Основной дублет |± 6> отделен энергетическим зазором 381.7 см⁻¹ от следующего дублета, поэтому критерий применимости спин-гамильтониана хорошо выполняется. Недиagonальные параметры КП осуществляют примесь волновых функций с другими проекциями магнитного момента. Для иона Tm³⁺ ненулевые величины B₄⁴, B₆⁴ приводят к расщеплению дублета |± 6>. Основным уровнем становится синглет с волновой функцией ψ₁=0.701(|-6> + |6>) + 0.072(|-2> + |2>), а возбужденный синглет имеющий волновую функцию ψ₂=0.701(|-6> + |6>) - 0.072(|-2> + |2>) отстоит от него на Δ=0.9 см⁻¹. Между этими синглетами возможны магнитные дипольные переходы, которые и были зарегистрированы методом ЭПР. Расчетные значения g-факторов равны: g_{||} = 13.8 и g_⊥=0.

Таким образом, возможность наблюдения спектров ЭПР связана с образованием кластеров и особенностью кристаллического поля на РЗ ионе. В простых кубических и тетрагональных центрах иона Tm³⁺ основным уровнем является синглет с далеко отстоящим от него возбужденным состоянием, поэтому спектр ЭПР простых центров во флюорите не наблюдается.

Пятая глава посвящена исследованию антипересечений электронно-ядерных подуровней в кристаллах LiYF₄:Ho³⁺ и CaWO₄:Ho³⁺. В последние годы отмечен повышенный интерес к антипересечениям в связи с изучением молекулярных магнитов, которые демонстрируют скачки на петле гистерезиса из-за квантового туннелирования между спиновыми состояниями. Оказалось, что

изучение этих проблем могут проводиться также на кристаллах с РЗ примесями. Скачки на петле гистерезиса при низких температурах были обнаружены в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. Для построения теоретической модели динамики намагниченности в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ необходим полный набор спектроскопических параметров, включающий подробную диаграмму уровней энергии, величины энергетических зазоров, значения g-факторов и констант СТС. С этой целью нами были предприняты исследования кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ в области антипересечения электронно-ядерных подуровней основных дублетов.

Энергии сверхтонких подуровней основного дублета тетрагональных центров можно представить в виде $E_m^\pm = \pm(g_{\parallel}\mu_B B + Am)/2$. Учет СТВ между дублетом и синглетом во втором порядке теории возмущений приводит к антипересечениям электронно-ядерных подуровней. Максимальные зазоры появляются между подуровнями с $\Delta m = m - m' = 2$. Эти зазоры могут быть оценены с помощью выражения

$$\varepsilon_m^{(+2)} = 2 \left| \sum_k \frac{\langle 1, m/AJ_+ I_- / 2 / \Gamma_2^k, m+1 \rangle \langle \Gamma_2^k, m+1/AJ_+ I_- / 2 / 2, m+2 \rangle}{E(\Gamma_2^k) - E(\Gamma_{34})} \right| \quad (5)$$

Поскольку в нашем спектрометре можно перестраивать частоту с шагом не хуже 50 МГц, то наблюдая резонансные переходы между основным дублетом и первым возбужденным синглетом, можно измерить энергетические щели экспериментально. На рис. 10 представлены спектры ЭПР в кристалле $^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) в области антипересечения $\Delta m = 2$. Из рисунка видно, что низкополевая сверхтонкая компонента практически исчезает на частоте 210.55 ГГц. В двух других точках антипересечения линии ЭПР имеют сложную форму. Для симуляции формы линии ЭПР рассмотрено два механизма уширения: гауссово распределение частот резонансных переходов (в частности, из-за случайных деформаций кристаллического поля) и лоренцево распределение локальных магнитных полей. Частотный интервал, на котором интенсивность сигнала первого антипересечения ($I_z = -3/2, 1/2$) быстро уменьшается, равен 300 ± 50 МГц и сравним с вычисленным зазором 342 МГц.

Детальное изучение спектров ЭПР в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) позволило нам обнаружить дополнительные энергетические зазоры порядка 220 ± 50 МГц в области $\Delta m=0$ (рис. 11). Механизм образования этих щелей совершенно иной, чем в случае $\Delta m=2$. Зазоры в области пересечения уровней $\Delta m=0$ вызваны случайными деформациями $H_{cf}(\Gamma_2)$ кристаллического поля симметрии Γ_2 .

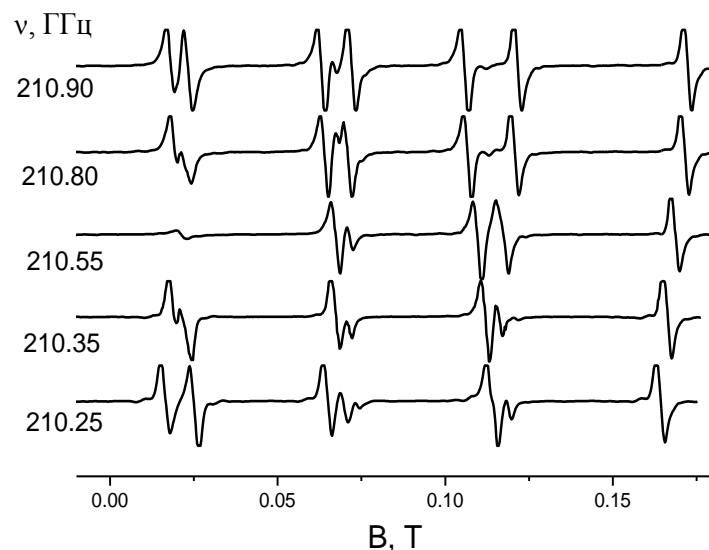


Рисунок 10 – Спектры ЭПР в ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в области антипересечения $\Delta m=2$. (B||c).

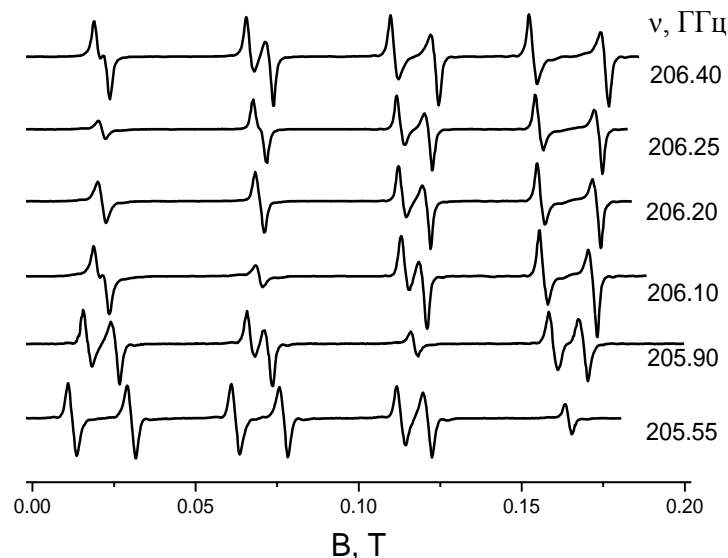


Рисунок 11 – Спектры ЭПР в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в области антипересечения $\Delta m=0$. B||c.

Измеренные величины энергетических зазоров определяют дисперсию случайных деформаций кристаллического поля. Детальное сравнение

интегрированных сигналов ЭПР с расчетными формами линий поглощения на частотах близких к антипересечениям $\Delta m=0$ дает возможность определить эффективные параметры кристаллического поля $B_2^2 = \mu 0.4525$, $B_2^{-2} = \pm 0.4752 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть использованы в описании дополнительных зазоров.

Как уже отмечалось кристалл шеелита (CaWO_4) изоструктурен кристаллу LiYF_4 . Детальные измерения формы сигналов ЭПР, соответствующих переходам дублет Γ_{34}^1 – синглет Γ_2^1 в тетрагональных центрах, с малым шагом изменения частоты генератора 0.05 ГГц были выполнены в области трех антипересечений с $\Delta m=2$ и четырех антипересечений с $\Delta m=0$. В отличие от спектров кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, в которых интенсивность линий ЭПР в области антипересечений с $\Delta m=2$ уменьшалась, в $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ интенсивность линий в этих областях возрастает, что свидетельствует о том, что величина щели меньше чем ширина линии. Обычно увеличение интенсивности имеет место при наложении линий. В области антипересечений с $\Delta m=0$ наблюдалось уменьшение интенсивности сигналов ЭПР, хотя количественно эффект меньше, чем в спектре кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%). Рассчитанный энергетический зазор 0.232 ГГц между сверхтонкими подуровнями основного дублета с ядерными проекциями $m=-3/2$ и $m'=1/2$ в ~ 1.5 раза меньше, чем соответствующая щель в $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. Причина этого в величине энергетического интервала между дублетом и синглетом иона гольмия в CaWO_4 (9.1 см^{-1}) и LiYF_4 (6.8 см^{-1}). Поскольку в $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.5%) величина щели меньше, чем ширина линии ($\Delta\nu=0.39$ ГГц) резонансного перехода между подуровнями основного дублета и первого возбужденного синглета, интенсивность линии ЭПР возрастает в области антипересечения $\Delta m=2$. В образце $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.05 ат.%) щель 0.36 ГГц в области $\Delta m=0$ сравнима с шириной линии. Тем не менее, интенсивности линий ЭПР в $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ существенно уменьшаются в области антипересечений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модернизирован высокочастотный ЭПР-спектрометр, частотный диапазон которого на сегодняшний день составляет 37-850 ГГц вместо имевшегося 65-535 ГГц. Разработана конструкция для наблюдения спектров ЭПР при оптическом возбуждении и подтверждена ее работоспособность.
2. Впервые обнаружены центры двухвалентного хрома тетрагональной и ромбической симметрии в полупроводниковых кристаллах $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$, $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, и $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Получен набор спектральных параметров, позволяющий теоретически описать наблюдаемые экспериментальные результаты. Показано, что получаемые зависимости для тетрагональных центров практически идентичны зависимостям ян-теллеровского центра Cr^{2+} в кубическом кристалле ZnSe .
3. В диэлектрических кристаллах LiScGeO_4 , CaF_2 , CdF_2 с примесью ионов хрома и в кристалле форстерита (Mg_2SiO_4) с примесью железа идентифицированы кристаллографические позиции и валентные состояния парамагнитных ионов. Определены энергии спиновых подуровней и параметры эффективного спинового гамильтониана. Для кристаллов синтетического и природного форстеритов измерено соотношение концентраций ионов Fe^{2+} в позициях M1 и M2.
4. Исследован ряд кристаллов с ванфлековским парамагнетизмом представляющих интерес для практических приложений.
 - 4.1. В кристалле $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}^{3+}$ впервые идентифицирован центр изолированного иона тербия в искаженном октаэдре, определена ориентация главных магнитных осей магнитно-неэквивалентных центров относительно кристаллографических осей, определены параметры кристаллического поля.
 - 4.2. В кристалле $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ измерен энергетический интервал между основным и первым возбужденным синглетом иона тулия, определены параметры эффективного спин-гамильтониана.

- 4.3. В кристалле $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ определен энергетический интервал от основного синглета до возбужденного дублета и измерен его g-фактор. Высокочастотные спектры ЭПР использованы при объяснении особенностей оптических спектров.
5. В кристалле $CaWO_4:Ho^{3+}$ впервые обнаружены четыре низкосимметричных центра иона Ho^{3+} . Получены данные об энергиях возбужденных состояний тетрагональных центров в кристаллах $LiYF_4:Er^{3+}$, $LiYF_4:Dy^{3+}$, $LiYF_4:Ho^{3+}$, $LiLuF_4:Ho^{3+}$ и симметричного димера в кристалле $CsCdBr_3:Nd^{3+}$. На основе расчета кристаллического поля получен набор параметров, позволивший теоретически объяснить совокупность экспериментальных результатов.
6. В кристаллах $LiYF_4:Er^{3+}$, $LiYF_4:Ho^{3+}$ и $LiLuF_4:Ho^{3+}$ обнаружена структура линий, обязанная изотопическому беспорядку в литиевой подрешетке.
7. Впервые получены спектры ЭПР от парамагнитного иона Tm^{3+} в гексамерном кластере в решетке флюорита. Определены спектральные параметры. Показано, что ближайшим окружением иона тулия является квадратная антипризма.
8. В кристаллах $LiYF_4:Ho^{3+}$ и $CaWO_4:Ho^{3+}$ впервые прямым методом измерены величины энергетических щелей в области антипересечений электронно-ядерных подуровней основного дублета. Установлено, что имеется два механизма их образования – сверхтонкое взаимодействие и случайные деформации. Сделаны теоретические расчеты, позволившие смоделировать наблюдаемые спектры.

Список основных публикаций по теме диссертации

- A1. Tarasov, V.F. Submillimetre EPR spectrometer / V. F. Tarasov, **G. S. Shakurov** // Appl. Magn. Reson. – 1991.– Vol. 2. – P. 571-576.
- A2. Тарасов, В.Ф. ЭПР ионов хрома в синтетическом форстерите в субмиллиметровом диапазоне / В.Ф. Тарасов, **Г. С. Шакуров**, А.Н. Гавриленко // ФТТ. – 1995. – Т. 37, № 2. – С. 499-504.

- A3. Аванесов, А.Г. Высокочастотный ЭПР ионов Cr^{2+} в CdGa_2S_4 / А.Г. Аванесов, В.В. Бадиков, **Г.С. Шакуров** // ФТТ. – 2003. – Т.45, № 8.– С. 1382-1385.
- A4. **Шакуров, Г.С.** Высокочастотная перестраиваемая ЭПР-спектроскопия некрамерсовых ионов в кристаллах $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ / **Г.С. Шакуров**, А.Г. Аванесов, С.А. Аванесов // ФТТ. – 2009. – Т. 51, № 11. –С. 2160-2166.
- A5. Низкоэнергетические возбужденные состояния ионов 3d-переходных металлов в селениде цинка / А.Т. Лончаков, С.М. Подгорных, ... **Г.С. Шакуров** // ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1610-1613.
- A6. Ян-Теллеровские ионы хрома в кристаллах CdF_2 и CaF_2 : изучение методом ЭПР в диапазоне частот 9.3-300 ГГц / М.М. Зарипов, В.А. Уланов, В.Ф. Тарасов, **Г.С. Шакуров** // ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 11. – С. 1958-1963.
- A7. **Shakurov, G.S.** High-Frequency Tunable EPR of Fe^{2+} in the Natural and Synthetic Forsterite / **G.S. Shakurov**, Т.А.Shcherbakova, V.A.Shustov // Appl. Magn. Reson. – 2011. – Vol. 40. – P. 135-145.
- A8. Multifrequency EPR study of Cr^{3+} ions in LiScGeO_4 / А.А. Galeev, N.M. Khasanova, ... **G.S. Shakurov** et al. // J. Phys.: Cond. Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 4465-4473.
- A9. High-frequency EPR of Tb^{3+} -doped KPb_2Cl_5 crystal / **G.S. Shakurov**, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov et al. // Appl. Magn. Reson. – 2004. –Vol. 26. – P. 579-586.
- A10. Hyperfine interaction of Ho^{3+} ions in KY_3F_{10} : Electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy studies / D.S. Pytalev, E.P. Chukalina, ... **G.S. Shakurov**, et al. // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 115124 (9 pages).
- A11. Direct Measurements of Anticrossings of the Electron-Nuclear Energy Levels in $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ with Submillimeter EPR Spectroscopy / **G.S. Shakurov**, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin et al. // Appl. Magn. Reson. –2005. – Vol. 28. – P. 251-265.
- A12. Перестраиваемая высокочастотная ЭПР-спектроскопия кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 , активированных редкоземельными ионами / **Г.С. Шакуров**, Б.З. Малкин, М.В. Ванюнин, С.Л. Кораблева // ФТТ.–2008.–Т.50, №9.–С.1559-1564.

- A13. Random strain effects in optical and EPR spectra of electron-nuclear excitations in $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ single crystal / **G.S. Shakurov**, E.P Chukalina, M.N. Popova et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.–2014.–Vol. 16.– P. 24727-24738.
- A14. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites / S.A. Kazansky, A.I.Ryskin, ... **G.S.Shakurov** // Phys. Rev. B. – 2005. –Vol. 72. – P. 014127 (11 pages).
- A15. Кристаллические поля гексамерных редкоземельных кластеров во флюоритах / А.Е. Никифоров, А.Р.Захаров, ... **Г.С. Шакуров** // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 8. – С. 1381-1385.
- A16. NMR, high-frequency EPR and magnetization studies of $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ and TmF_3 / A.V. Savinkov, **G.S. Shakurov**, S.L. Korableva et al. // J. of Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 324. – P. 012033 (4 pages).
- A17. Spectra and relaxation of electronic excitations in $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ and $\text{CsCdBr}_3:\text{Nd}^{3+}$ monocrystals / M.R Gafurov, A.I. Iskhakova, ... **G.S. Shakurov** et al. // Proceedings of SPIE. – 2002. – Vol. 4766. – P. 279-271.
- A18. V. Tarasov and **G. Shakurov**. EPR spectroscopy of impurity ions in dielectric crystals. In "Electron paramagnetic resonance: From fundamental research to pioneering applications & Zavoisky Award". AXAS Publishing Ltd., Wellington, New Zealand, 2009, pp 124-125.
- A19. Submillimeter EPR of Non-Kramers Ions / V. F Tarasov, **G. S. Shakurov**, B. Z. Malkin et al. // Modern applications of EPR/ESR: Proceedings of the 1-st Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, Hong Kong, China, 20-24 January 1997. – Hong-Kong, 1997. – P. 358-365.
- A20. **Shakurov, G. S.** High-resolution far infrared spectroscopy of the low-energy levels of Cr in synthetic forsterite / **G.S. Shakurov**, V. F. Tarasov, A. N. Gavrilenko // Tunable Solid State Lasers (TSSL'94): Proceedings of the Intern. Conf., Minsk, Belarus, 26-29 September. – Minsk,1994. – P. 19-22.