

**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

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

КАЗАНЬ – 2015

Введение	6
Глава 1. Модернизация спектрометра ЭПР субмиллиметрового диапазона, созданного в КФТИ КазНЦ РАН.	15
1.1. Блок-схема спектрометра.	15
1.2. Автоматизация спектрометра	18
1.3. Оптимизация квазиоптического тракта	20
1.4. Расширение частотного диапазона в область низких частот	24
1.5. Расширение частотного диапазона в область высоких частот	26
1.6. Измерение спектров ЭПР при оптическом облучении	27
1.7. Выводы по главе 1	32
Глава 2. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия ионов группы железа в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах	34
2.1. Примесные ионы Cr^{2+} в тиогаллате кадмия (CdGa_2S_4)	34
2.1.1. Постановка задачи	34
2.1.2. Экспериментальные результаты	37
2.1.3. Интерпретация и обсуждение	40
2.2. Примесные ионы Cr^{2+} в тиогаллате (AgGaS_2) и селеногаллате (AgGaSe_2) серебра	46
2.2.1. Постановка задачи	46
2.2.2. Экспериментальные результаты	48
2.2.3. Теоретическое описание спектров ЭПР ионов Cr^{2+}	56
2.2.4. Дополнительные центры некрамерсовых ионов	59
2.2.5. Обсуждение результатов	61
2.3. Кристалл $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$	63
2.3.1. Введение	63
2.3.2. Экспериментальные результаты	64
2.4. Примесные ионы Cr^{2+} в кристаллах CaF_2 и CdF_2	67

2.4.1. Введение	67
2.4.2. Экспериментальные результаты и их интерпретация	69
2.5. Примесные ионы Fe^{2+} в кристалле форстерита (Mg_2SiO_4)	72
2.5.1. Введение	72
2.5.2. Образцы	74
2.5.3. Экспериментальные результаты	75
2.5.4. Теоретическая интерпретация и обсуждение результатов	84
2.6. Примесные ионы Cr^{4+} в кристалле форстерита	88
2.6.1. Введение	88
2.6.2. Экспериментальные результаты	89
2.7. Высокочастотная ЭПР спектроскопия кристалла $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$	91
2.7.1. Введение	91
2.7.2. Экспериментальные спектры ЭПР иона Cr^{3+}	91
2.7.3. Теоретическая интерпретация и обсуждение спектров Cr^{3+}	93
2.7.4. Экспериментальные спектры ЭПР иона Cr^{4+}	96
2.8. Выводы по главе 2	101
Глава 3. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах	103
3.1. Примесные ионы Tb^{3+} в кристалле двойного хлорида калия свинца (KPb_2Cl_5)	103
3.1.1. Введение	103
3.1.2. Экспериментальные результаты и обсуждение	105
3.2. Высокочастотная ЭПР спектроскопия кристалла $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$	112
3.3. Примесные ионы Ho^{3+} в кристалле сложного фторида KY_3F_{10}	117
3.3.1. Введение	117
3.3.2. Экспериментальные результаты	120
3.3.3. Теоретическая интерпретация	126

3.4. Высокочастотная ЭПР спектроскопия редкоземельных ионов в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4	132
3.4.1. Введение	132
3.4.2. Экспериментальное исследование кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4:\text{Dy}^{3+}$	134
3.4.3. Экспериментальное исследование кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$	138
3.4.4. Теоретическая интерпретация и обсуждение результатов	145
3.4.5. Изотопическая структура линий ЭПР, вызванная изотопическим беспорядком в литиевых подрешетках	148
3.4.6. Парные центры Ho^{3+}	153
3.5. Примесные ионы Ho^{3+} в кристалле шеелита CaWO_4	157
3.5.1. Введение	157
3.5.2. Экспериментальные результаты	160
3.5.3. Моделирование спектров	167
3.6. Парные центры неодима в кристалле CsCdBr_3	174
3.6.1. Введение	174
3.6.2. Экспериментальные результаты и теоретическая интерпретация	175
3.7. Выводы по главе 3	181
Глава 4. Редкоземельные кластеры во флюоритах	185
4.1. Введение	185
4.2. Гексамерные кластеры	186
4.3. Спектры ЭПР редкоземельных кластеров	189
4.4. Расчет спектров ЭПР	194
4.5. Теоретическое рассмотрение модели кристаллического поля гексамерного кластера	195
4.6. Выводы по главе 4	199

Глава 5. Исследование антипересечений электронно-ядерных уровней в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$	200
5.1. Введение	200
5.2. Антипересечения, вызванные сверхтонким взаимодействием в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$	204
5.3. Антипересечения вызванные случайными деформациями в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$	209
5.4. Антипересечения в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$	213
5.5. Выводы по главе 5	218
Заключение	220
Список сокращений	224
Список литературы	225
Список публикаций по теме диссертации	245

Введение

Актуальность темы. Повышение рабочей частоты спектрометров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет, прежде всего, увеличить их разрешающую способность. В связи с этим в литературе постоянно появляются работы, посвященные созданию новых приборов с разными конструктивными особенностями. Наибольшее распространение на сегодняшний день получили коммерчески доступные спектрометры W-диапазона (94 ГГц) фирмы Брукер. Использование более высоких частот сопряжено с определенными трудностями, связанными как с ограниченным набором микроволновых генераторов, так и с дороговизной получения больших магнитных полей. Поэтому такие приборы единичны и создаются главным образом в исследовательских лабораториях. 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 (РМП). Здесь речь идет о величинах РМП от единиц до нескольких десятков обратных сантиметров. Для регистрации спектров ЭПР в данном случае важно иметь широкополосный источник микроволнового излучения. Перестраивая его частоту можно найти условия наблюдения ЭПР в небольших магнитных полях, создаваемых обычным электромагнитом. Известно, что системы энергетических уровней с большими значениями РМП 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 Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} . Это в основном некрамерсовы ионы, которые часто вообще не дают сигналов на стандартных спектрометрах ЭПР. Кроме того, их изучение возможно лишь при низких температурах, поскольку по сравнению с ионами с нечетным количеством электронов, время спин-

решеточной релаксации некрамерсовых ионов существенно короче. При этом изучение подобных систем является весьма актуальной задачей для лазерной физики, квантовой информатики, проблем молекулярного магнетизма и т.д.

В последние годы, например, были созданы лазеры на форстерите с хромом ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$), литий-скандиевом германате с хромом ($\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$), на полупроводниковых кристаллах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ со структурой сфалерита ($\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$), где примесь лазерного иона имеет большие значения РНП. Важным направлением физики твердотельных лазеров является создание генераторов в области среднего ИК-диапазона. Для этой цели синтезируются соединения с узким фононным спектром, чтобы уменьшить потери на безызлучательную релаксацию. Среди кристаллов такого типа можно отметить KPb_2Cl_5 и RbPb_2Cl_5 с примесью ионов редких земель. Однако для них информация о спектроскопических свойствах примеси в литературе практически полностью отсутствует. Новые приложения делают актуальными также исследования известных кристаллов. Так кристаллы семейства шеелитов, допированные редкоземельными ионами, сегодня используются в качестве рамановских преобразователей лазерного излучения, сложные фториды KY_3F_{10} перспективны для квантового каттинга и лазерного охлаждения, а кристаллы CsCdBr_3 , применяются в качестве ап-конверсионных преобразователей лазерного излучения. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия позволяет получить важные сведения об этих соединениях.

Одним из интересных направлений, обсуждаемых в литературе является антипересечение уровней в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. В этом соединении процессы квантового туннелирования на электронно-ядерных подуровнях иона гольмия в магнитном поле сходны с процессами в молекулярных магнитах, имеющих большое практическое значение для квантовых вычислений и хранения информации. Детальную информацию об области антипересечения, можно получить, если использовать возможность плавной перестройки частоты ЭПР-спектрометра.

Необходимо отметить, что помимо прикладного значения, ряд соединений с парамагнитными примесями представляет и чисто научный интерес. Так на сегодняшний день множество работ посвящено исследованию редкоземельных кластеров во флюоритах. Для построения моделей кластеров, которые объясняли бы совокупность экспериментальных данных, особое значение имеет метод парамагнитного резонанса, поскольку ЭПР дает информацию о ближайшем окружении примеси. Исследования лазерного кристалла форстерита позволяет перейти от синтетического к природным образцам, поскольку форстерит, минерал семейства оливинов, широко распространен на Земле и за ее пределами. Он является одним из основных компонентов межзвездной пыли и его следы находят в кометах и астероидах. 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.

Субмиллиметровый ЭПР-спектрометр, созданный нами в Казанском физико-техническом институте, работает уже более 20 лет. Недавно проведена его модернизация, позволившая увеличить частотный диапазон, что расширило класс исследуемых кристаллов, имеющих парамагнитные центры с большими значениями РНП. Настоящая диссертационная работа посвящена изучению таких соединений.

Целью работы явилось установление природы примесных центров в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах и особенностей их проявления в высокочастотном ЭПР-диапазоне. Были изучены соединения, перспективные для квантовой электроники, квантовой информатики и нелинейной оптики, в том числе оксиды ($LiScGeO_4$, Mg_2SiO_4 , $CaWO_4$), фториды ($LiYF_4$, $LiLuF_4$, YF_3 , CaF_2 , SrF_2 , CdF_2), тиогаллаты и селеногаллаты ($CdGa_2S_4$, $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$), кристаллы $ZnSe$, KPb_2Cl_5 и $CsCdBr_3$.

Задачи, которые решались методом высокочастотной ЭПР-спектроскопии включали в себя определение валентности активаторов лазерных и нелинейных кристаллов, нахождение типов занимаемых позиций, их симметрии, оценку вхождения неконтролируемых примесей и их влияние на оптические свойства материалов. Для кристаллов, где изучались антипересечения электронно-ядерных подуровней, методами перестройки частоты с малым шагом (до 50 МГц) определялись величины энергетических зазоров и вероятности переходов в области расталкивания уровней, механизмы взаимодействий. Все выполненные измерения сопровождаются теоретической обработкой результатов, в результате которой были получены наборы спектральных параметров. Для достижения главной цели также проводились работы, связанные с модернизацией программной составляющей спектрометра и постоянным усовершенствованием аппаратной части.

Научная **новизна** работы состоит в следующем:

1. В высокочастотном спектрометре ЭПР, созданном при участии автора, проведена модернизация, связанная с расширением частотного диапазона, который в настоящее время составляет 37-850 ГГц вместо имевшегося ранее 65-535 ГГц. Проведена оптимизация квазиоптического тракта излучения. Разработана конструкция для измерений высокочастотных спектров ЭПР при оптическом возбуждении.
2. Впервые наблюдались резонансные переходы между спиновыми подуровнями двухвалентного хрома в полупроводниковых кристаллах $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$, $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Установлено, что в $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ примесный центр находится в позиции с тетрагональной симметрией, а в $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ есть тетрагональные и ромбические центры. Измерены расщепления между спиновыми подуровнями в нулевом магнитном поле. Определены параметры спин-гамильтониана для всех типов центров. Во всех перечисленных кристаллах обнаружены

дополнительные парамагнитные центры интенсивного поглощения с большой величиной РНП, которые не связаны с ионами хрома.

3. В кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdF}_2:\text{Cr}$ впервые измерены расщепления между спиновыми подуровнями двухвалентного хрома в нулевом магнитном поле. Исправлены и уточнены имеющиеся в литературе данные спектральных параметров.
4. В кристалле синтетического и природного форстеритов (Mg_2SiO_4) с примесью железа впервые обнаружены центры Fe^{2+} в позиции M2, а в позиции M1 обнаружен резонансный переход на второй возбужденный уровень изученного ранее иона Fe^{2+} . Измерены все величины РНП. По соотношению интегральных интенсивностей линий ЭПР железа в природном форстерите в центрах M1 и M2 определено соотношение соответствующих концентраций, которое оказалось $\sim 1:3$.
5. В кристалле синтетического форстерита впервые наблюдался резонансный переход с основного синглета на второй возбужденный синглет иона Cr^{4+} .
6. В лазерном кристалле LiScGeO_4 впервые обнаружены центры Cr^{3+} и Cr^{4+} . Установлено, что ионы трехвалентного хрома занимают октаэдрическую позицию с локальной симметрией C_s . Определены параметры спин-гамильтониана иона Cr^{3+} . Сделан вывод о вхождении иона Cr^{4+} в кислородный тетраэдр вместо иона Ge^{4+} . Измерены величины РНП.
7. Впервые наблюдались резонансные переходы между синглетными уровнями энергии иона Tb^{3+} в кристалле KPb_2Cl_5 . На основе расчета кристаллического поля установлено, что ион тербия замещает ион свинца в позиции искаженного октаэдра, а компенсатором заряда служит калиевая вакансия. Впервые обнаружены резонансные переходы, принадлежащие предположительно парным центрам тербия.
8. В кристалле $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ впервые обнаружены резонансные переходы с основного дублета на первый и второй возбужденный синглеты, а в

кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ резонансные переходы на второй возбужденный синглет. В кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ впервые обнаружены резонансные переходы с основных дублетов на первые возбужденные дублеты. Измерены все величины расщеплений в нулевом поле. В кристалле LiYF_4 с примесями Ho^{3+} и Er^{3+} и LiLuF_4 с примесью Ho^{3+} обнаружена изотопическая структура спектров ЭПР, вызванная беспорядком в литиевой подрешетке. Используя полученные экспериментальные данные, уточнены известные параметры кристаллического поля.

9. В кристалле $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ впервые обнаружен резонансный переход с основного синглета на первый возбужденный синглет. Измерен энергетический зазор между синглетами. Определены параметры спин-гамильтониана.
10. В кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ впервые обнаружены резонансные переходы с основного и первого возбужденного синглета на возбужденный дублет. На основе экспериментальных данных уточнены параметры кристаллического поля и объяснены особенности оптических спектров поглощения.
11. В кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ впервые обнаружены резонансные переходы с основного дублета на первый и второй возбужденные синглеты тетрагонального центра гольмия. Уточнены параметры кристаллического поля. Впервые обнаружены синглет-синглетные переходы у четырех различных низкосимметричных центров гольмия. Определены параметры спин-гамильтониана низкосимметричных центров.
12. В кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Nd}^{3+}$ впервые обнаружены резонансные переходы между основным и возбужденным уровнями парного центра. Установлено, что он представляет собой симметричный димер. Определены параметры кристаллического поля димера.

13. В кристаллах твердых растворов $(AF_2)_{1-x-y}(TmF_3)_x(LnF_3)_y$, где A – Ca, 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+}). Определены параметры спин-гамильтониана. Установлено, что ближайшим окружением редкоземельного иона является квадратная антипризма. Сделан расчет параметров кристаллического поля.
14. В кристаллах $LiYF_4:Ho^{3+}$ и $CaWO_4:Ho^{3+}$ впервые 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. Для антипересечений, вызванных случайными деформациями, определены параметры B_2^2 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 Совещании 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 MP-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 в случае примесей группы железа. Для редкоземельных примесей расчеты кристаллического поля выполнены проф. Б.З. Малкиным (КФУ). Расчеты гексамерных кластеров сделаны проф. Никифоровым А.Е. с сотрудниками (УрФУ). Измерения на ЭПР спектрометрах X- и Q-диапазонов выполнены к.ф.-м.н. Галеевым А.А. (КФУ), к.ф.-м.н. И.И. Фазлижановым (КФТИ КазНЦ РАН) и проф. В.А. Улановым (КГЭУ).

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 литературы. Общий объем составляет 253 страницы, включая 107 рисунков и 8 таблиц. Список цитированной литературы содержит 182 наименования.

Глава 1. Модернизация спектрометра ЭПР субмиллиметрового диапазона, созданного в КФТИ КазНЦ РАН [А1]

Перестраиваемая высокочастотная ЭПР-спектроскопия впервые появилась на основе отечественных генераторов ЛОВ (лампы обратной волны). Созданный в 60-годах в ФИАНе первый субмиллиметровый спектрометр ЭПР имел оригинальные конструкционные решения и позволил очертить круг задач, которые могли быть решены с помощью техники высоких частот [1]. В частности, первые работы были связаны с изучением активированных кристаллов, имеющих большие расщепления электронных уровней в нулевом магнитном поле [2, 3]. Дальнейшим развитием метода стал субмиллиметровый ЭПР-спектрометр, созданный нами в Казанском физико-техническом институте. Направление работы, связанное со спектроскопическими исследованиями кристаллов с большим РНП, явилось основным и для нас. Впоследствии оказалось, что спектрометр может быть использован и для изучения вопросов спиновой динамики (гл. 5). Хотя в общих чертах конструкция спектрометра и основные методики измерений подробно изложены в докторской диссертации В.Ф.Тарасова [4], в настоящее время возможности аппаратуры существенно расширены. Кроме того, ряд вопросов ранее нигде не публиковался, поэтому рассмотрим, вкратце работу спектрометра и более подробно некоторые из его составных частей.

1.1. Блок-схема спектрометра

Блок-схема спектрометра, в одной из ее первоначальных версий представлена на рис. 1.1. Спектрометр создан на основе отечественных генераторов миллиметрового и субмиллиметрового излучения, ламп обратной волны (ЛОВ) [5]. В спектрометре использована квазиоптическая схема распространения микроволнового излучения в свободном пространстве.

Генератор ЛОВ устанавливается в зазоре электромагнита, расположенного на оптическом столе вместе с другими оптическими элементами. Металлические зеркала и тефлоновые линзы обеспечивают фокусировку излучения на образце, находящемся в гелиевом криостате. Гелиевый криостат вместе с азотным криостатом помещены в зазор электромагнита с максимальной индукцией 9.5 кГс. После образца излучение попадает на детектор (кристалл n-InSb) с помощью собирающего конуса. Сетчатые поляризаторы обеспечивают необходимую поляризацию падающей мощности, а низкочастотный модулятор используется для юстировки спектрометра. Методика измерений спектров ЭПР основана на регистрации производной сигналов поглощения на частоте магнитной модуляции (15 кГц). Катушки магнитной модуляции помещены в азотный криостат, что позволяет эффективно их охлаждать и приблизить к исследуемому образцу. В спектрометре имеется возможность проводить температурные измерения в небольшом интервале (4.2 - 12 К) за счет постепенного отогревания образца после понижения уровня гелия. Верхняя температурная граница связана с тем, что детектор работает лишь при гелиевой температуре. Комплекс источников питания и приемно-измерительной аппаратуры работает под управлением компьютера. Важной особенностью спектрометра является возможность измерять сигналы ЭПР в нулевом магнитном поле. Для этого часть обмоток электромагнита, которые имеют несколько секций, включаются навстречу основным обмоткам и через основные обмотки производится развертка магнитного поля. Это обстоятельство позволяет осуществлять развертку магнитного поля через ноль и измерять величины расщеплений в нулевом магнитном поле.

В последнее время в литературе, посвященной магнитному резонансу, более часто используют термин «высокочастотный ЭПР» («high-frequency EPR» в англоязычной литературе) вместо термина «субмиллиметровый ЭПР». Появляются также термины «терагерцовый ЭПР» и «субтерагерцовый ЭПР».

Мы используем термин «высокочастотный», как наиболее соответствующий измерениям, выполненным в данной работе.

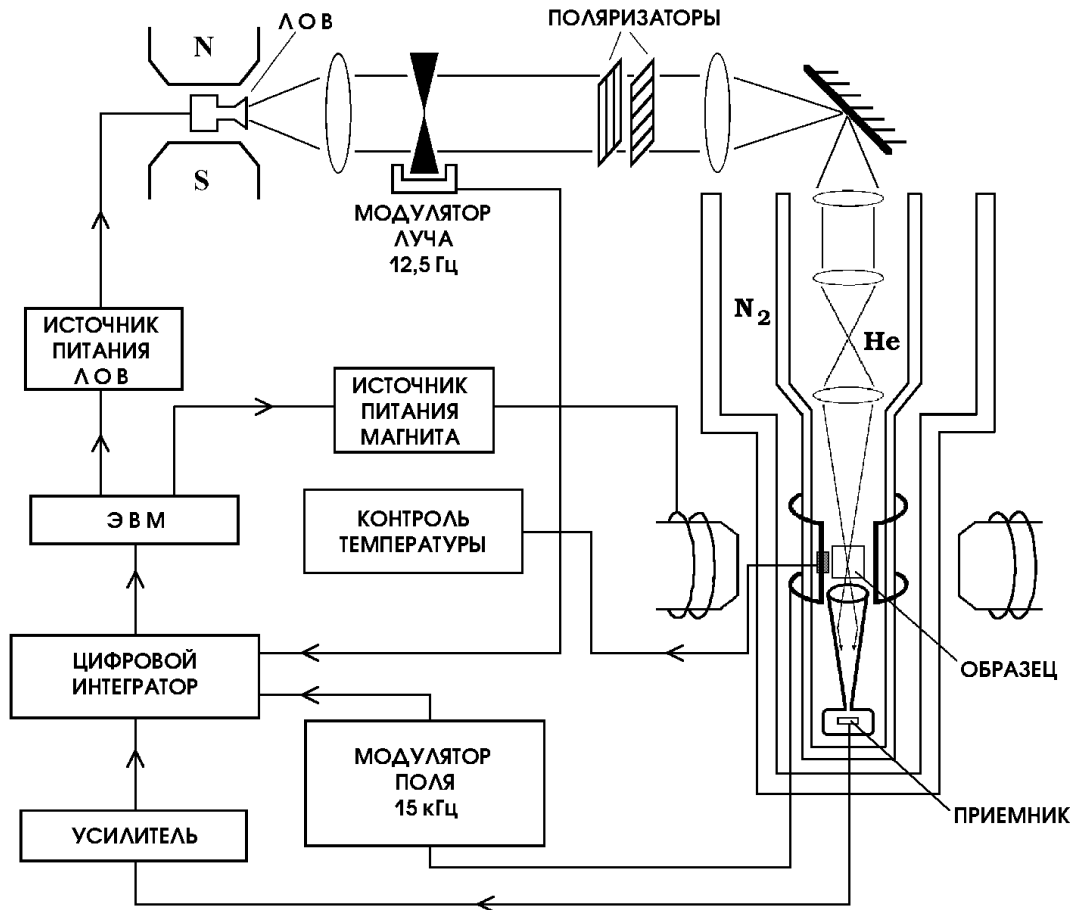


Рисунок 1.1 – Блок схема высокочастотного ЭПР-спектрометра.

1.2. Автоматизация спектрометра

Хотя блок-схема спектрометра практически не изменилась с момента получения на нем первых спектров ЭПР, он многократно подвергался модернизации. В частности, в процессе эксплуатации были сконструированы и изготовлены различные интерфейсы для связи спектрометра с разными типами компьютеров (ЭВМ ДЗ-28, Электроника-60, IBM PC AT, Pentium 4). Последней аппаратной реализацией устройств сопряжения явилось использование микропроцессорного комплекта КР 580. Создаваемое программное обеспечение базировалось на разных алгоритмических языках. В разные годы спектрометр обслуживали специализированные программы на машинном коде, Ассемблере, Фокале, Турбо-Паскале. В настоящее время на спектрометре используется система программирования Delfi. При этом, хотя основные программные модули, связывающие компьютер с приборами спектрометра созданы нами, на конечном этапе привлекались профессиональные программисты (программа на Delfi создана Ф.Ф. Губайдуллиным). В качестве примера ниже приведен фрагмент программы на Паскале, которая показания АЦП Ф7077/1, входящего в состав цифрового интегратора, заносит в компьютер.

```
function VoltmetrFast;           //Считать с данные с Ф7077/1
var a:integer;
    ar,br:byte;
    pa,pb,pc:byte;
begin
pc:=0; //Опрос готовности
    repeat
        pc:=PortRdMain(device[1].portC);
        pc:=pc and $80;
```

```

pc:=pc shr 7;
until (pc=0);
Repeat
pc:=PortRdMain(device[1].portC);
pc:=pc and $80;
pc:=pc shr 7;
Until (pc=1);
pa:=PortRdMain(device[1].portA);
pc:=PortRdMain(device[1].portc);
ar:=pc and $30;
br:=pc and $40;
a:=pa+ar*16;
if br=64 then VoltmetrFast:=-a else VoltmetrFast:=a;
end;

```

АЦП подключен к компьютеру через микросхему KP580 BB55, которая имеет двунаправленные порты для параллельного обмена. В данной микросхеме порт А используется для передачи младшего байта данных из АЦП в компьютер, в порт С передаются два старших бита данных, бит полярности и сигнал «конец преобразования» АЦП. Работа микросхемы регулируется занесенным в нее управляющим словом в процессе инициализации, которая происходит при запуске программы. После объявления переменных, программа проверяет готовность АЦП (наличие активного сигнала на разряде конец преобразования). Компьютер считывает содержание порта С (portC). Команда `pc:=PortRdMain(device[1].portC)` присваивает переменной «pc» содержание этого порта. Далее выделяется бит ответственный за сигнал готовности АЦП и после того как АЦП преобразовал напряжение в код и установил активный сигнал на соответствующем контакте производится его считывание. Затем программа формирует значение результата измерения из

двух байтовых посылок в порты А и С, поскольку АЦП имеет 10 разрядов плюс разряд полярности. На последнем этапе программы (переменная br) учитывается знак входного сигнала.

Аналогичным образом к компьютеру подключены два вольтметра (Щ300), три цифро-аналоговых преобразователя (два Ф4810/1 и Ф4241). Выбор того или иного устройства и его работа на ввод или на вывод обеспечивается программно. Адрес устройства аппаратно дешифрируется, что позволяет выбрать нужную микросхему из параллельного канала, а соответствующее управляющее слово позволяет выбрать режим взаимодействия компьютера и измерительного прибора. Вольтметры используются при измерениях с помощью амплитудной модуляции 12.5 и 23 Гц. Разрядность приборов Ф4810/1, один из которых управляет блоком питания электромагнита, а второй блоком питания лампы обратной волны, путем модернизации доведена до 16 бит, т.е. свыше 64000 градаций. Это позволило существенно улучшить точность установки частоты и магнитного поля, которые сегодня составляют около 10 МГц и 1 Гс соответственно. Необходимо отметить, что на точность установки накладывают ограничения нелинейный характер зависимости частоты и магнитного поля от управляющего напряжения. Программные модули для этих приборов, созданные нами, позволяют учитывать нелинейности и конфигурировать программу в зависимости от типов задач.

1.3. Оптимизация квазиоптического тракта

Использование в спектрометре квазиоптической схемы стимулировало наши исследования по оптимизации тракта. Теория гауссовых пучков, которой подчиняется распространение субмиллиметровых волн генераторов ЛОВ, в настоящее время хорошо развита (см., например, [6]). На рис. 1.2 представлен профиль пучка для основной моды излучения, где интенсивность микроволнового поля изменяется по гауссовому закону в направлении

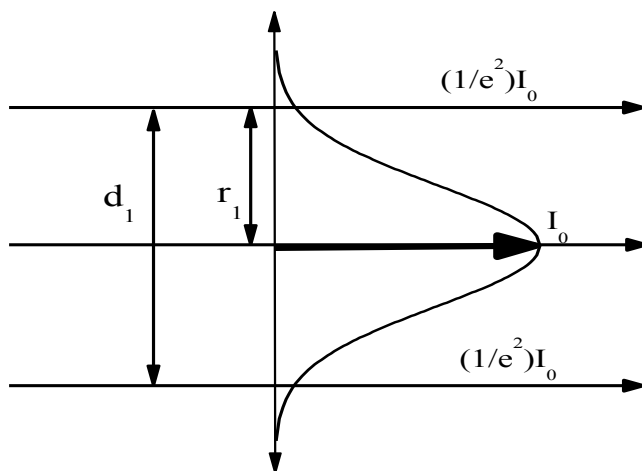


Рисунок 1.2 - Профиль гауссова пучка

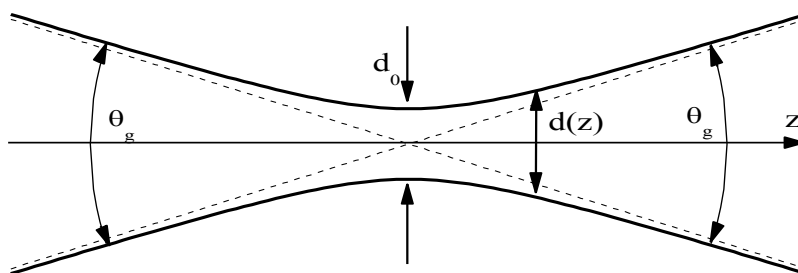


Рисунок 1.3 - Основные параметры гауссова луча

перпендикулярном распространению. Наиболее существенным для практики соотношением является зависимость расходимости пучка от длины волны (λ) и диаметра перетяжки излучения (d_0) в области плоского волнового фронта (рис. 1.3).

$$d_0 = \frac{4\lambda}{\pi \theta_g} \quad (1.1)$$

Здесь угол расходимости (θ_g) выражен в радианах. Из формулы ясно, что для уменьшения расходимости луча нужно увеличивать размер перетяжки. В этой связи необходимо отметить, что для всех типов генераторов были подобраны оптимальные схемы с разными наборами линз. Были проведены специальные измерения для изучения распределения микроволновой мощности в продольном и поперечном сечениях относительно оптического луча. В качестве точечного детектора использовался пироэлектрический приемник ПМ-4, у которого входное кремниевое окно заменялось на фторопластовое с диафрагмой диаметром 4 мм. Приемник, прикреплялся к тонкой штанге, которая в свою очередь была связана с системой микрометрических винтов, что обеспечивало перемещение приемника вдоль и поперек направления распространения излучения. С помощью этих измерений были установлены характеристики, связанные с диаграммами направленности излучателей, измерены их расходимости и сделано сравнение разных линзовых систем. В частности, на рис. 1.4 представлено распределение микроволновой мощности в относительных единицах на выходе ЛОВ ОВ-64 (частота 80 ГГц) в горизонтальной плоскости при удалении от волноводного фланца. Хотя часто предполагается, что выходное отверстие волновода можно считать точечным источником со сферическим распределением интенсивности излучения, картина на рисунке свидетельствует о наличии нескольких лепестков в диаграмме направленности. При этом, конечно, эти измерения носят скорее качественный характер, поскольку сам измерительный зонд вносит искажение в распределение микроволновой мощности. Однако, как правило, кроме основной моды излучения в тракте присутствуют и высшие моды. Основной способ селекции мод – увеличение расстояния между излучателем и образцом, поскольку высшие моды имеют большую расходимость. Для коррекции

волнового фронта в этом случае использовались длиннофокусные линзы. В то же время при работе с высокочастотными генераторами (более 700 ГГц), где выходная мощность невелика, бывает необходимо использовать всю микроволновую энергию даже в ущерб искажения плоского волнового фронта формируемого линзовой системой. Для этих целей расстояние между ЛОВ и образцом уменьшалось и использовались более короткофокусные линзы.

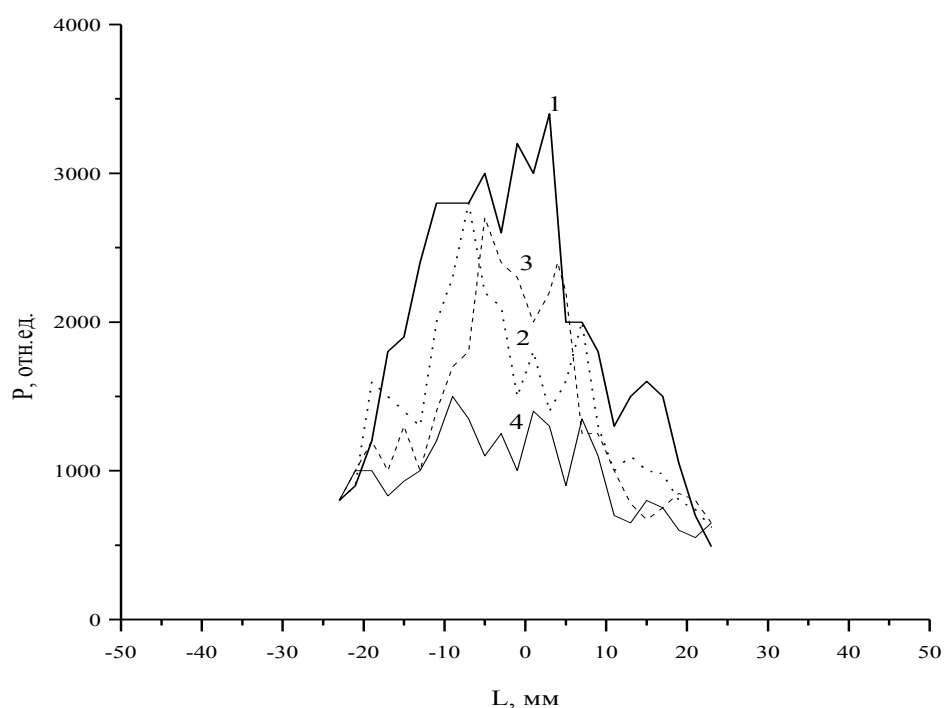


Рисунок 1.4 – Зависимость сигнала на приемнике ПМ-4 от расстояния до центра волновода в горизонтальной плоскости перпендикулярно оптической оси. Частота 80 ГГц. Цифры 1- 4 означают удаление приемника от волновода вдоль оптической оси на 1, 5, 10 и 15 мм соответственно.

В целом измерения углов расходимости и величин перетяжек согласовались с теорией гауссовых пучков. Например, для частоты 300 ГГц измеренные углы расходимости, при использовании тефлоновых линз с радиусами кривизны около 80 мм лежали в пределах 3-4 градусов. Измеренная величина перетяжки при расходимости 3° дала значение 24 мм, тогда как

теоретическое значение по формуле (1.1) дает 16 мм. Рассогласование может быть объяснено за счет широкого окна приемника, а также неидеальной поверхности линзы. Необходимо отметить, что уменьшения потерь микроволновой мощности за счет расходимости можно добиться, если увеличивать количество линз, но при этом начинают расти френелевские потери на отражение от поверхностей. Оптимальные конфигурации квазиоптического тракта в каждом частотном диапазоне подбирались экспериментально.

1.4. Расширение частотного диапазона в область низких частот

Первоначально спектрометр имел частотный диапазон 65-535 ГГц, что главным образом определялось типом имеющихся генераторов ЛОВ. Проведенная модернизация позволила расширить интервал от 37 до 850 ГГц. Частоты 37 -78 ГГц перекрываются стандартными генераторами Г4-141 и Г4-142, в основе которых также генераторы ЛОВ. Однако при снижении частоты нам пришлось менять конструкцию гелиевого криостата, поскольку квазиоптическая схема, использующая тефлоновые линзы внутри криостата, оказалась неэффективной. Увеличение расходимости пучка приводило к резкому падению мощности, падающей на образец, и соответственно уменьшалась чувствительность прибора. Поэтому для работы с генераторами Г4-141 и Г4-142 линзы внутри криостата заменялись на трубу из тонкостенной нержавеющей стали диаметром 20 мм. Труба монтировалась внутри оправок линз и заканчивалась собирающим конусом, который концентрировал излучение на образце. Причем, разработанные муфты и кольца с резьбовыми соединениями позволяли перестраивать криостат с линзового на трубчатый и обратно в течение нескольких минут. Расширение возможностей до Q-диапазона, позволило устранить существовавший «провал» между нашим спектрометром и стандартными спектрометрами ЭПР. Необходимо отметить,

что при работе с генераторами Г4-141 и Г4-142 программа компьютера позволяла производить только развертку магнитного поля и запись спектров. Частота генератора устанавливалась каждый раз вручную, кроме того отсутствовала возможность работы с частотной разверткой. Однако эти ограничения не являлись существенными для проводимых исследований. На рис. 1.5 в качестве примера работы спектрометра на низких частотах представлен спектр ЭПР в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ в ориентации $\text{B}||\langle 100 \rangle$. Наблюдаемая сверхтонкая структура из четырех линий, характерная для ионов тербия, позволяет проводить уверенную идентификацию. Ранее этот кристалл исследовался на частотах 31-39 ГГц и было обнаружено два тетрагональных центра иона тербия [7]. Полученные на нашем спектрометре результаты находятся в согласии с литературными данными.

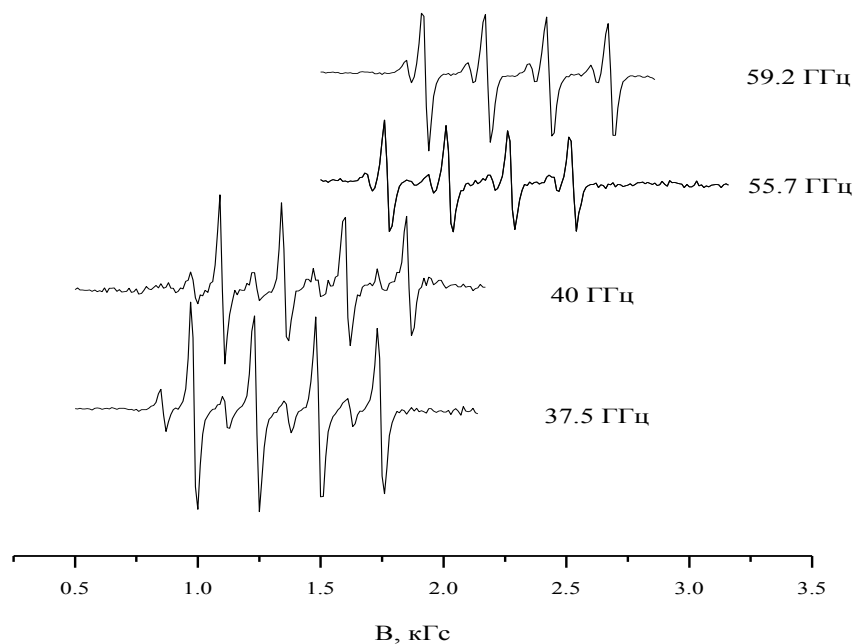


Рисунок 1.5 – Спектры ЭПР ионов тербия в кристалле SrF_2 . Ориентация $\text{B}||\langle 100 \rangle$.

1.5. Расширение частотного диапазона в область высоких частот

Квазиоптическая схема позволила легко поднять верхнюю границу спектрометра. Для расширения частотного диапазона спектрометр был дополнен генераторным блоком диэлектрического СКАН-спектрометра производства ИОФ РАН (г. Москва). Это блок представлял собой постоянный магнит, в зазор которого устанавливались высокочастотные ЛОВ. ЛОВ имели свой блок питания, управляемый от компьютера. Магнит располагался на том же оптическом столе, что и электромагнит ЛОВ нашего спектрометра (рис.1). В процессе работы с помощью программы управления СКАН-спектрометра устанавливалась частота ЛОВ, а измерения спектров ЭПР осуществлялись с помощью программы созданной нами. Хотя при увеличении частоты мощности генераторов ЛОВ уменьшаются, нам удавалось уверенно регистрировать сигналы ЭПР примерно до 850 ГГц. Мы имели возможность использовать и более высокочастотные ЛОВ, т.к. диэлектрический СКАН-спектрометр имел верхнюю границу 1158 ГГц. Однако в терагерцовом диапазоне сигнал на детекторе был слишком слаб, чтобы использовать аппаратуру для исследований. По литературным данным чувствительность приемников типа n -InSb практически постоянна в миллиметровом диапазоне, но начиная с длины волны 1 мм, она уменьшается быстрее, чем λ^2 , и на длине волны 0.4 мм падает на порядок. На длине волны 0.2 мм она уменьшается на два порядка [8]. Тем не менее, нам удалось зарегистрировать сигнал ЭПР в терагерцовом диапазоне. На рис. 1.6 представлен вид спектра иона Er^{3+} в кристалле LiLuF_4 на частоте 1040 ГГц, обремененный резонансному переходу с основного дублета на второй возбужденный дублет в произвольной ориентации. Как видно, отношение сигнал/шум невелико и регистрация оказалась возможной лишь потому, что энергетический интервал между штарковскими уровнями был заранее известен из оптических данных, т.е. целенаправленно проводился поиск сигнала в нужном диапазоне частот.

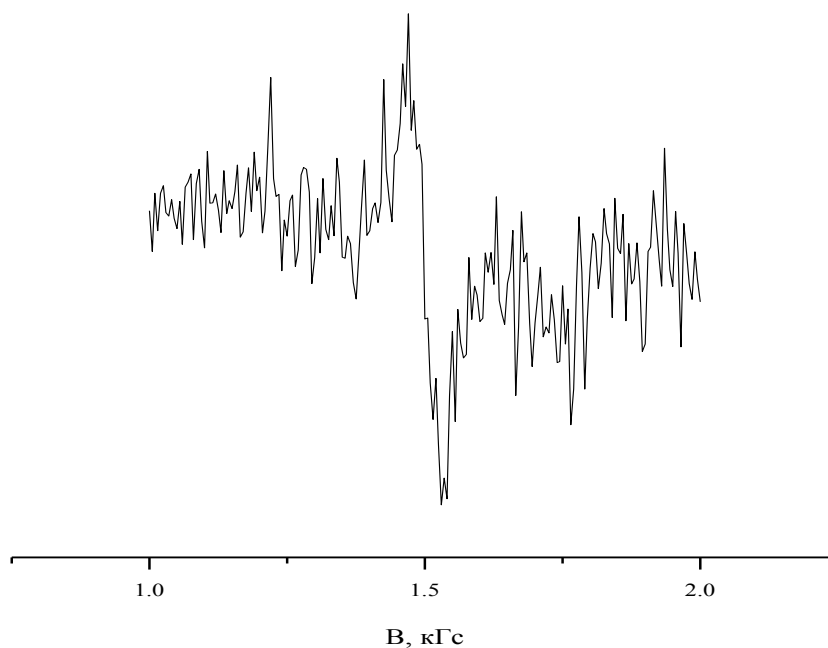


Рисунок 1.6 – Спектр ЭПР иона Er^{3+} в кристалле LiLuF_4 . Произвольная ориентация. Частота 1040 ГГц.

Для того чтобы в дальнейшем использовать спектрометр в терагерцовом диапазоне для исследовательских целей необходима модернизация детекторного блока с целью повышения чувствительности. Возможным решением проблемы могло бы стать использование охлаждаемого германиевого болометра.

1.6. Измерения спектров ЭПР при оптическом облучении

Для стандартных спектрометров ЭПР возможность облучать образцы оптическими излучателями во время измерений является неотъемлемой частью аппаратуры, для чего в конструкции резонаторов предусмотрены специальные отверстия. В нашем случае из-за отсутствия резонатора такая задача выглядит

несложной, но в первоначальной конструкции спектрометра она была невыполнима. В гелиевом пальце криостата необходимо было разместить детекторную секцию, детали квазиоптического тракта и гониометрического устройства, поэтому его размер был достаточно большим (внутренний диаметр – 30 мм, внешний диаметр – 40 мм). В зазоре электромагнита (55 мм) охлаждающую азотную рубашку пришлось изготавливать из пенопласта. Эти особенности конструкции не позволяли производить облучение через криостаты. Даже при установке оптических окон в пенопластовый криостат работу затрудняло бы сильное кипение азота. Однако бурное развитие в последние годы волоконной оптики позволило использовать ее достижения для модернизации спектрометра. В настоящее время имеется возможность измерять спектры ЭПР при оптическом возбуждении, используя конструкцию на основе световода. На рис. 1.7 схематично представлен элемент конструкции гелиевого криостата, позволяющий облучать образец.

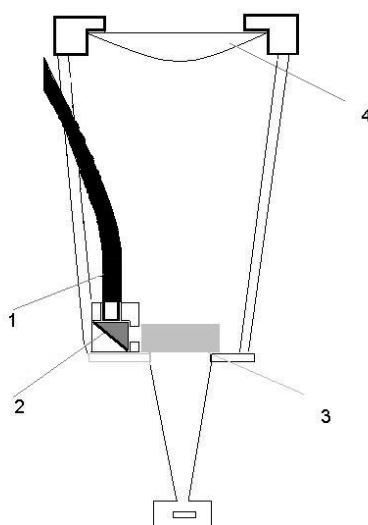


Рисунок 1.7 – Элементы конструкции криостата, позволяющие проводить измерения спектров ЭПР при оптическом возбуждении. 1–световод, 2– поворотная призма, 3– образец, тefлоновая линза.

Световод заводится в гелиевый криостат через герметический ввод на капке, проходит рядом с квазиоптическим линзовым трактом и заканчивается

поворотной призмой, направляющей излучение на образец. Необходимо отметить, что измерения с оптическим возбуждением были продиктованы практическими задачами, связанными со спектроскопией оптически активного висмута. Волоконные световоды на основе кварцевого стекла, легированного висмутом, являются перспективными материалами для волоконно-оптических линий связи [9]. Несмотря на успешное применение висмута в качестве активатора, до сих пор нет полной ясности о механизме лазерной генерации. Более того, неизвестна валентность оптически активного висмута. Поскольку предполагается, что висмут является парамагнитным, то наблюдение спектров ЭПР могло бы пролить свет, на эту проблему. Однако до настоящего времени достоверных сообщений о таких спектрах нет. Ядро висмута имеет ядерный спин $I=9/2$, и идентификация спектров ЭПР при наличии сигнала не представляется сложной задачей. В литературе известны случаи наблюдения спектров ЭПР атомарного висмута (конфигурация $6s^26p^3$) в кристалле KCl после воздействия рентгеновским облучением [10], а также ионов Bi^{4+} в кристалле силленита ($Bi_{12}SiO_{20}$) после облучения аргоновым лазером (457 нм). [11]. В силлените реализуется случай Брейта-Раби (рис. 1.8), то есть имеется один неспаренный s-электрон. Наблюдение спектров ЭПР в силлените было возможно на стандартном ЭПР спектрометре W-диапазона в больших магнитных полях. В качестве проверки работоспособности модифицированного спектрометра мы провели измерения на кристалле силленита при возбуждении полупроводниковым лазером ($\lambda=405$ нм, $P=200$ мВт). На рис. 1.9 представлена эволюция спектров ЭПР в зависимости от времени экспозиции. В отличие от работы [11] сигналы ЭПР регистрировались нами в слабом поле вблизи нулевого расщепления. На рис. 1.10 представлена зависимость величины резонансных переходов от магнитного поля, измеренная после облучения. Полученные данные хорошо согласовались с результатами работы [11].

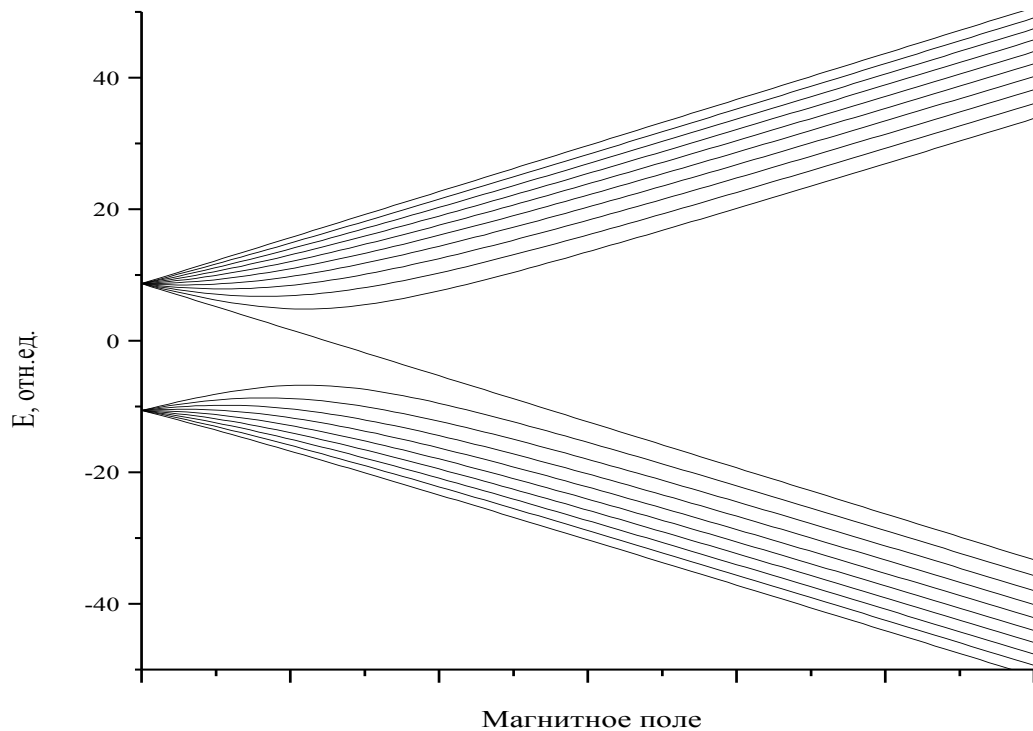


Рисунок 1.8 – Диаграмма Брейта-Раби для $S=1/2$, $I=9/2$.

К сожалению сигналов парамагнитного висмута в стекле не удалось обнаружить, хотя для возбуждения кроме синего лазера был использован и полупроводниковый лазер ИК-диапазона ($\lambda=1300$ нм, $P=50$ мВт). Выбор длины волны второго лазера был связан с тем, что оптически активный висмут имел максимальную люминесценции на длине волны 1400 нм при таком возбуждении. Попытка обнаружить сигнал высокочастотного ЭПР парамагнитного висмута после возбуждения подразумевала либо конфигурацию $6s^1$, т.е. диаграмму Брейта – Раби, либо целочисленное значение его спина ($S=1$ для Bi^{2+}). Причина неудачи, возможно, связана с другим валентным состоянием оптически активного висмута.

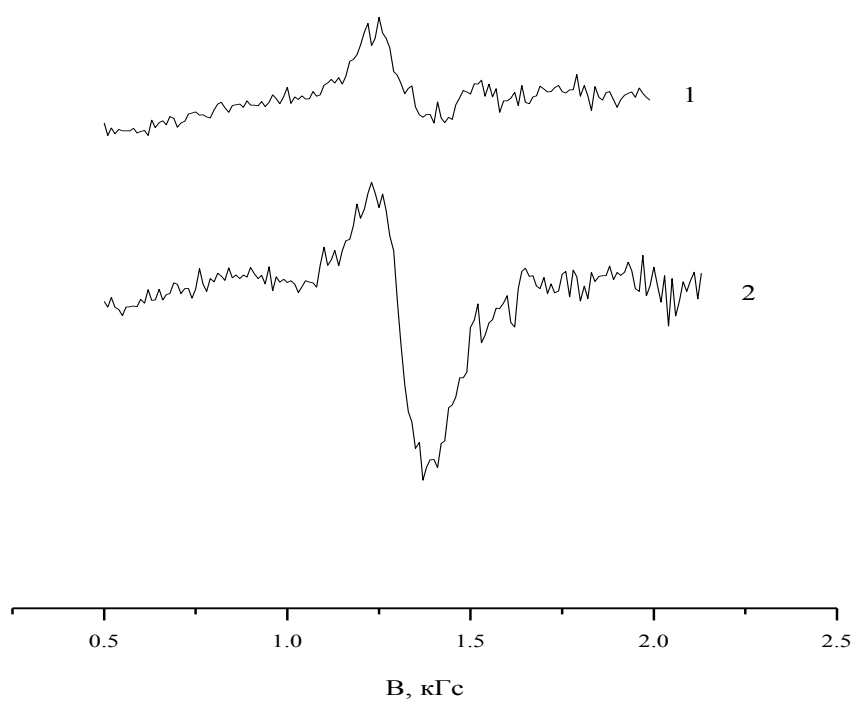


Рисунок 1.9 – Спектры ЭПР иона Bi^{4+} в кристалле силленита ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) после облучения полупроводниковым лазером ($\lambda=405$ нм, $P=200$ мВт). 1–экспозиция 3 мин, 2–экспозиция 7 мин. Частота 96.5 ГГц.

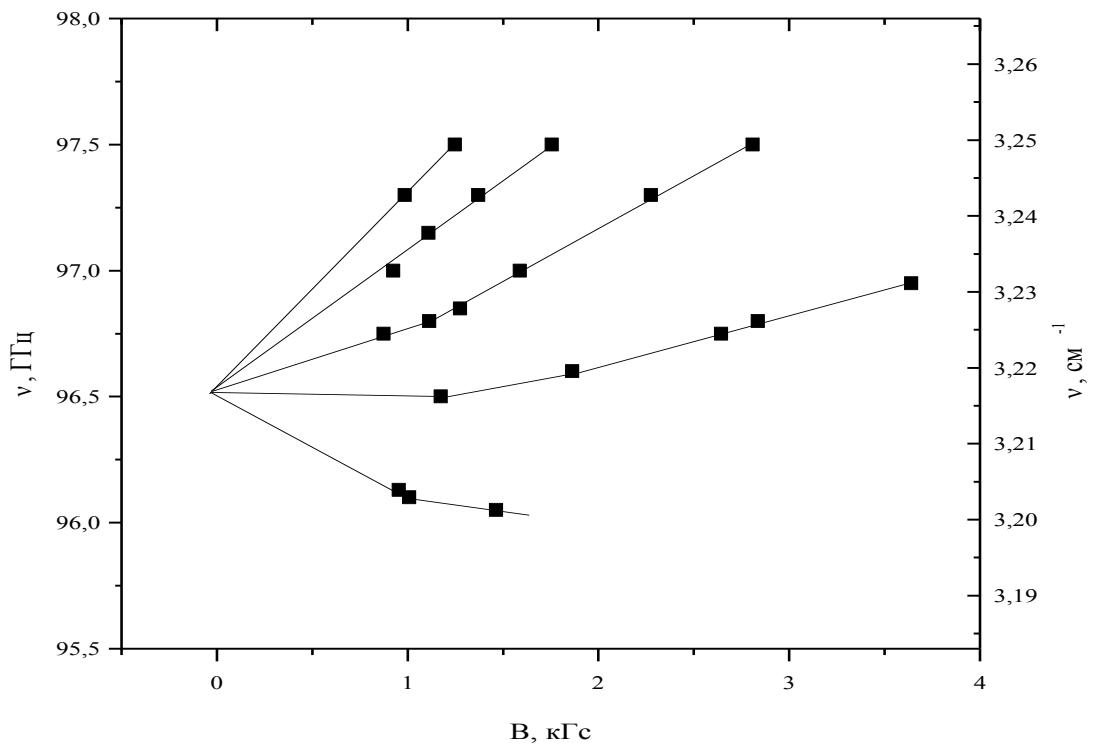


Рисунок 1.10 – Частотно-полевая зависимость резонансных переходов в кристалле силленита. Точки – эксперимент, линии соединяют точки одного перехода.

1.7. Выводы по главе 1

1. Модернизирован перестраиваемый спектрометр ЭПР субмиллиметрового диапазона. На основе преимущественных программ создано математическое обеспечение, позволяющее производить измерения под управлением компьютера и осуществлять обработку спектров ЭПР.
2. Проведены исследования распределения микроволновой энергии в квазиоптическом тракте, что позволило создать оптимальные схемы измерений на разных частотах.
3. Частотный диапазон спектрометра расширен в область низких (до 37 ГГц) и в область высоких (до 850 ГГц) частот, для чего модернизирован гелиевый криостат, а в генераторные секции спектрометра внесены соответствующие дополнения.

4. На основе оптического световода создана конструкция, позволяющая проводить измерения спектров ЭПР при оптическом возбуждении и подтверждена ее работоспособность.

Глава 2. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия ионов группы железа в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах [A2-A8, A20- A22, A26, A31, A33, A34, A37, A41, A42, A44, A46, A47, A49-A52]

2.1. Примесные ионы Cr^{2+} в тиогаллате кадмия (CdGa_2S_4)

2.1.1. Постановка задачи

Тройные полупроводниковые соединения типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ ($\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}; \text{B}=\text{Ga}, \text{In}; \text{C}=\text{S}, \text{Se}$) обладают широкими областями прозрачности и нелинейными свойствами. Принадлежащий этому семейству тиогаллат кадмия CdGa_2S_4 имеет среди них наибольшую ширину запрещенной зоны (3.5 eV при $T=300 \text{ K}$), а также характеризуется высокой фотопроводимостью и люминесценцией в видимом диапазоне [12]. Поскольку легирование этих кристаллов ионами металлов переходных групп позволяет влиять на люминесцентные и проводящие свойства, данное направление исследований является весьма перспективным для оптоэлектроники. Однако на сегодняшний день работы такого плана, связанные с тиогаллатом кадмия, практически отсутствуют. Можно упомянуть лишь об исследовании CdGa_2S_4 с примесью кобальта [13]. В то же время известно, что введение Cr^{2+} в соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, позволило расширить их возможности и создать активные среды для высокоэффективных лазеров среднего ИК-диапазона [14]. В этой связи представлялось интересным провести исследование люминесцентных и спектроскопических свойств кристаллов CdGa_2S_4 с примесью хрома. Как в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$, так и в тиогаллате катионы находятся в тетраэдрической координации, поэтому ожидалось, что примесный ион хрома будет иметь ту же валентность и сходные спектроскопические свойства. Однако исследование оптических спектров проведенных в Кубанском госуниверситете не выявили люминесценции в ИК диапазоне. Было предположено, что наиболее вероятной причиной этого является отсутствие ионов двухвалентного хрома в кристалле. В то же время анализ широких линий оптическими методами не позволил

провести однозначную идентификацию. Таким образом, необходим был дополнительный метод исследования. Известно, что ЭПР-спектроскопия позволяет определять валентность примесного иона с большой достоверностью, но в случае иона Cr^{2+} использование традиционных спектрометров X- и Q-диапазонов часто не приводит к положительным результатам. Причина этого в больших величинах констант тонкой структуры. Ион Cr^{2+} (электронная конфигурация d^4 , основной терм 5D) в кубическом поле расщепляется на дублет и триплет, причем для тетраэдрической координации триплет является основным. При наличии тетрагональной симметрии кристаллического поля нижним уровнем оказывается орбитальный синглет. Спин-орбитальное взаимодействие во втором порядке расщепляет его на 5 ($S=2$) спиновых подуровней (синглет и два дублета). Поскольку энергетические интервалы между синглетом и дублетами, как правило, превышают величины квантов X- и Q-диапазонов спектрометров, то в лучшем случае на стандартной аппаратуре удастся наблюдать внутридублетные резонансные переходы в «косых» ориентациях. Естественным способом идентификации спектров иона Cr^{2+} является использование высоких частот, позволяющих наблюдать все возможные переходы между синглетом и дублетами. Таким образом, целью нашего исследования была идентификация спектров ЭПР примесных центров хрома в CdGa_2S_4 , а также выяснение причин отличия люминесцентных свойств этого кристалла от систем типа $A^{II}B^V$.

Спектры ЭПР иона Cr^{2+} находящемся в тетраэдрическом окружении, наблюдались ранее в полупроводниковых кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ [15, 16]. Ион двухвалентного хрома замещал Cd^{2+} в гексагональном CdS и кубическом CdTe и Ga^{3+} в GaAs . Имеется также сообщение о регистрации спектров ЭПР иона Cr^{2+} в тройном полупроводнике CdGeAs_2 , кристаллическая решетка которого принадлежит семейству халькопиритов [17]. Идентификацию в последнем случае нельзя назвать уверенной, поскольку в эксперименте наблюдалось лишь два перехода. Во всех приведенных случаях

симметрия примесного иона была тетрагональной, причем в соединениях $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ это было следствием статического эффекта Яна-Теллера.

Тетрагональные кристаллы $CdGa_2S_4$ принадлежат пространственной группе S_4^2 . Постоянные решетки равны $a=5,536 \text{ \AA}$, $c=10,16 \text{ \AA}$ [18]. Структура титогаллата строится на основе халькопиритной ячейки, но часть катионных позиций в ней пустует, причем эти пустоты упорядочены (рис. 2.1).

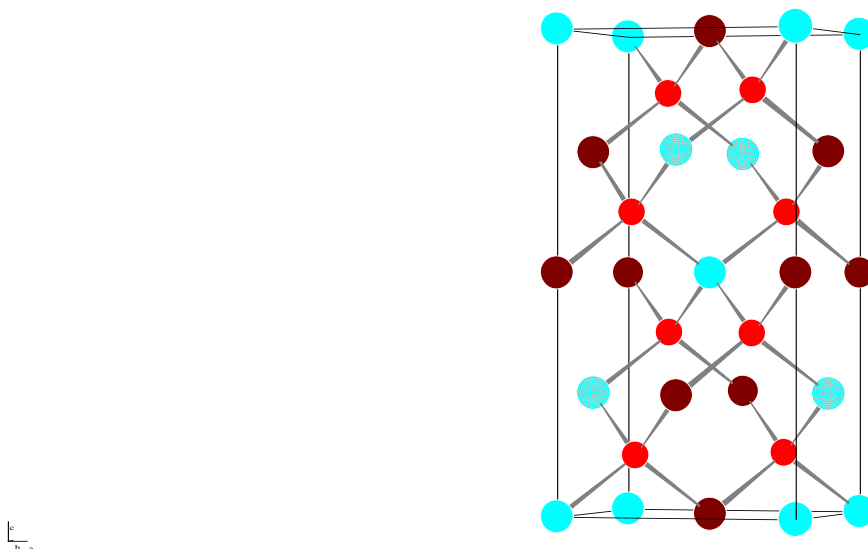


Рисунок 2.1 – Кристаллическая структура $CdGa_2S_4$. Светлые большие шары – Cd, светлые выделенные шары – пустоты, темные большие шары – Ga, маленькие шары – S.

Кристаллы $CdGa_2S_4$ выращены в Кубанском госуниверситете методом Бриджмена-Стокбаргера и расплава стехиометрического состава в кварцевых ампулах со скоростью 6 мм/сутки. В исходном материале концентрация хрома составляла 0.13 мол.%. Кристалл имел желтоватый цвет и был оптически прозрачным. Для измерений был выбран образец в форме призмы, основание которой было ромбом со стороной 11 мм, а высота призмы составляла 10 мм. Тетрагональная ось кристалла проходила через большую диагональ ромба.

2.1.2. Экспериментальные результаты

Если условно обозначить спиновые уровни как $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$, то резонансные переходы между подуровнями двухвалентного хрома $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ имели место в частотном интервале 65-100 ГГц, а переходы $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ на частотах 190-240 ГГц. Линий ЭПР, принадлежащих другим центрам в этих диапазонах обнаружено не было. На рис. 2.2 представлен спектр ЭПР в ориентации $\mathbf{V}||c$, записанный на частоте 205 ГГц. Интенсивная линия принадлежит разрешенному переходу с изменением проекции спина на единицу, а слабая линия в малых магнитных полях запрещенному с изменением проекции на три. Дело в том, что в слабых магнитных полях состояния $|\pm 2\rangle$ перемешаны и «запрещенный» переход обязан присутствию в волновой функции сопряженной проекции.

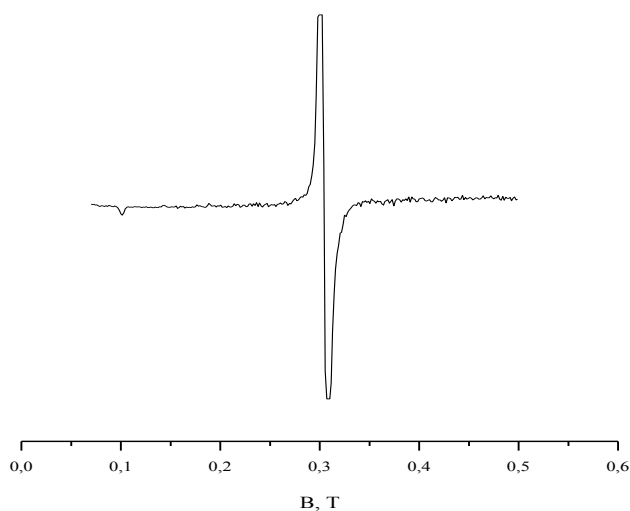


Рисунок 2.2 – Спектр ЭПР кристалла $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{2+}$ в ориентации $\mathbf{V}||c$. Частота 205 ГГц.

При увеличении магнитного поля волновая функция становится более «чистой», «запрещенная» линия уменьшается по интенсивности и перестает регистрироваться. Частотно-полевые зависимости всех наблюдаемых

резонансных переходов представлены на рис. 2.3 и рис. 2.4 для ориентаций кристалла $\mathbf{B}||c$ и $\mathbf{B}||a$. Между уровнями $|+2\rangle$ и $|-2\rangle$ (рис. 2.3) имеется

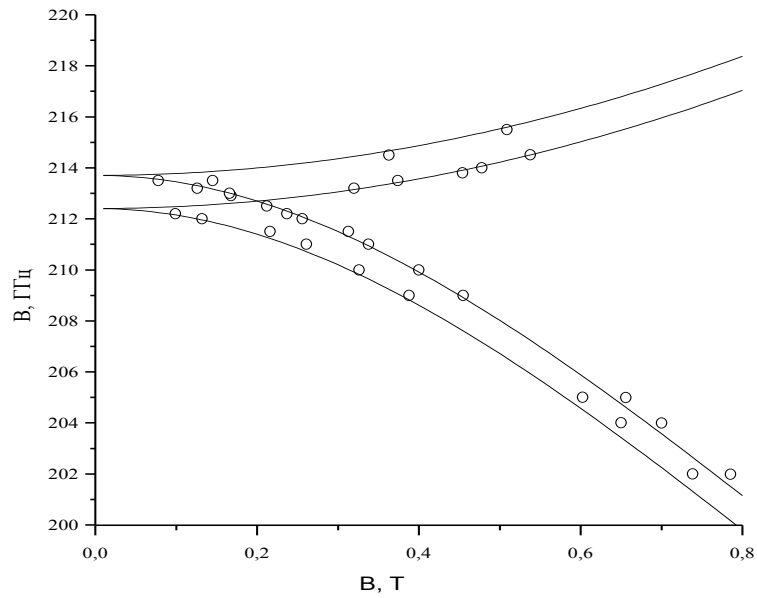
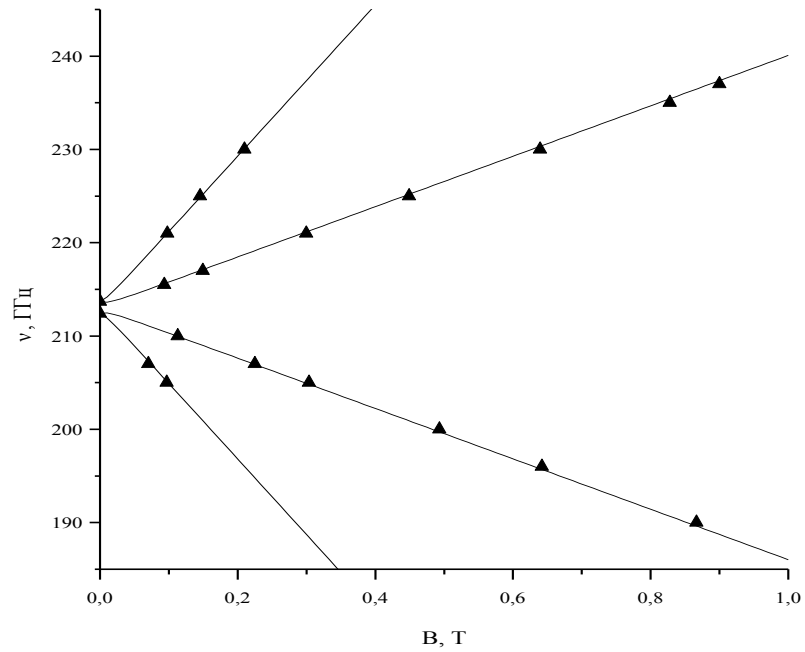


Рисунок 2.3 – Графики зависимости частот резонансных переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ от магнитного поля. Треугольники - $\mathbf{B}||c$, кружки - $\mathbf{B}||a$. Линия – теория.

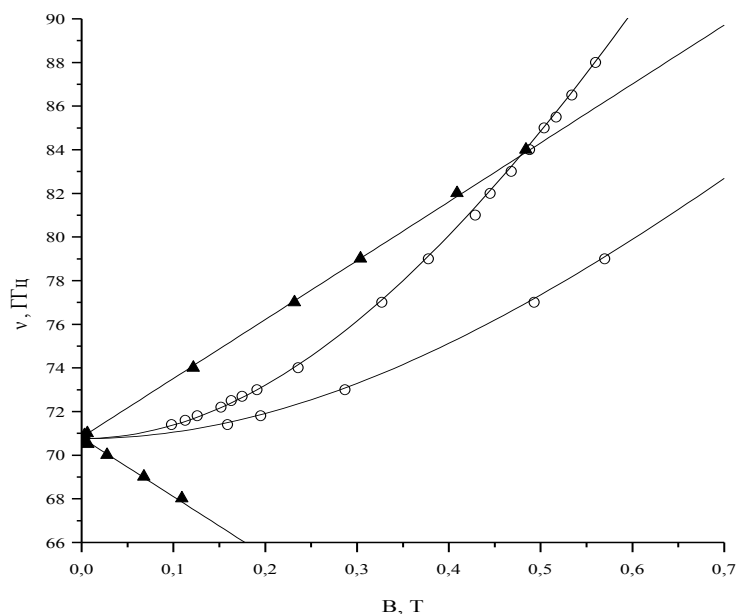


Рисунок 2.4 – Графики зависимости частот резонансных переходов $|0 \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ от магнитного поля. Треугольники - $\mathbf{B}||c$, кружки - $\mathbf{B}||a$. Линия – теория.

энергетический зазор величиной 1.3 ГГц, поэтому называть их дублетом можно только условно. Все расщепления в нулевом поле были измерены прямым методом при протяжке магнитного поля через ноль и составили следующие величины: 70.75 ГГц, 212.4 ГГц и 213.7 ГГц. Абсолютная точность измерений частоты составила ± 0.5 ГГц, а относительное изменение частоты устанавливалось с точностью 0.05 ГГц.

Угловая зависимость некоторых резонансных переходов при вращении кристалла в плоскости (100) представлена на рис. 2.5. Для всех значений углов магнитно-неэквивалентные центры не наблюдались, т.е. магнитная кратность (K_M) равна единице. Для пространственной группы S_4^2 такая ситуация возможна лишь для позиции с локальной симметрией S_4 . Таким образом, ориентационные зависимости указывают на принадлежность спектров тетрагональному центру. Хотя отношение сигнал/шум было достаточным для наблюдения сверхтонкой структуры, сигналы от изотопа ^{53}Cr не наблюдались.

Это связано с достаточно большой шириной линии. В ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ ширина составляла около 80 Гс при этом линия имела несколько затянутые крылья.

Для определения знака величины B_2^0 (выявления порядка расположения спиновых состояний) мы выполнили температурные измерения интенсивности резонансного перехода $|+1\rangle \leftrightarrow |+2\rangle$ в интервале 4.2-12 К. Однако ответ на этот вопрос получен не был, поскольку при увеличении температуры линия изменяла форму и становилась асимметричной. Природа этого пока не ясна.

Кроме линий, принадлежащих Cr^{2+} , в кристалле были обнаружены интенсивные линии ЭПР в диапазоне частот 286-332 ГГц. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР для ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 2.6) указывает, что наблюдаются два перехода типа синглет-дублет, имеющие расщепление в нулевом поле 308 ГГц. Угловая зависимость спектров имела вид характерный для некрамеровских ионов (рис. 2.7), а отсутствие магнитно-эквивалентных спектров свидетельствовало о тетрагональной симметрии центра. Величина g-фактора, измеренная по частотно-полевой зависимости, оказалась равной $g=1.95 \pm 0.02$.

2.1.3. Интерпретация и обсуждение

Для теоретического описания наблюдаемых спектров использовался спиновый гамильтониан вида:

$$H = \beta \mathbf{V} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4, \quad (2.1)$$

Для упрощения вычислений волновые функции были выбраны в следующем виде: $(|+1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2}$ и $|0\rangle$, где за ось z выбрано направление $[001]$ кристалла.

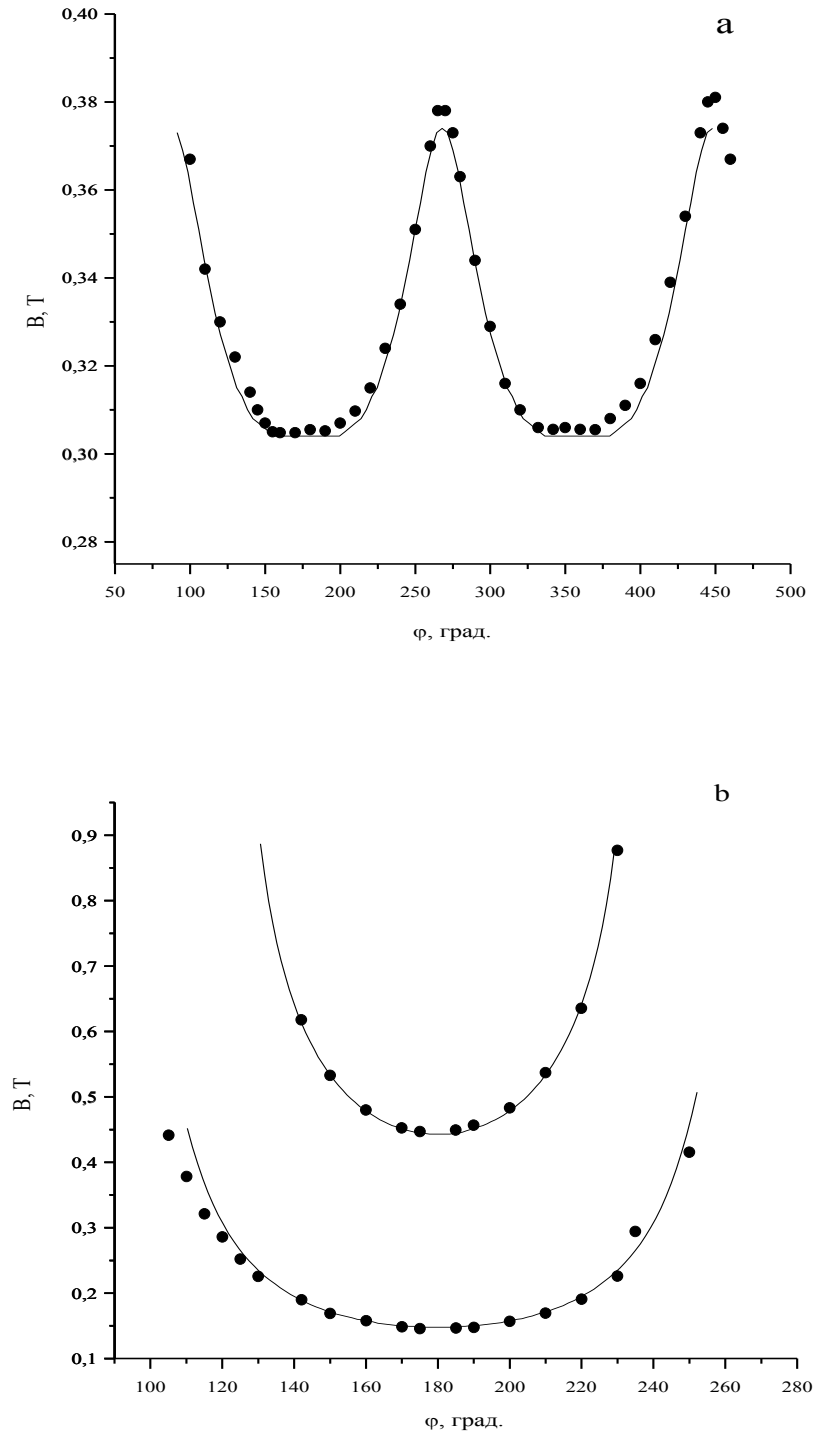


Рисунок 2.5 – Угловые зависимости резонансных значений внешнего магнитного поля, полученные при вращении кристалла в плоскости (100). Линия – теория, точки – эксперимент. 180 град. соответствует $\mathbf{B} \parallel c$; а - переход $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, частота 79 ГГц, б - переходы $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |+2\rangle$, частота 225 ГГц.

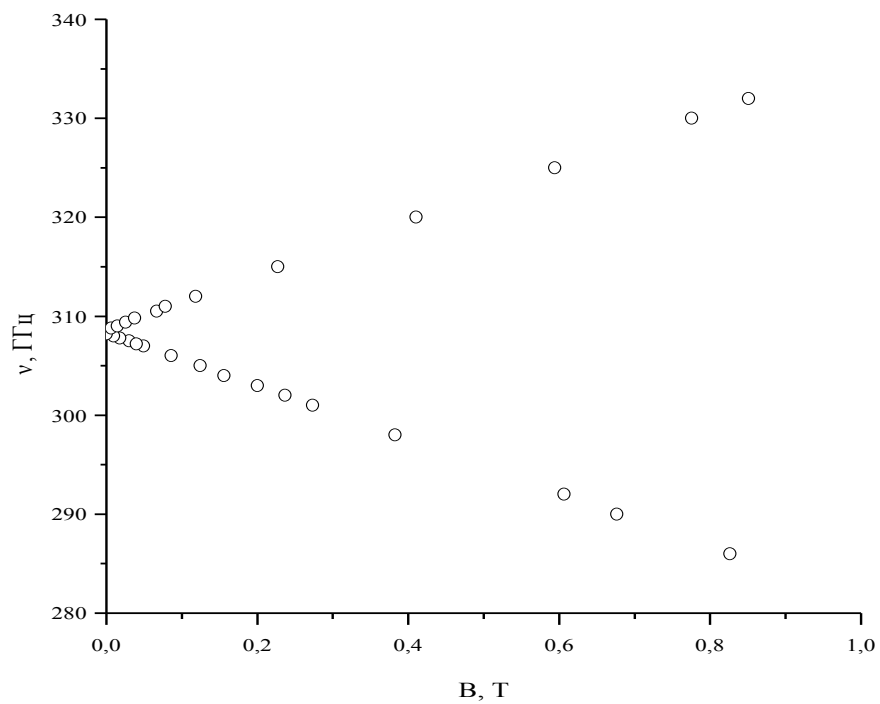


Рисунок 2.6 – Зависимость частот резонансных переходов от магнитного поля в кристалле $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$. $B||c$.

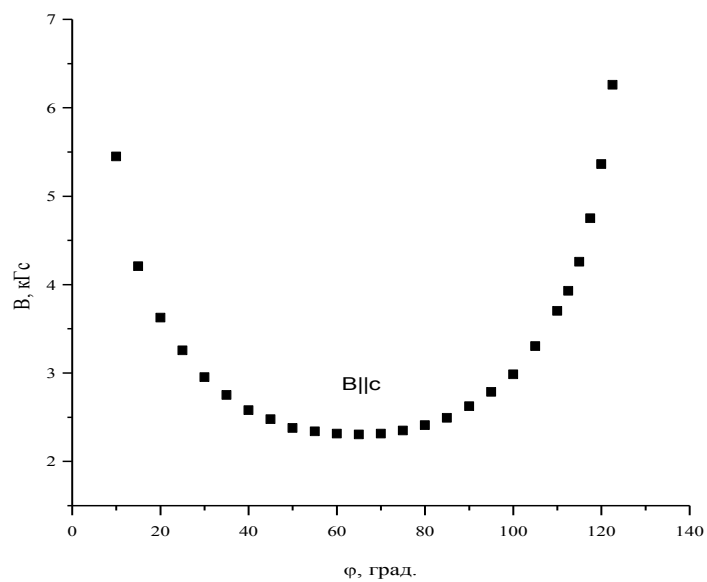


Рисунок 2.7 – Угловая зависимость спектров ЭПР в кристалле $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$. Частота 302 ГГц.

В нулевом магнитном поле матрица энергии диагональна и значения величин V_n^m были определены, используя измеренные значения расщеплений в нулевом поле: $|V_2^0| = 23659 \pm 20$ МГц, $V_4^0 = 1.9 \pm 1$ МГц, $V_4^4 = 54.2 \pm 2$ МГц. Для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ уровни энергии линейно зависят от магнитного поля и зависимость выражается в аналитическом виде. Используя частотно-полевые зависимости и метод наименьших квадратов, было получено значение $g_{\parallel} = 1.93 \pm 0.02$. Для перпендикулярной ориентации образца значения энергии получены численным методом. Перпендикулярный g-фактор также определялся ($g_{\perp} = 1.99 \pm 0.02$) минимизацией отклонения теоретической кривой от экспериментальных точек по частотно-полевой зависимости спектров ЭПР для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$. Полученные константы были использованы для построения теоретических угловых зависимостей (рис. 2.5). Получено хорошее согласие теории и эксперимента. Вид приведенных угловых зависимостей спектров ЭПР характерен для некрамеровских ионов и напоминает функцию $1/\cos\alpha$. Однако для перехода $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ вблизи частоты 84 ГГц ориентационные зависимости имеют особенности. Действительно, из частотно-полевой зависимости, приведенной на рис. 2.4 видно, что кривые для параллельной и перпендикулярной ориентации образца в этом месте пересекаются. Это означает, что для частот меньше 84 ГГц угловая зависимость имеет низкополевую «крайность» в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, для частот больших 84 ГГц - высокополевую. Семейство расчетных угловых зависимостей для этой области представлено на рис. 2.8. Как видно из рисунка около 84 ГГц угловая зависимость нетипична для тетрагонального центра. Для спектрометра, работающего на фиксированной частоте на основании анализа такой зависимости можно сделать неверные выводы о симметрии центра.

Хотя результаты спектроскопического исследования методом высокочастотного ЭПР позволили сделать однозначную идентификацию принадлежности наблюдаемых спектров ионам двухвалентного хрома, вопрос

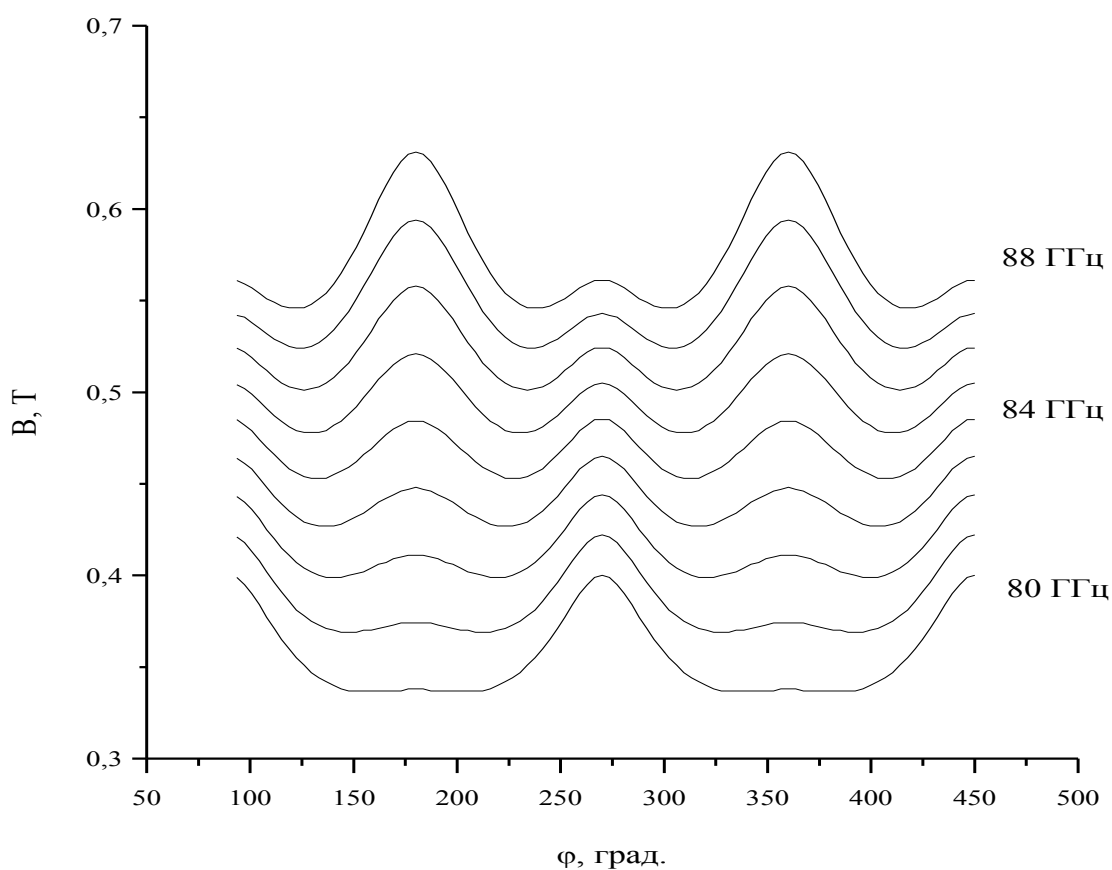


Рисунок 2.8 – Семейство расчетных угловых зависимостей спектров ЭПР при вращении кристалла в плоскости (100). Нижний график соответствует частоте 80 ГГц, верхний – 88 ГГц, шаг –1 ГГц.

о типе замещаемой позиции остался открытым. Возможность вхождения иона Cr^{2+} в позицию двухвалентного кадмия и трехвалентного галлия известна в литературе [15, 16]. Однако после опубликования работы [A2] появилась теоретическая статья [19], где авторы, используя наши спектральные параметры, сделали расчет в рамках суперпозиционной модели для выяснения этого вопроса. Согласно их данным замещение имеет место в позиции кадмия.

Природа дополнительного центра пока остается неясной. По величине расщепления в нулевом поле можно исключить принадлежность центра иону Cr^{2+} в галлиевой позиции. Действительно, из литературных данных известно,

что константа тонкой структуры двухвалентного хрома $D=3B_2^0$ обычно лежит в пределах $2-3 \text{ см}^{-1}$. То есть наблюдаемый переход не может быть идентифицирован как $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$. Если предположить, что это переход $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$, то, во-первых, должен был наблюдаться переход $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$, (которого нет) на частоте в три раза меньшей, а во-вторых, в малых полях должны были быть видны линии запрещенных переходов с $\Delta m=3$, как и в случае с Cr^{2+} в кадмиевой позиции. Кроме того, из ранее выполненных расчетов [19] следует, что величина константы тонкой структуры D для галлиевой позиции должна быть меньше, чем для кадмиевой. Для ионов Cr^{4+} в тетраэдре расщепление между синглетом и дублетом также никогда не наблюдалось столь большим. В частности, в форстерите (Mg_2SiO_4) [20], $D=2.2 \text{ см}^{-1}$, в кристалле CdGeAs_2 $D=0.088 \text{ см}^{-1}$ [17], $D=0.054 \text{ см}^{-1}$ в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [21]. Кроме того ионы Cr^{4+} обнаруживаются в кристаллах при замещении четырехвалентных катионов (Si^{4+} , Ge^{4+}). При гетеровалентных замещениях образование Cr^{4+} происходит лишь при специально принимаемых мерах. Известно, что для получения четырехвалентного хрома в рубин ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) при росте добавлялись нитриды, чтобы вызвать замещение $\text{N}^{3-} \rightarrow \text{O}^{2-}$ для компенсации избыточного заряда иона Cr^{4+} , а в дальнейшем кристалл подвергся окислительному отжигу с целью усилить конверсию $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ [22]. При этом величина $D=7.54 \text{ см}^{-1}$ ионов Cr^{4+} является наибольшей из известных в литературе, однако необходимо отметить, что координация хрома в этом случае октаэдрическая. Таким образом, принадлежность нового центра некрамерсовому иону хрома представляется маловероятной. Из других двухвалентных некрамерсовых переходных ионов, вошедших в кристалл в качестве неконтролируемой примеси, можно рассмотреть Ni^{2+} и Fe^{2+} . Ионы никеля должны иметь величину g -фактора больше двух, поэтому их сразу можно исключить из рассмотрения. Ситуация с ионами двухвалентного железа более сложная. Величины g -факторов могут быть меньше и больше чисто спинового значения. В частности, для кристалла берилла $g_{\parallel}=1.7$ [23]. Кроме

того у Fe^{2+} константа спин-орбитальной связи (λ) в два раза больше чем у Cr^{2+} , а величина D пропорциональна λ^2 . Это приводит к тому, что расщепления в нулевом поле между спиновыми подуровнями превышают значения характерные для Cr^{2+} . Поэтому наиболее вероятной причиной появления интенсивной линии на высоких частотах в кристалле $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ мы считаем неконтролируемую примесь ионов Fe^{2+} . Наличие примеси двухвалентного железа может быть причиной тушения люминесценции в ИК-диапазоне, ожидаемой для ионов Cr^{2+} , если полосы поглощения Fe^{2+} и люминесценции Cr^{2+} перекрываются. Однако этот вопрос требует отдельного исследования.

2.2. Примесные ионы Cr^{2+} в тиогаллате (AgGaS_2) и селеногаллате (AgGaSe_2) серебра

2.2.1. Постановка задачи

Полупроводниковые кристаллы AgGaS_2 и AgGaSe_2 широко используются в нелинейной оптике. Их применяют для удвоения частоты и трехчастотного смешивания. Параметрические преобразователи лазерного излучения на основе этих кристаллов позволяют получить перестройку в диапазоне 1.0-10 мкм с соответствующим лазером накачки. Нежелательным эффектом для таких систем является наличие неконтролируемых примесей в кристалле, которые создают глубокие уровни в запрещенной зоне и способны существенно ограничить практическое применение таких преобразователей. В связи с этим спектроскопия примесей в этих кристаллах подробно изучалась ранее, в том числе и методом ЭПР. Были изучены AgGaS_2 с примесями Cr^+ , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^+ и Ni^{3+} [24-28].

Хотя получение чистых беспримесных образцов является важнейшей задачей, которую помогает решить метод ЭПР, в ряде случаев эти кристаллы допировались специально. Как и для кристалла $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ были предприняты

попытки использовать тиогаллат и селеногаллат серебра с примесью хрома как лазерные среды ближнего ИК-диапазона. К сожалению, эта работа также имела отрицательный результат. Поэтому нами было проведено исследование с целью выявить типы образованных центров, их валентность и попытаться понять причины неудач.

Кристаллы AgGaSe_2 и AgGaS_2 как и тиогаллат кадмия имеют структуру халькопирита, в которой катионы находятся в тетраэдрическом окружении, однако решетка строится без образования катионных пустот. Для пространственной группы симметрии ($I4_2d$), в которой кристаллизуются тиогаллат и селеногаллат серебра, катионные позиции имеют симметрию S_4 . Число формульных единиц на элементарную ячейку $Z=2$, постоянные решетки равны $a=5,991 \text{ \AA}$, $c=10,885 \text{ \AA}$ и $a=5.757 \text{ \AA}$, $c = 10,304 \text{ \AA}$ для AgGaSe_2 и AgGaS_2 соответственно [18]. На рис. 2.9 представлена кристаллическая структура AgGaS_2 .

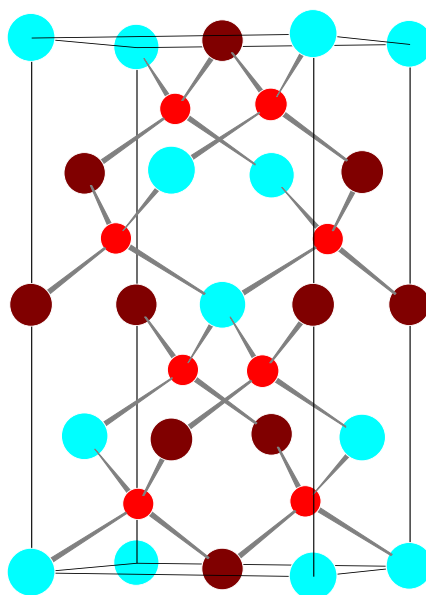


Рисунок 2.9 – Кристаллическая структура AgGaS_2 . Большие светлые шары – Ag, большие темные шары – Ga, маленькие темные шары – S.

Кристаллы AgGaS_2 и AgGaSe_2 были выращены в Кубанском госуниверситете по методу Бриджмена – Стокбаргера из бинарных

компонентов стехиометрического состава. Кристаллы с примесью ионов хрома, были получены из расплавов составов $\text{Ag}_{1.0399}\text{Ga}_{0.9599}\text{Cr}_{0.01}\text{S}(\text{Se})_{1.9698}$ в кварцевых ампулах диаметром 20 мм и длиной 120 мм. Ампулу с шихтой устанавливали в печь, где температуру шихты доводили до плавления и выдерживали при этой температуре в течение 3-х часов. После этого времени ампулу опускали в зону кристаллизации со скоростью прохода зоны кристаллизации – (6 ± 2) мм/сутки. Температурный градиент в зоне кристаллизации составлял $(10 \pm 2)^\circ\text{C}/\text{см}$. Кристаллы выращивались в течение 20 суток, а далее отжигались в течение 30 дней при температуре 780° с составом $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ для устранения центров рассеивания.

Методом высокочастотного ЭПР исследовались образцы в форме прямоугольных параллелепипедов. Кристалл $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ (размером $10 \times 14 \times 15$ мм) был оптически непрозрачен, а $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ ($10 \times 15 \times 15$ мм) имел желтоватый цвет.

2.2.2. Экспериментальные результаты

Наблюдаемые резонансные переходы в частотном диапазоне 65 – 300 ГГц позволили уверенно идентифицировать центры двухвалентного хрома в кристаллах AgGaS_2 и AgGaSe_2 , причем в обоих случаях наряду с тетрагональными центрами имели место и ромбические. Рассмотрим вначале кристалл AgGaSe_2 . Если обозначить спиновые состояния иона Cr^{2+} (d^4 , 5D , $S=2$) в порядке возрастания энергии как $|0\rangle$, $|-1\rangle$, $|+1\rangle$, $|-2\rangle$ и $|+2\rangle$, то в ромбическом кристаллическом поле имеется пять синглетов. В кристалле селеногаллата серебра были зарегистрированы резонансные переходы $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$. На рис. 2.10 представлен вид спектра ЭПР для ориентации $V||c$, измеренный на частоте 193 ГГц.

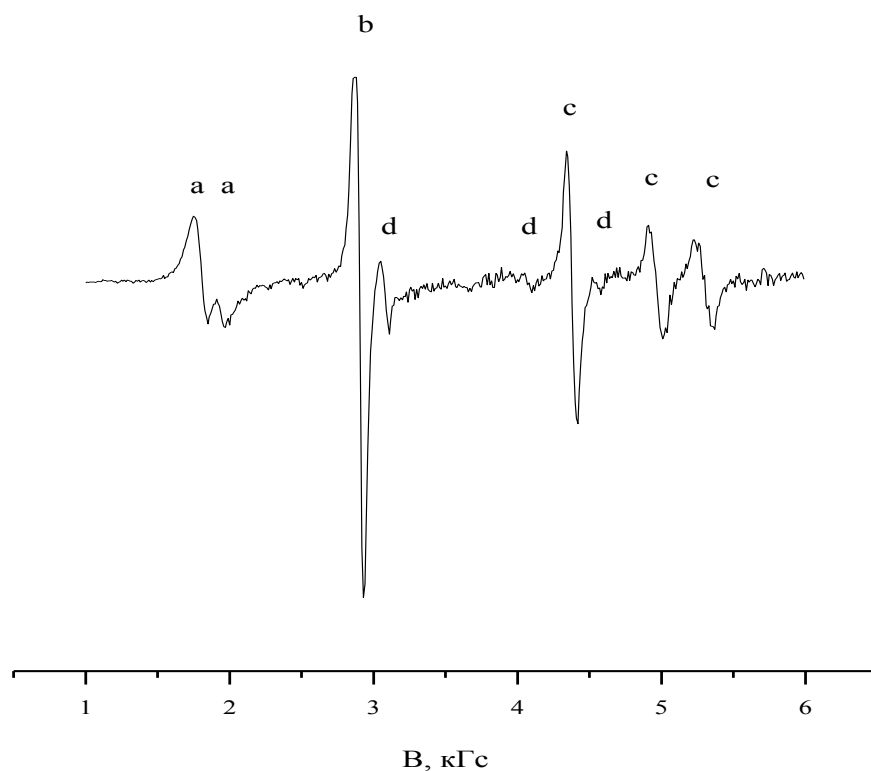


Рисунок 2.10 – Спектр ЭПР в кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ а-ромбический центр, переход $|+1\rangle \leftrightarrow | +2\rangle$, b-тетрагональный центр переход $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, c-ромбический центр, переход $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, d-сателлитные центры. Частота 193 ГГц. Ось c отклонена от магнитного поля на 35° .

На рис. 2.11 показаны частотно-полевые зависимости ромбического центра для ориентации кристалла $B \parallel c$. Расщепления в нулевом поле были измерены прямым методом и составили следующие величины: 185 ГГц, 186.5 ГГц, 210.1 ГГц, 211.6 ГГц, 263.8 ГГц и 265.3 ГГц (± 0.5 ГГц).

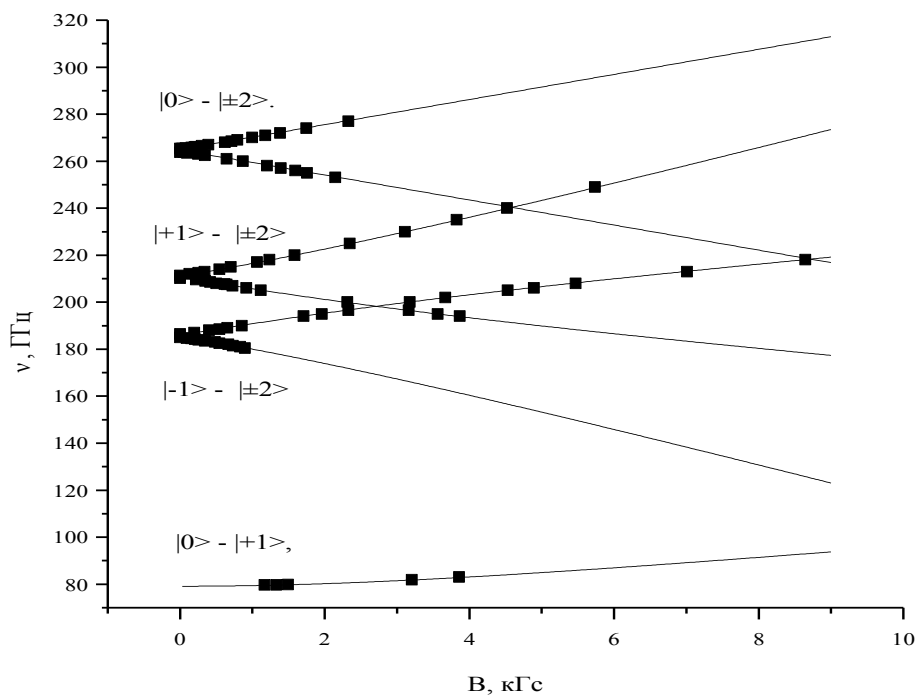


Рисунок 2.11 – Зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для ромбического центра Cr^{2+} в кристалле AgGaSe_2 . Указаны типы наблюдаемых переходов.

Точки – эксперимент, линии – расчет. Ориентации $B||c$.

В случае центров тетрагональной симметрии спиновые состояния Cr^{2+} образуют синглет $|0\rangle$, дублет $|\pm 1\rangle$ и квазидублет $|\pm 2\rangle$. В эксперименте наблюдались резонансные переходы типа $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$. Измеренные расщепления в нулевом поле составили следующие величины: 199.3 ГГц, 200 ГГц, 265.3 ГГц и 266 ГГц (± 0.5 ГГц). На рис. 2.12 представлены зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для всех типов переходов при ориентации кристалла $B||c$. Необходимо отметить, что на момент исследования этих соединений нижняя граница спектрометра составляла 65 ГГц, поэтому переходы типа $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ не были зарегистрированы.

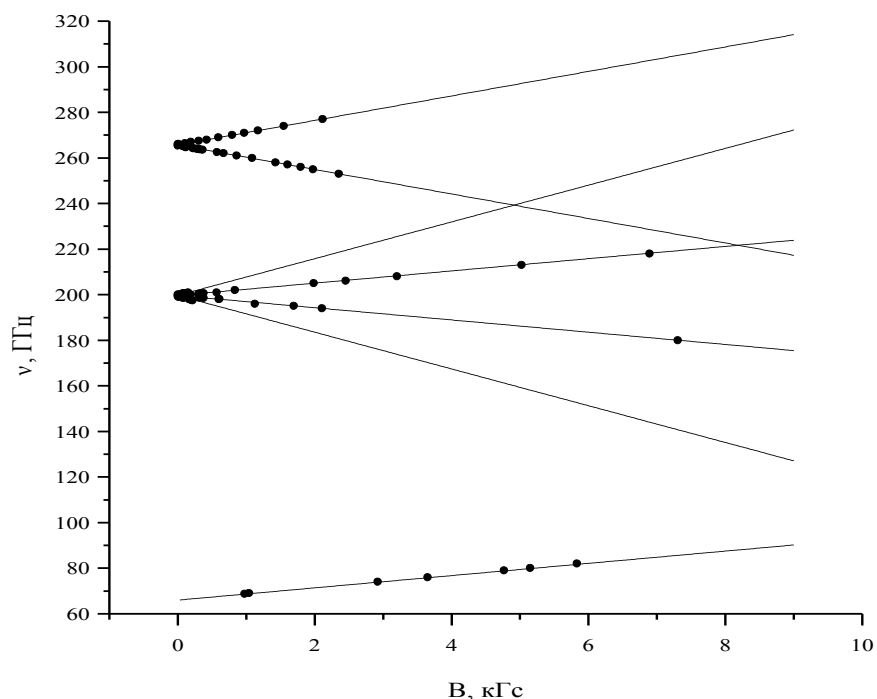


Рисунок 2.12 – Зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для тетрагонального центра в кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Точки – эксперимент, Линии – расчет. Ориентации $B||c$.

Угловые диаграммы спектров ЭПР (рис. 2.12) измерялись при вращении кристалла в плоскости (110). Для ромбического центра характер угловых зависимостей свидетельствовал о наличии магнитно-неэквивалентных позиций. В плоскости (110) наблюдалось 4 магнитно-сопряженных спектра. Для произвольной ориентации кристалла каждый резонансный переход «разваливался» на 8 линий, т.е. магнитная кратность (K_M) равнялась восьми.

Исследование угловых зависимостей спектров ЭПР тетрагонального центра не выявило магнитно-неэквивалентных центров, а сама зависимость имела типичный для некрамеровских ионов вид $\sim 1/\cos\alpha$ (рис. 2.13). В этом случае магнитная ось z комплекса совпадала с кристаллографической осью c кристалла. Это дало возможность по частотно-полевой зависимости (рис. 2.12) измерить параллельный g -фактор ($g_{||}=1.92\pm 0.02$).

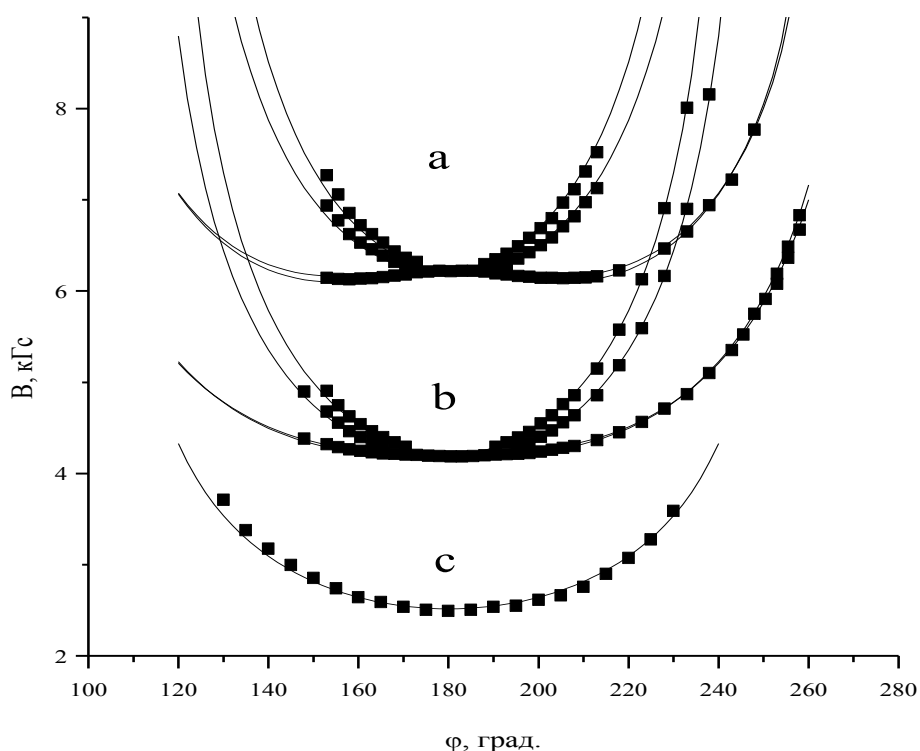


Рисунок 2.13 – Угловые зависимости спектров ЭПР при вращении в плоскости (110). 180° соответствует $\mathbf{B}\parallel c$. Точки – эксперимент, линии – расчет. а – ромбический центр, частота 186 ГГц, б – ромбический центр частота 193 ГГц, в – тетрагональный центр частота 193 ГГц.

В спектрах ЭПР кристалла AgGaSe_2Cr присутствовали также многочисленные слабые сателлитные линии. Главным образом они наблюдались при изучении переходов типа $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ ромбических и тетрагональных центров (рис. 2.10). Подробное исследование сателлитов не представлялось возможным из-за слабого отношения сигнал/шум, однако частотно-полевые зависимости для ориентации $\mathbf{B}\parallel c$ позволяют сделать вывод, что природа этих линий также связана с двухвалентным хромом. Все сателлитные центры обладают низкой симметрией и при отклонении магнитного поля от ориентации $\mathbf{B}\parallel c$ проявляются магнитно-неэквивалентные позиции. Значения величин их расщеплений в нулевом поле близки к

величинам ромбического центра Cr^{2+} , что свидетельствует о небольших отличиях в лигандном окружении.

Сигналы ЭПР двухвалентного хрома в кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}^{2+}$ оказались существенно менее интенсивные, чем в AgGaSe_2 . Для ромбического центра регистрировались только резонансные переходы между состояниями $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ (166-249 ГГц) и состояниями $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ (273–282 ГГц). Переходы $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ не наблюдались. Причина этого связана, по-видимому, с сильной ромбической составляющей. Расщепление между состояниями $|\pm 1\rangle$ составляет 49 ГГц, что приводит к очень маленькому эффективному g -фактору в слабых магнитных полях. Электронные уровни энергии идут практически параллельно друг другу и метод регистрации на частоте магнитной модуляции не позволяет зарегистрировать сигнал ЭПР. На рис. 2.14 представлены частотно-полевые зависимости всех наблюдаемых резонансных переходов $\mathbf{B} \parallel c$.

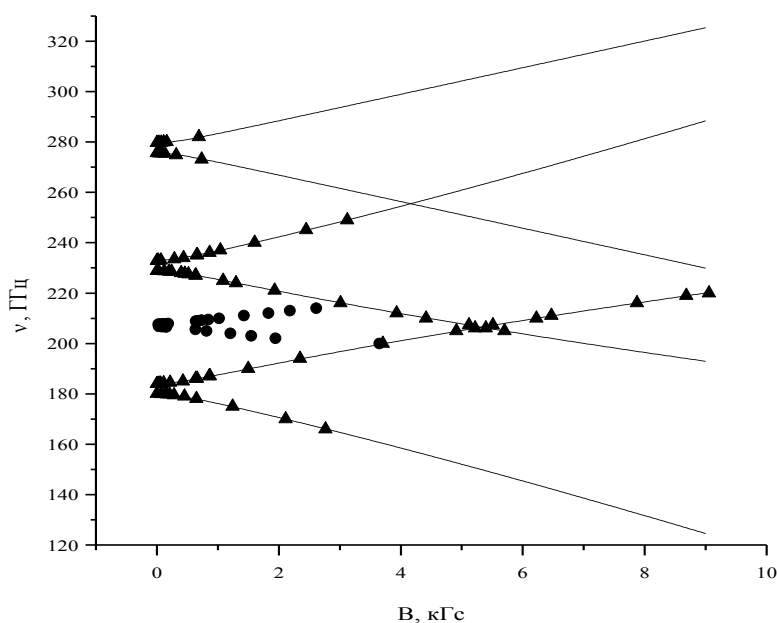


Рисунок 2.14 – Зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для кристалла $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$. Ориентации $\mathbf{B} \parallel c$, треугольники – ромбический центр, точки – тетрагональный центр. Линии – расчет.

Измеренные величины расщеплений в нулевом поле составили следующие значения: 180 ГГц, 184 ГГц, 229 ГГц, 234 ГГц, 275.5 ГГц и 279.5 ГГц (± 0.5 ГГц). Вид спектров ЭПР одного из резонансных переходов, при вращении в плоскости (110) представлен на рис. 2.15. Из графика видно, что магнитно неэквивалентные центры проявляются лишь при отклонении от ориентации $\mathbf{V}||c$ на угол около 30° , т.е. их z-оси мало развернуты друг относительно друга.

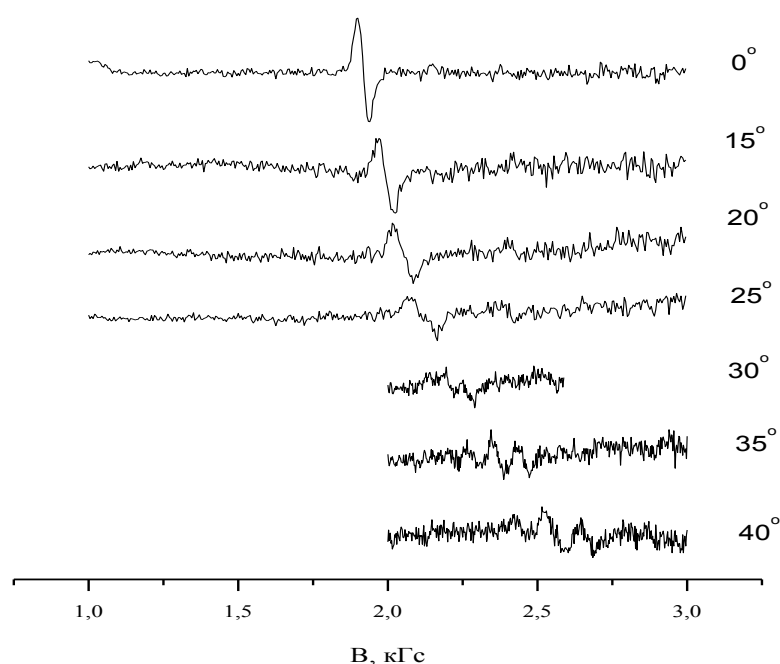


Рисунок 2.15 – Вид спектров ЭПР при вращении кристалла $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ в плоскости (110).

Угол 0° соответствует ориентации $\mathbf{V}||c$. Частота 192 ГГц.

При этом отклонение оси c от направления магнитного поля сопровождалось быстрым уменьшением отношения сигнал/шум, что ограничило диапазон углов, при котором наблюдались спектры ЭПР, а также не позволило экспериментально определить общее количество магнитно неэквивалентных центров. Были зарегистрированы, по крайней мере, три

линии разной интенсивности, что свидетельствует о неполном разрешении спектра ЭПР.

Интенсивность линий ЭПР тетрагонального центра оказалась существенно меньше ромбического, и сигналы наблюдались только в слабых магнитных полях в ориентации $V||c$. Величины расщеплений в нулевом поле составили 206.8 ГГц и 207.6 ГГц (± 0.5 ГГц). График частотно-полевой зависимости располагается симметрично посередине между соответствующими зависимостями для переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ ромбического центра (рис. 2.14). Хотя на графике присутствуют лишь два типа резонансных переходов $|+1\rangle \leftrightarrow |+2\rangle$ и $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, мы с большой уверенностью приписываем эти линии ЭПР тетрагональному центру двухвалентного хрома. Основным доводом в пользу этого служит наличие сходной симметричной картины расположения расщеплений тетрагонального и ромбического центра в кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Кроме того, при измерении величины расщепления в очень слабых полях был зарегистрирован спектр ЭПР, обязанный запрещенному резонансному переходу с $\Delta m_s=3$, что указывает на то, что переходы происходят между состояниями $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ (рис. 2.16).

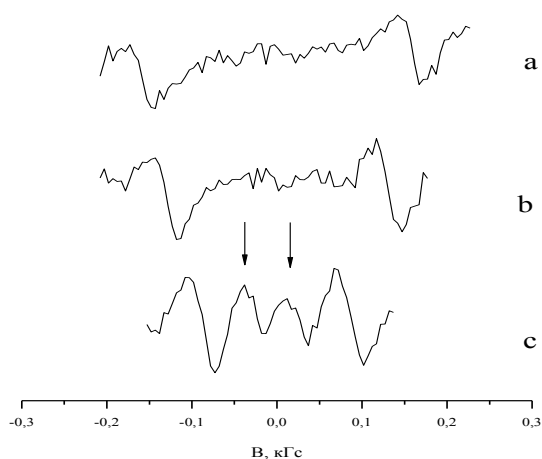


Рисунок 2.16 – Вид спектров ЭПР тетрагонального центра Cr^{2+} в кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ в слабых магнитных полях. Ориентация $V||c$, а – 207.75 ГГц, б – 207.7 ГГц, с – 207.65 ГГц.

Стрелками показаны запрещенные резонансные переходы.

Аналогичные запрещенные переходы наблюдались и в $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}^{2+}$. Величина параллельного g-фактора для тетрагонального центра Cr^{2+} в $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ оказалась равной $g_{\parallel}=1.96 (\pm 0.02)$.

2.2.3. Теоретическое описание спектров ЭПР ионов Cr^{2+}

Для теоретического описания спектров ЭПР иона Cr^{2+} в центрах ромбической симметрии мы использовали спиновый-гамильтониан вида:

$$H = \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_2^2 O_2^2 + B_4^2 O_4^2. \quad (2.2)$$

Для упрощения расчетов матричные элементы вычислялись на волновых функциях образованных следующими комбинациями: $(|+1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2}$, $(|+2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2}$ и $|0\rangle$, где за ось z выбрано направление $[001]$ кристалла.

В кристалле AgGaSe_2 величины B_n^m в первом приближении можно получить, учитывая только диагональные матричные элементы (при $\mathbf{B} = 0$) и измеренные величины расщеплений в нулевом поле. Для дальнейшей оптимизации расчетных величин использовалась частотно-полевая зависимость (точки на рис. 2.11). При этом в гамильтониане учитывалась только z-компонента зеемановской энергии, поскольку углы отклонения магнитных z-осей от оси c кристалла не превышают 3 градусов, и такое приближение вполне оправдано. Окончательное определение параметров осуществлялось численным методом с использованием угловых зависимостей спектров ЭПР. Варьируемыми параметрами на этом этапе были только значения и направляющие косинусы компонент тензора второго ранга. Значения компонент тензора четвертого ранга фиксировались, а величины g_x и g_y полагались равными $g_x = g_y = 1.98$. Набор полученных величин представлен в

Табл. 2.1. Расчетные зависимости, построенные с использованием полученных значений, представлены на рис. 2.11 и рис. 2.13.

Для ромбического центра Cr^{2+} в кристалле AgGaS_2 угловая зависимость спектров ЭПР была измерена в слишком малом диапазоне углов, поэтому мы вынуждены были ограничиться подгонкой по частотно-полевой зависимости. Полученные значения также представлены в Табл. 2.1. Используя параметры для AgGaS_2 , были построены расчетные зависимости (рис. 2.12).

Таблица 2.1 – Константы спин-гамильтониана иона Cr^{2+} . Величины B_n^m приведены в ГГц.

	B_2^0	B_2^2	B_4^0	B_4^2	B_4^4	Углы Эйлера	компоненты g-тензора
AgGaSe_2 ромбический центр	21.87	4.77	0.0025	0.0789	0.0226	$\alpha=298.8$ $\beta=2.6$ $\gamma=211.8$	$g_{xx}=1.91$ $g_{yy}=2.05$ $g_{zz}=1.94$
AgGaSe_2 тетрагональный центр	22.16		0.0039		0.0292		$g_{\parallel}=1.92$ $g_{\perp}=1.98$
AgGaS_2 ромбический центр	23.05	3.24	-0.0167	1.2248	0.1719		$g_{zz}=1.90$
AgGaS_2 тетрагональный центр					0.0333		$g_{\parallel}=1.96$

Расчет тетрагонального центра в кристалле AgGaSe_2 производился с использованием спин-гамильтониана вида

$$H = \beta \mathbf{B} \cdot g_{\parallel} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{B} \cdot g_{\perp} \cdot \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (2.3).$$

Спектральные параметры также определялись в два этапа. Вначале, используя измеренные величины расщеплений в нулевом поле и частотно-

полевые зависимости, были получены первоначальные значения параметров. На окончательном этапе использовались угловые зависимости спектров ЭПР. Полученные параметры представлены в Таблице 2.1. На рис. 2.12 и рис. 2.13 расчет для тетрагонального центра представлен сплошной линией. Спектральные параметры тетрагонального центра в AgGaS_2 были определены частично (Табл. 2.1) из-за недостатка экспериментальных значений.

При выполнении расчетов мы обнаружили, что при окончательной подгонке попытки оптимизировать значения g -тензора и тензоров четвертого ранга не приводили к лучшему согласию с экспериментом, но давали величины лишённые физического смысла. Поэтому на этом этапе параметры тензоров четвертого ранга не варьировались, а значения g -фактора, которые ранее не были получены из эксперимента, устанавливались в соответствии с известными литературными данными. Поскольку в нашем случае тензоры второго ранга существенно превосходят по величине зеемановскую энергию и вклад тензоров четвертого ранга, то именно они определяют расчетные угловые и частотно-полевые зависимости. Традиционный способ получения спектральных параметров из угловых зависимостей спектров в случае высокочастотной ЭПР-спектроскопии и малых магнитных полей оказался неэффективным. Причина этого вызвана, прежде всего, недостаточной точностью определения частоты (± 0.5 ГГц). Так как зеемановская энергия в угловых зависимостях не превышала 15 ГГц, то абсолютная ошибка в определении g -фактора из угловых зависимостей составляла $\sim 3\%$. Однако при наличии линейной частотно-полевой зависимости, когда параллельный g -фактор измерялся по разностным значениям частоты и поля, неточность в его определении меньше (1%), поскольку она определялась относительной погрешностью установки частоты.

В целом получено согласие экспериментальных и расчетных зависимостей, которое также подтверждает, что наблюдаемые спектры ЭПР принадлежат двухвалентному хрому.

2.2.4. Дополнительные центры некрамерсовых ионов

Как и в кристалле $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ в тиогаллате и селеногаллате серебра также были обнаружены дополнительные центры, природа которых достоверно не установлена. На рис. 2.17а и рис. 2.17б представлены частотно-полевые зависимости резонансных переходов в этих кристаллах. В кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ зависимость, имеющая значение в нулевом поле $343.5 (\pm 0.5)$ ГГц, принадлежит предположительно тетрагональному центру. Такой вывод можно сделать, если учесть ее линейный характер. Кроме того в угловой зависимости спектров ЭПР магнитно-неэквивалентные центры не регистрировались. Измеренный по частотно-полевой зависимости g -фактор оказался равным $g_{\parallel}=1.94 (\pm 0.02)$.

В кристалле тиогаллата серебра наряду с тетрагональным центром обнаружен также и низкосимметричный. Как видно из рис. 2.17б частотно-полевая зависимость тетрагонального центра с расщеплением в нулевом поле $349.7 (\pm 0.5)$ ГГц и $g_{\parallel}=1.97 (\pm 0.02)$ располагается симметрично относительно двух ветвей соответствующих зависимостей низкосимметричного. Последние представляют собой синглет-синглетные переходы, имеющие расщепления в нулевом поле 270 и 435 ГГц. Хотя низкая симметрия в данном случае предполагала существование магнитно-неэквивалентных позиций, мы не зарегистрировали расщепления линий при вращении кристалла в магнитном поле. Можно сделать предположение, что в данном случае они не разрешаются и находятся в пределах ширины линии.

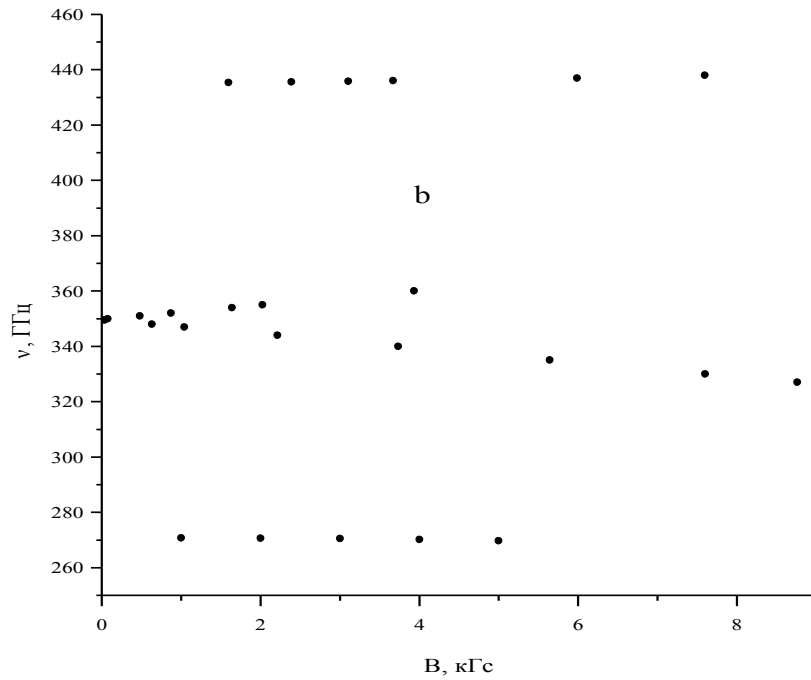
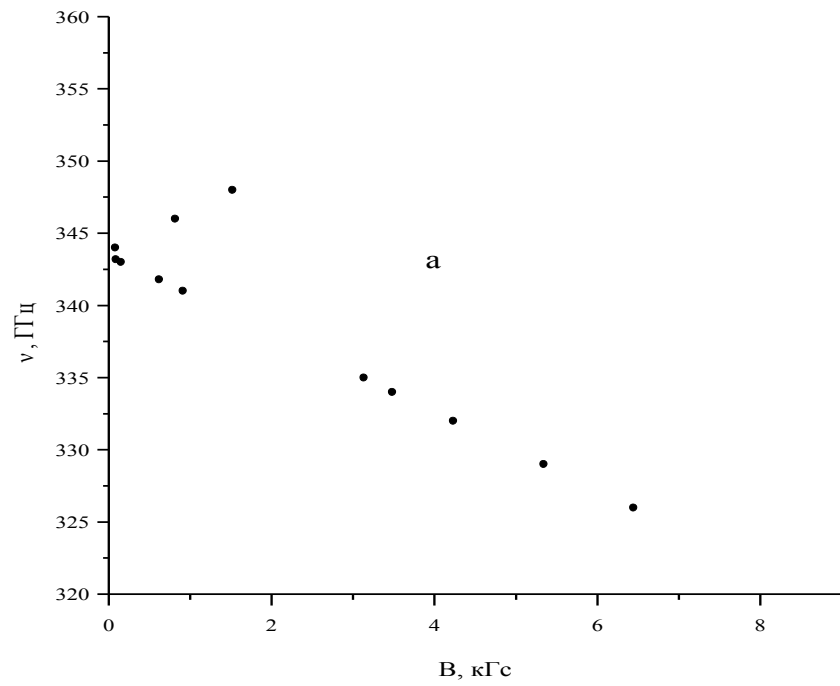


Рисунок 2.17 – Зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля в кристаллах (а) $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и (б) $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$. Ориентация $B||c$.

Полученные результаты проявляют интересную взаимосвязанность. В частности, для двухвалентного хрома в AgGaSe_2 переходы $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ тетрагонального центра (рис. 2.12) расположены симметрично посередине между одноименными переходами ромбического (рис. 2.11). Этот факт позволил произвести целенаправленный и успешный поиск тетрагонального центра в кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ после того как там был обнаружен ромбический (рис. 2.14). Дополнительные линии в кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, также демонстрируют симметричное расположение ветвей частотно-полевой зависимости (рис. 2.18).

2.2.5. Обсуждение результатов

Для прояснения вопроса, на место каких ионов входит Cr^{2+} , рассмотрим вначале центры тетрагональной симметрии. Для кристаллов $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ локальной симметрией S_4 обладают обе катионные позиции. Хотя каждая из них имеет кристаллографически неэквивалентную, для тетрагональных спектров ЭПР они неразличимы. Поскольку ветви частотно-полевых зависимостей ромбических центров расположены симметрично относительно тетрагональных (рис. 2.11, 2.12, 2.14), то из этого следует, что центры Cr^{2+} ромбической симметрии находятся в том же кристаллическом окружении, подвергаясь при этом дополнительному ромбическому искажению. Искажение вызывается наличием локального компенсатора заряда, поскольку замещение Ag^+ или Ga^{3+} на Cr^{2+} неизовалентно, в то время как для тетрагональных центров компенсатор удаленный либо он расположен вдоль оси 4 порядка. Наличие 8 магнитно-сопряженных спектров для ромбического спектра в $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ ($K_M=8$) может быть объяснено существованием центров Cr^{2+} с локальным компенсатором, расположенным перпендикулярно оси 4-го порядка в двух кристаллографически неэквивалентных позициях. Вероятной моделью центра может быть хром в

позиции Ag^+ , где компенсаторами являются ближайшие вакансии серебра. Такая модель согласуется с выводом работы по ЭПР-спектроскопии Cr^+ в AgGaS_2 [26]. В ней исследовался ион Cr^+ , получающийся в результате фотоионизации ионов Cr^{2+} , и авторы пришли к выводу, что хром локализован в позиции Ag^+ . После опубликования нашей работы [А3] появилась теоретическое исследование, посвященное этому вопросу [29]. Используя наши экспериментальные данные, авторы попытались достоверно установить природу центра, однако результаты расчетов оказались неоднозначны. Был сделан вывод о возможности вхождения хрома и в галлиевую позицию и в позицию серебра. Таким образом, хотя мы полагаем, что тетрагональные и ромбические центры двухвалентного хрома в кристаллах AgGaS_2 и AgGaSe_2 связаны с замещением позиции серебра, окончательно этот вопрос еще не решен.

При анализе дополнительных центров с большими значениями расщеплений в нулевом поле можно заметить, что набор полученных экспериментальных данных напоминает экспериментальные результаты, полученные для кристалла $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$. Как и ранее мы имеем некрамерсовы ионы с характерной угловой зависимостью пропорциональной функции $\sim 1/\cos\alpha$. Величины расщеплений в нулевом поле превышают значения измеренные для двухвалентного хрома в кадмиевой позиции. Единственным отличием является наличие низкосимметричного центра в AgGaS_2 , наличие которого указывает на локальную компенсацию заряда. Это в свою очередь свидетельствует о неизовалентном замещении. Вхождение двухвалентного хрома в галлиевую позицию можно исключить по тем же причинам, что для кристалла CdGa_2S_4 . Поэтому и в данном случае наиболее вероятной причиной появления сигналов на высоких частотах также является неконтролируемая примесь двухвалентного железа.

2.3. Кристалл ZnSe:Cr²⁺

2.3.1. Введение

Присутствие дополнительных линий ЭПР (кроме тех, что принадлежали иону Cr²⁺) в полупроводниковых кристаллах со структурой халькопирита с примесью хрома, явилось толчком для исследования нами методом высокочастотного ЭПР кристалла ZnSe, имеющего структуру сфалерита. В отличие от тройных полупроводниковых соединений, данный кристалл ранее был подробно изучен, в том числе и методами парамагнитного резонанса. В первой работе, где наблюдался резонансный переход внутри дублета $|\pm 2\rangle$, было установлено, что внедрение двухвалентного хрома в решетку сопровождается тетрагональным искажением. Был также измерен g-фактор и начальное расщепление между уровнями дублета [30]. Впоследствии были выполнены работы с использованием многочастотной ЭПР-спектроскопии (14 ГГц, 20 ГГц и 35 ГГц). В результате этих исследований, а также измерений в дальнем ИК диапазоне удалось определить все спектральные параметры иона Cr²⁺ в ZnSe в рамках теории спин-гамильтониана [15]. Подробное изучение ZnSe, с примесью хрома выполнено недавно уже с использованием техники высоких частот и больших магнитных полей (до 20 Т) [31]. В теоретическом описании полученных результатов был использован гамильтониан, включающий кристаллическое поле, ян-теллеровское и спин-орбитальное взаимодействие. Однако верхняя частотная граница спектрометра составляла лишь 210 ГГц (7 см⁻¹). Поскольку дополнительные линии в тройных полупроводниковых соединениях, изученных нами, имели расщепление около 10 см⁻¹, то вопрос об их возможном присутствии остался открытым.

Необходимо отметить, что интерес к полупроводниковым соединениям типа A^{II}B^{VI} с переходными ионами связан еще с возможным упорядочением магнитных моментов примесей. Это открывает перспективы их использования

в устройствах спинтроники. Как было изложено выше, в настоящее время кристаллы ZnSe:Cr^{2+} активно используются в лазерах ИК диапазона. Развитие технологии приводит к новым типам устройств. В частности, одним из альтернативных способов получения лазерной генерации является создание эпитаксиальных слоев ZnSe , допированных хромом. При этом типы занимаемых позиций и валентность примеси вновь становятся предметом исследования, в том числе и методом ЭПР [32]. Исходя из существующих задач мы предприняли исследование кристалла ZnSe:Cr в расширенном диапазоне частот.

2.3.2. Экспериментальные результаты

Были исследован образец, полученный из Института Физики Металлов УрО РАН, который имел концентрацию примеси хрома 0.4 ат.%. Поскольку основной целью исследований был поиск новых центров, образуемых ионами хрома во всем доступном нам частотном диапазоне, известные центры Cr^{2+} подробно не изучались. Необходимо при этом отметить сильное сходство результатов измерений известного центра Cr^{2+} с данными, полученными нами для тройных полупроводников. На рис. 2.18 представлена частотно-полевая зависимость переходов $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ от магнитного поля в кристалле ZnSe:Cr^{2+} , которая практически копирует график на рис. 2.4 для кристалла $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$. Разница лишь в небольшом отличии расщепления в нулевом поле и количестве одновременно наблюдаемых линий. В тиогаллате кадмия линейная и нелинейная зависимость соответствует параллельной и перпендикулярной ориентации тетрагональной оси кристалла относительно магнитного поля.

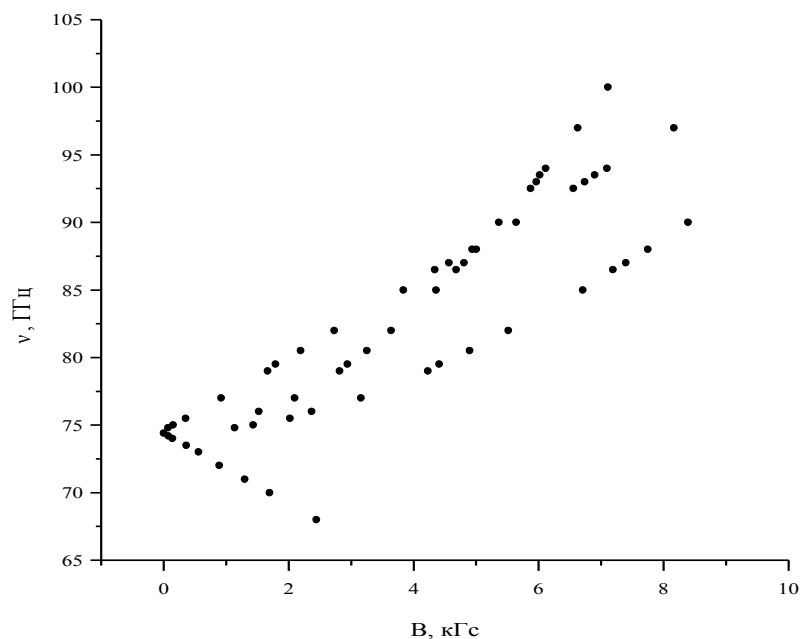


Рисунок 2.18 – Зависимости частот резонансных переходов $|0 \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ от магнитного поля иона Cr^{2+} в кристалле ZnSe. $B \parallel \langle 100 \rangle$.

В ZnSe линии для взаимно перпендикулярных ориентаций регистрируются одновременно из-за наличия трех магнитно неэквивалентных позиций. Нам удалось прямым методом уточнить величины известных расщеплений между синглетом и дублетом, а также между двумя дублетами, которые оказались равными 74.4 ГГц и 224 ГГц (± 0.5 ГГц). При этом в данном кристалле была также исследована примесная теплоемкость. (Измерения проведены в ИФМ УрО РАН). На основе этих измерений была определена энергия внутрицентровых переходов, которая составила значение 7 см^{-1} (210 ГГц), что согласуется с нашими результатами. В целом измерения спектров ЭПР ионов Cr^{2+} в ZnSe подтвердили ранее полученные данные. Однако на частотах, превышающих линии возбуждения иона Cr^{2+} , в отличие от тройных полупроводников никаких новых сигналов обнаружено не было. Этот факт согласуется с нашим предположением, что отсутствие люминесценции в ИК-диапазоне у тройных полупроводников связано с дополнительным центром,

которого у ZnSe нет. Вместе с тем мы обнаружили слабые сателлитные линии рядом с интенсивными линиями двухвалентного хрома. Хотя интенсивность сателлитов была слишком мала, чтобы провести полные исследования и имело место наложение на интенсивные линии иона Cr^{2+} , нам удалось построить их частотно-полевую зависимость вблизи зависимости резонансного перехода $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ двухвалентного хрома (рис. 2.19).

Также можно обратить внимание на схожесть зависимости для иона Cr^{2+} в ZnSe с аналогичной зависимостью для $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ в ориентации $\text{B}\parallel\text{a}$ (рис. 2.3). Природа сателлитов, скорее всего, связана с образованием парных центров хрома.

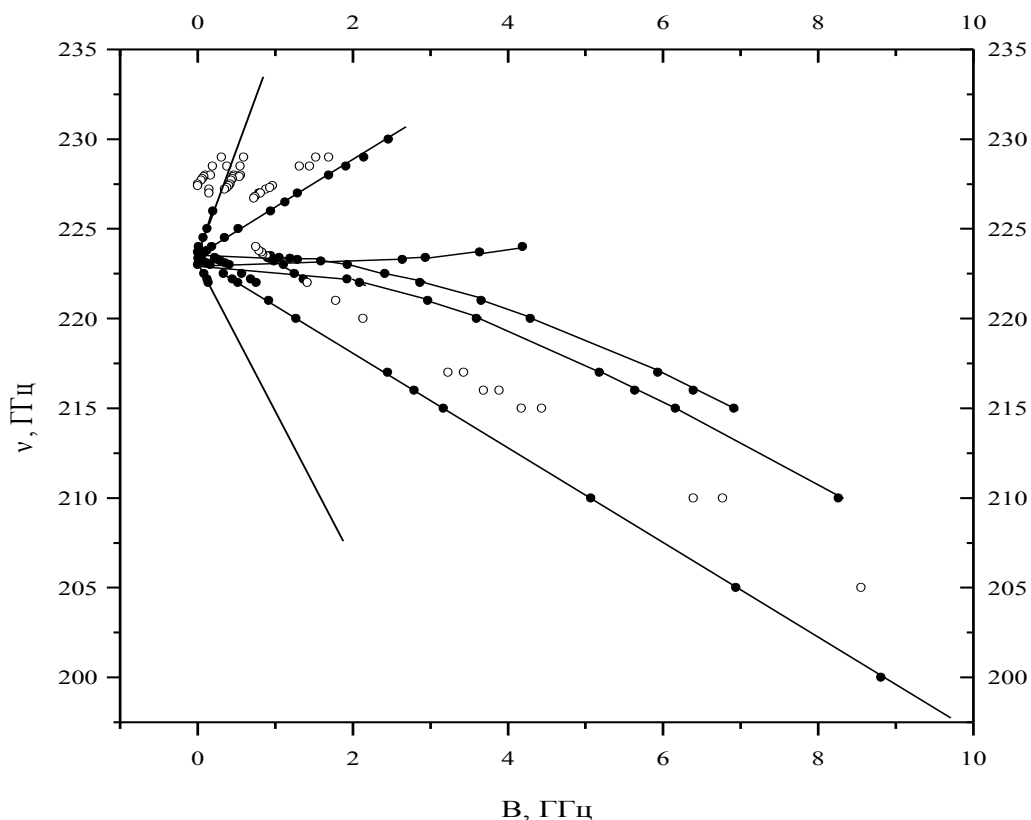


Рисунок 2.19 – Зависимость резонансных переходов от магнитного поля в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}$. $\text{B}\parallel\langle 100\rangle$. Черные точки соответствуют Cr^{2+} , светлые кружки – сателлитные линии.

2.4. Примесные ионы Cr^{2+} в кристаллах CaF_2 и CdF_2

2.4.1. Введение

Активированные кристаллы структурного ряда флюоритов находят самое широкое практическое применение и хорошо исследованы методом ЭПР. Кристаллическая решетка кристалла CaF_2 представлена на рис. 2.20. При допировании кристаллов ионы переходной группы замещают кальций и находятся в окружении восьми ионов фтора, образующих идеальный куб. В случае ионов Cr^{2+} теория кристаллического поля предсказывает, что основным уровнем должен быть орбитальный триплет ${}^5\text{T}_{2g}$. Как и в кубическом кристалле ZnSe , внедрение ионов двухвалентного хрома во флюориты сопровождается статическим эффектом Яна-Теллера, что отражается на спектрах ЭПР. Для изучения центров двухвалентного хрома ранее использовалась техника высоких частот. В частности, нами были исследованы кристаллы $\text{BaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [33, 34]. Результаты работы отражены в диссертации В.Ф.Тарасова. [4]. Было установлено, что симметрия центров понижается до тетрагональной в случае BaF_2 и до ромбической для SrF_2 . Определены спектральные параметры, на основе которых было получены теоретические зависимости описывающие экспериментальные. Следующим шагом в исследовании центров Cr^{2+} во флюоритах стали кристаллы CaF_2 и CdF_2 .

Необходимо отметить, что ранее методом традиционной ЭПР-спектроскопии уже были попытки изучить эти образцы [35-37]. В случае [35] наблюдался лишь один резонансный переход. Хотя авторы сообщали о ромбическом центре, отсутствовала какая-либо теоретическая интерпретация результатов. В последующей работе [37] наблюдалось два перехода типа $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ и $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$, а расщепление между уровнями $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ определялось по температурной зависимости населенностей спиновых уровней

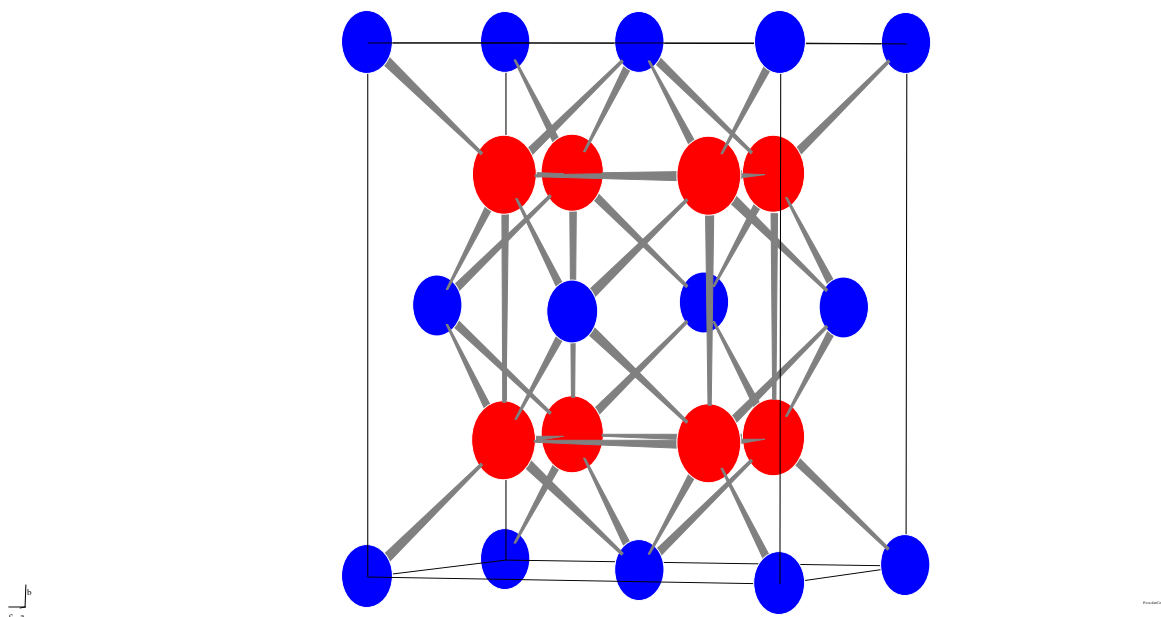


Рисунок 2.20 – Кристаллическая структура кристалла CaF₂. Маленькие шары – кальций, большие шары – фтор.

энергии. Подобный способ определения параметров дает очень приближенные значения.

В кристалле CdF₂ наблюдалось два перехода [36] и на основе эффективного спин-гамильтониана ромбической симметрии были получены параметры спинового гамильтониана. Однако полученные величины сильно отличались от значений, полученных для SrF₂ и CaF₂, что казалось маловероятным, если учитывать схожесть комплексов. Таким образом, целью исследования явилось получение достоверных данных на основании наблюдения всей совокупности возможных резонансных переходов. При этом результаты исследований методом высокочастотного ЭПР для данного кристалла были дополнены измерениями на стандартных ЭПР спектрометрах X- и Q-диапазонов. (Измерения и теоретический расчет выполнены д. ф.-м. н. КГЭУ В.А.Улановым).

2.4.2. Экспериментальные результаты и их интерпретация

Используя возможности традиционной и высокочастотной ЭПР спектроскопии в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdF}_2:\text{Cr}$ были зарегистрированы все возможные резонансные переходы двухвалентного хрома. На рис. 2.21 представлены зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля, полученные на высоких частотах. Для упрощения рисунков на графике показаны лишь те резонансные переходы, у которых ось z параллельна вектору внешнего магнитного поля. В эксперименте наблюдаются также еще линии ЭПР, обусловленные переходами от остальных пяти магнитно-неэквивалентных центров.

Угловые зависимости спектров ЭПР измерялись на стандартных спектрометрах X- и Q-диапазонов. На частоте 37 ГГц удалось наблюдать не только внутридублетные резонансные переходы, но и переходы $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$. Поскольку в случае промышленных спектрометров частота определялась с гораздо лучшей точностью, это позволило при численной подгонке результатов определить константы спин-гамильтониана с меньшими погрешностями.

Теоретическое описание результатов сделано на основе спин-гамильтониана вида:

$$H = \beta B g S + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4. \quad (2.4)$$

Были получены следующие значения параметров для CdF_2 $B_2^0 = -27700 \pm 50$, $|(B_2^2 - 4B_4^2)| = 900 \pm 30$, $B_4^0 \approx 5$, $|B_4^2| = 45 \pm 5$, $g_x = 1.978 \pm 0.005$, $g_y = 1.995 \pm 0.005$, $g_z = 1.946 \pm 0.005$; для кристалла CaF_2 $B_2^0 = -28400 \pm 100$, $|(B_2^2 - 4B_4^2)| = 1800 \pm 50$, $B_4^0 \approx 3$, $|B_4^2| = 25 \pm 10$, $g_x = 1.97 \pm 0.01$, $g_y = 1.98 \pm 0.01$, $g_z = 1.94 \pm 0.01$. Выбор осей соответствовал следующей установке: X \parallel $\langle 001 \rangle$, Y \parallel $\langle 1-10 \rangle$, Z \parallel $\langle 110 \rangle$.

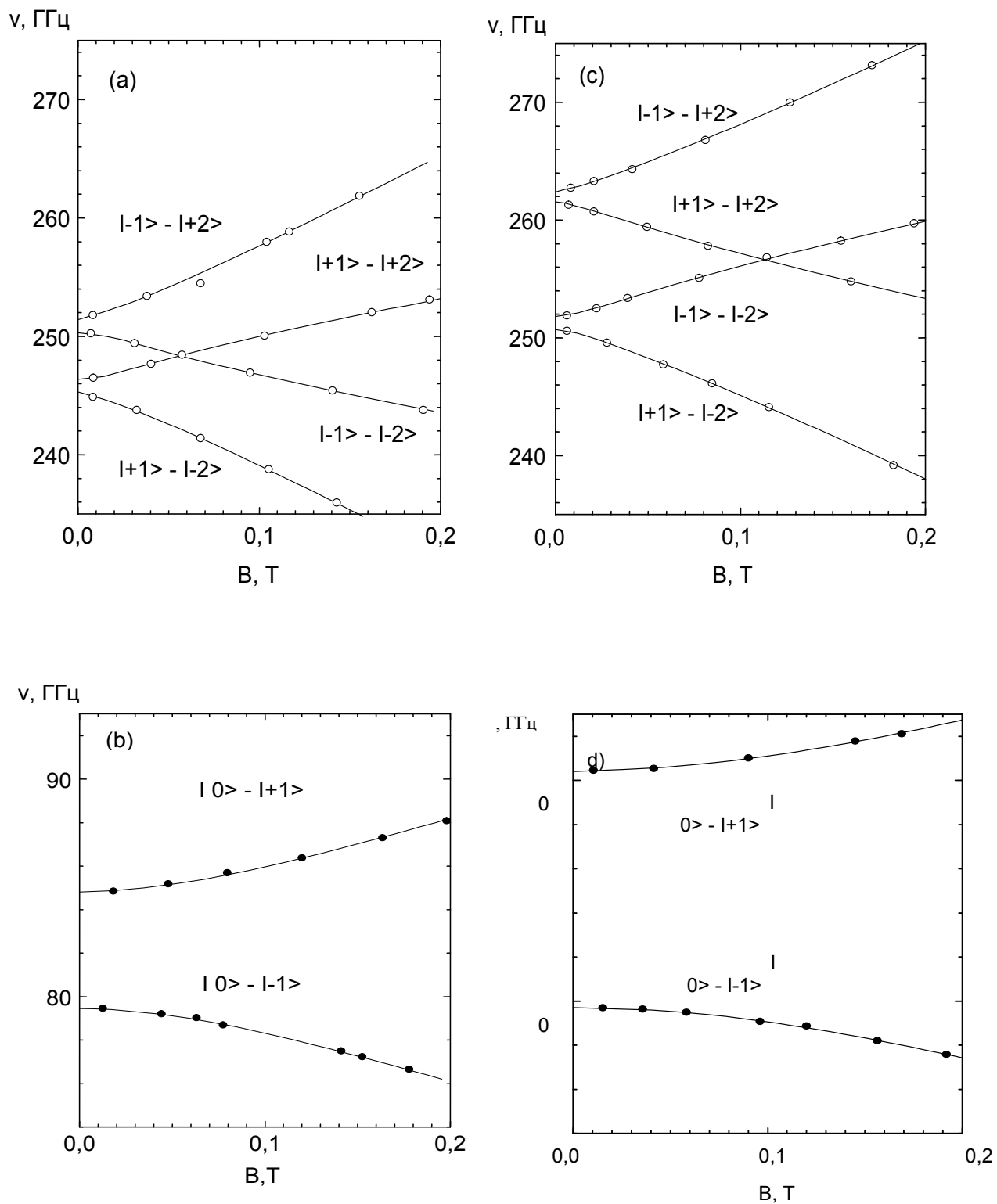


Рисунок 2.21 – Графики зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля. а, в – CdF₂, с, d – CaF₂. Линия – теория, точки – эксперимент.

Ось z выбрана в соответствии с требованием, чтобы модуль коэффициента B_2^0 в гамильтониане имел максимальное значение. Хотя мы имели значения расщеплений в нулевом поле измеренные прямым методом и угловые зависимости ряда резонансных переходов однозначно определить все 8 параметров спин-гамильтониана не удалось. Для нахождения собственных значений спин-гамильтониана использовался метод итераций. На первом этапе определялись приближенные параметры «укороченного гамильтониана»

$$H^{(0)} = \beta B g^{(0)} S + (B_2^0)^{(0)} O_2^0 + (B_2^2)^{(0)} O_2^2, \quad (2.5)$$

где $(B_2^0)^{(0)}$ и $(B_2^2)^{(0)}$ – приближенные значения параметров B_2^0 и B_2^2 , определяемые из расщепления спиновых уровней в нулевом магнитном поле, а из угловых зависимостей на 37 ГГц определялись приближенные значения компонент g -тензора: $g_i^{(0)}$ ($i = x, y, z$). Для энергий нулевого приближения находились новые волновые функции. Затем, используя полный гамильтониан и новые волновые функции, строилась система уравнений, где разность между измеренным и вычисленным квантом для каждой точки угловой зависимости в явном виде зависела от параметров спин-гамильтониана. Нахождение параметров производилось методом наименьших квадратов. Однако, оказалось, что детерминант матрицы коэффициентов близок к нулю, что означало невозможность однозначного определения параметров. Была найдена линейная зависимость между столбцами при неизвестных B_2^2 и B_4^2 . Эта линейная зависимость приближенно соответствует выражению $(B_2^2 - 4B_4^2)$. Также из анализа результатов следовало, что если набор экспериментальных точек ограничить резонансными переходами $|-2\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|-1\rangle \leftrightarrow |1\rangle$, то решение системы становится чрезвычайно чувствительными к ошибкам эксперимента. Это может объяснить ошибочную интерпретацию авторами [36] наблюдавшихся ими спектров.

2.5. Примесные ионы Fe^{2+} в кристалле форстерита (Mg_2SiO_4)

2.5.1. Введение

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. Исторически оливины с $x > 0.9$ в минералогии часто называют форстеритом, однако в большинстве работ посвященных форстериту исследуется синтетические кристаллы Mg_2SiO_4 . Поскольку размеры элементарной ячейки возрастают от форстерита к фаялиту, это параметр может быть использован для идентификации образцов. Чистый форстерит в виде минерала на Земле встречается редко, однако является основным компонентом межзвездной пыли. Следы форстерита находят на астероидах, метеоритах и кометах. Таким образом, изучение спектроскопических свойств форстерита имеет значение для минералогии и астрофизики. В настоящее время в Mg_2SiO_4 методом ЭПР-спектроскопии исследованы разные переходные ионы (Ti^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) [38-47].

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 (Пр. гр. P_{bnm}), которая образована искаженной гексагонально-плотной упаковкой атомов кислорода. Половину октаэдрических пустот занимают ионы Mg^{2+} , причем имеется две структурно-неэквивалентные магниевые позиции. В литературе их обозначают как M1 и M2. Локальные симметрии этих позиций C_i и C_s соответственно. Октаэдры, занимаемые магнием, образуют сжатую цепь, лежащую параллельно оси c -кристалла. На рис. 2.22 представлена проекция октаэдров M1 и M2 на плоскость bc . Цепь

незанятых октаэдров имеет ту же форму и смещена на $b/2$ в этой плоскости. Следующий слой занятых октаэдров смещен на $a/2$ относительно первого слоя и располагается над цепью незанятых октаэдров. Ионы Fe^{2+} замещают магний в обоих октаэдрических позициях M1 и M2. Некрамерсовый ион Fe^{2+} в кристаллическом поле низкой симметрии имеет синглетные уровни энергии. Энергетические интервалы между синглетами превышают кванты стандартных спектрометров ЭПР. Причем в отличие от сходной ситуации для ионов Cr^{2+} , величины констант тонкой структуры для Fe^{2+} превышают аналогичные значения для Cr^{2+} . Причина этого, прежде всего, связана с соотношением между константами спин-орбитальной связи для ионов Cr^{2+} и Fe^{2+} . Для свободного иона Cr^{2+} $\lambda = 57 \text{ см}^{-1}$, а для Fe^{2+} $\lambda = -100 \text{ см}^{-1}$. При этом константа тонкой структуры $D \sim \lambda^2/\Delta$, где Δ - расщепление основного терма в кубическом поле. [48]. В целом, при исследовании ионов Fe^{2+} в разных кристаллах методом высокочастотной ЭПР спектроскопии с квантом энергии до 30 см^{-1} не удастся

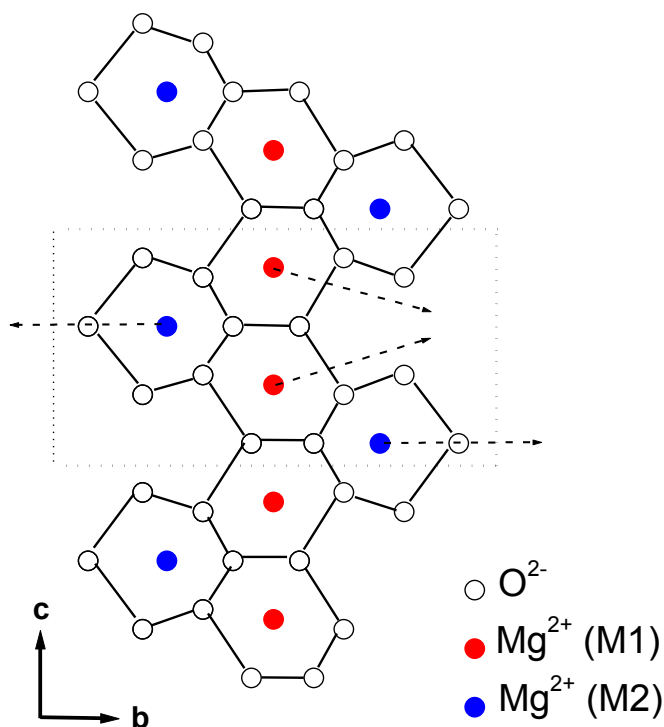


Рисунок 2.22 – Проекция кислородных октаэдров занимаемых ионами магния на плоскость bc .

зарегистрировать все резонансные переходы в пределах спиновых состояний основного орбитального синглета. Ранее, имея верхнюю частотную границу спектрометра 535 ГГц, нам удалось зарегистрировать лишь один из резонансных переходов, принадлежащих иону Fe^{2+} в позиции M1 [45]. При расширении верхней границы до 850 ГГц, обнаружены дополнительные резонансные переходы для центра двухвалентного железа в позиции M1 и впервые обнаружены спектры ЭПР иона Fe^{2+} в позиции M2.

2.5.2. Образцы

Нами исследован ряд кристаллов, содержащих ионы Fe^{2+} . Один из образцов любезно предоставил Dr. H. Rager (Университет г. Марбург, Германия). Кристалл желтого цвета неправильной формы имел максимальные и минимальные размеры 14 и 7 мм соответственно. Далее по тексту он обозначается как образец № 1. Второй кристалл форстерита (№ 2), выращенный методом Чохральского в атмосфере кислорода (Кубанский госуниверситет, г. Краснодар), был допирован хромом, однако содержал железо как неконтролируемую примесь. Атомно-адсорбционный анализ дал содержание железа на уровне 9×10^{-3} вес.%. Образец размером 5x7x12 мм был зеленоватым, голубоватым и розоватым в направлениях a , b и c соответственно, что соответствует описаниям образцов с примесью хрома [49]. Были исследованы также природные кристаллы форстерита. Прозрачные бесцветные кристаллы с месторождения Кухи-Лал (Таджикистан) имели небольшие размеры и имели одинаковые спектры ЭПР. Измерения были проведены на самом большом (4x5x6 мм) образце, чтобы получить максимальное отношение сигнал/шум. Для определения величин постоянной решетки исследуемых кристаллов использовались рентгеновские дифрактометры ДРОН-3М и ДРОН-7, а также программы MAUD и LAPOD [50-

52] (Измерения дифрактограмм и расчеты постоянных решетки выполнены н.с. КФТИ КазНЦ РАН Шустовым В.А.).

2.5.3. Экспериментальные результаты

Определенные величины постоянных решетки представлены в Таблице 2.2. Значения для синтетических и природных образцов практически одинаковые. Это свидетельствует о малой концентрации ионов Fe^{2+} в природных образцах. Однако желтоватый цвет образца № 1 указывает, что содержание двухвалентного железа в нем больше, чем в природных кристаллах. Чтобы проконтролировать присутствие в природных образцах других переходных ионов были выполнены измерения на стандартных спектрометрах X- и Q-диапазонах при температурах 4.2 К и 300 К.

Таблица. 2.2 – Размеры элементарной ячейки природного и синтетических форстеритов.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Природный форстерит	4.7545 (0.0006)	10.1978 (0.0009)	5.9809 (0.0005)
Синтетический форстерит № 1	4.7555 (0.0002)	10.1937 (0.0003)	5.9804 (0.0002)
Синтетический форстерит № 2	4.7541 (0.0003)	10.1945 (0.0005)	5.9804 (0.0003)

Были обнаружены только известные спектры ЭПР Mn^{2+} в позиции M2 [40]. Для надежной идентификации спектров мы исследовали методом высокочастотного ЭПР также кристалл природного оливина. Кристалл зеленого цвета, длиной около 15 мм имел форму призмы. Рентгеновские измерения были затруднены сильной мозаичностью, поэтому надежно была

измерена только величина $b=10.2115 \pm 0.0083 \text{ \AA}$. Оценка содержания железа по постоянной решетки дала величину $\sim 10 \% \text{ Fe}^{2+}$ [53].

Полученные нами высокочастотные спектры ЭПР свидетельствовали, что ионы Fe^{2+} занимают в две октаэдрические позиции. На рис. 2.23 показаны примеры зарегистрированных сигналов для разных образцов. В пределах доступного нам частотного диапазона в нулевом магнитном поле энергетические уровни иона Fe^{2+} представляли собой три синглета. Для позиции М1 измеренные величины РНП были 96, 579 и 675 (± 0.5) ГГц, а для М2 – 112, 721 и 833 (± 0.5) ГГц. На рис. 2.24 и 2.25 показаны зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для ориентации $\mathbf{V}||\mathbf{a}$ и $\mathbf{V}||\mathbf{c}$.

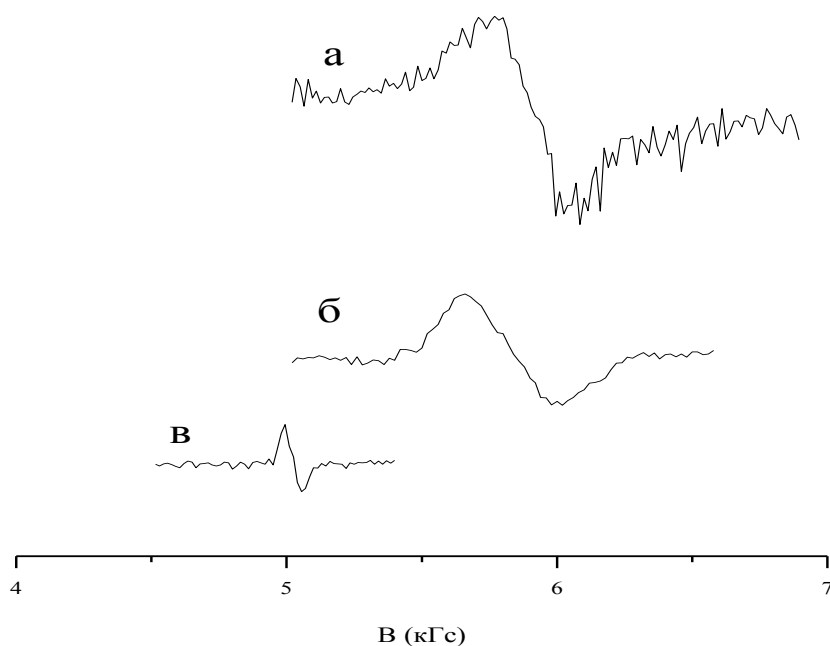


Рисунок 2.23 – Спектры ЭПР в ориентации кристалла $\mathbf{V}||\mathbf{c}$. а – образец № 1 частота 843 ГГц, б – природный форстерит, частота 132 ГГц, в – образец № 2, частота 119 ГГц.

Угловые зависимости спектров ЭПР представлены на рис. 2.26 и 2.27. Для позиции М1 регистрировались 4 магнитно-неэквивалентных центра. Углы отклонения z -оси составили 3° и 12.5° относительно кристаллографической оси

a в плоскостях (ab) и (ac) соответственно. Для позиции M2 регистрировалась одиночная линия. Поскольку локальная симметрия M2 – зеркальная плоскость, то одна из магнитных осей должна совпадать с осью c кристалла, а две другие должны лежать в плоскости (ab) . В нашем случае z -ось иона Fe^{2+} совпадает с c -осью кристалла, поэтому магнитно-неэквивалентные центры не регистрируются. При этом небольшой диапазон углов, при которых наблюдается одиночная линия двухвалентного железа, привели к тому, что в нашей первой работе [45] этот центр не был обнаружен.

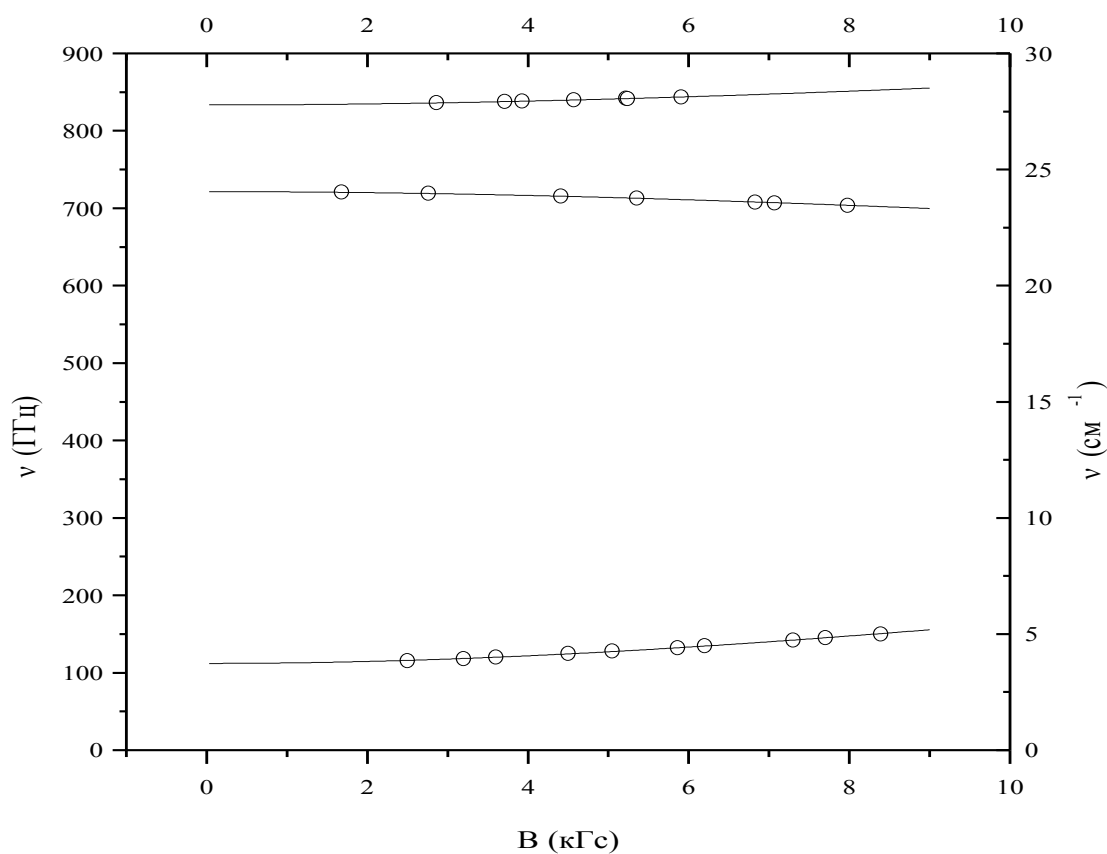


Рисунок 2.24 – Частотно-полевые зависимости резонансных переходов иона Fe^{2+} в позиции M2. Ориентация $\mathbf{B}||c$. Линия – теория, точки – эксперимент.

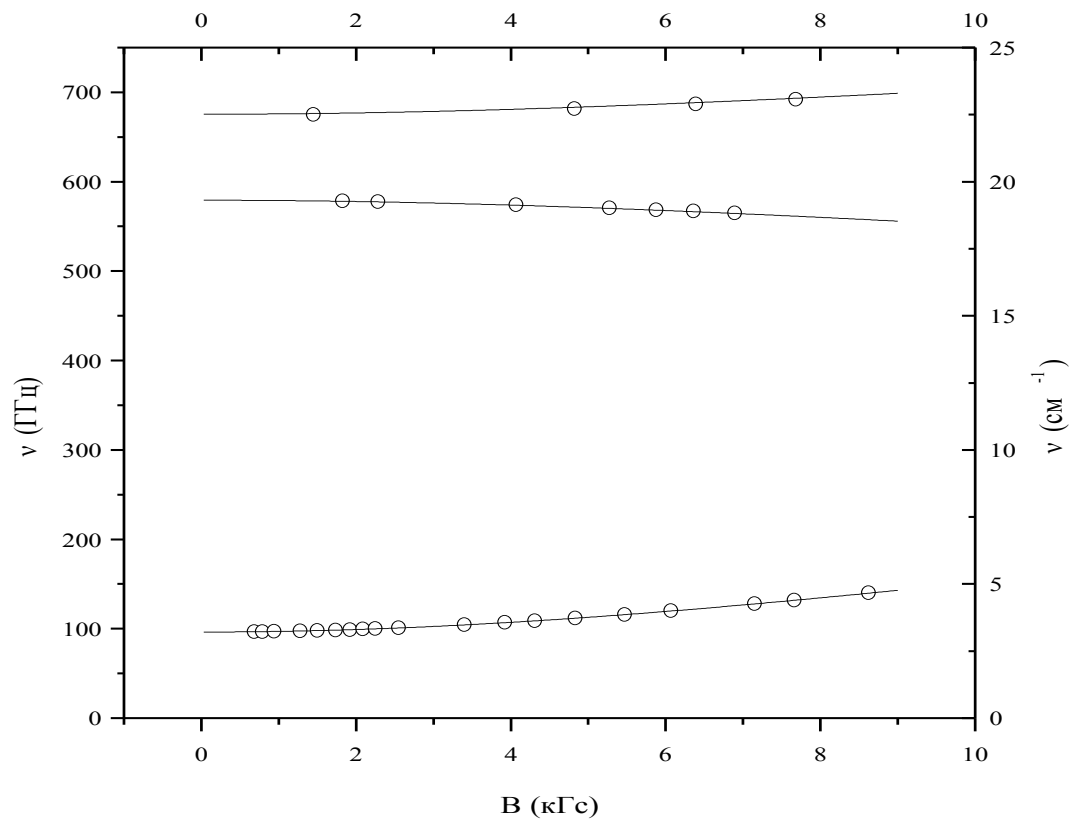


Рисунок 2.25 – Частотно-полевые зависимости резонансных переходов иона Fe^{2+} в позиции М1. Ориентация $\mathbf{B}||a$. Линия – теория, точки – эксперимент.

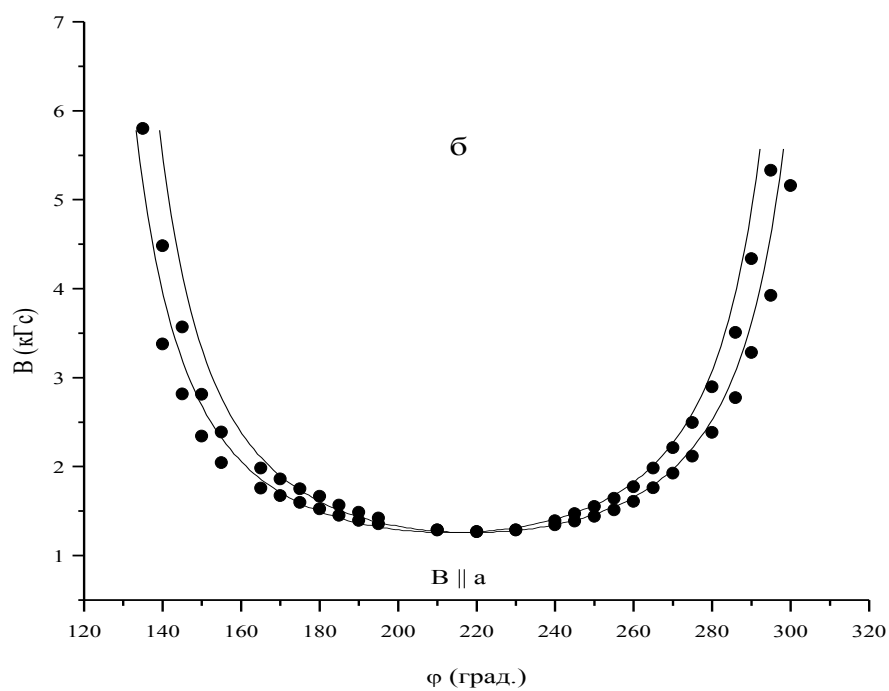
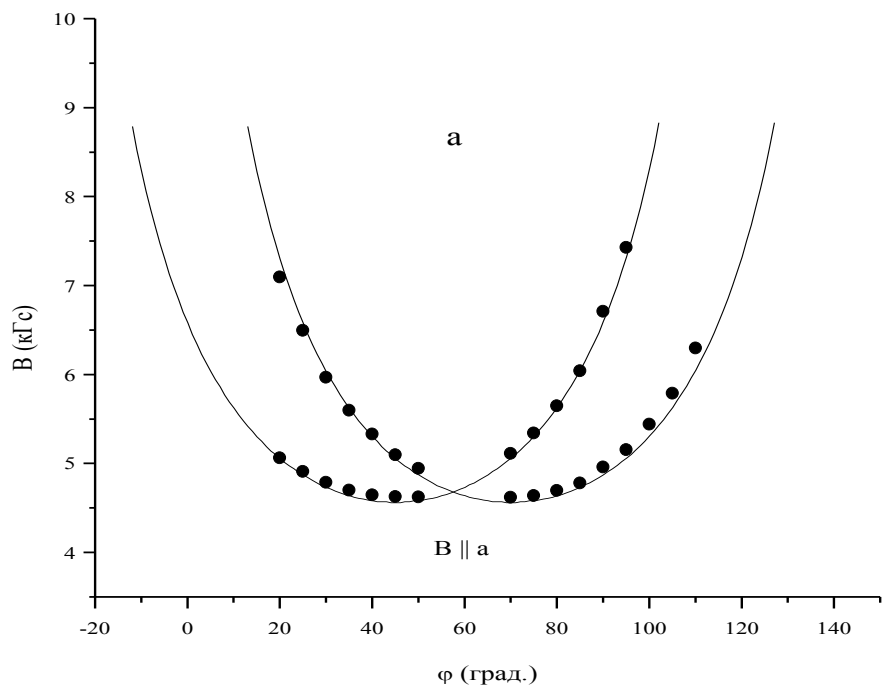


Рисунок 2.26 – Угловые зависимости спектров ЭПР иона Fe^{2+} в позиции М1. а – частота 97.8 ГГц, вращение в плоскости (ac), б – частота 97.4 ГГц, вращение в плоскости (ab). Линия – теория, точки – эксперимент.

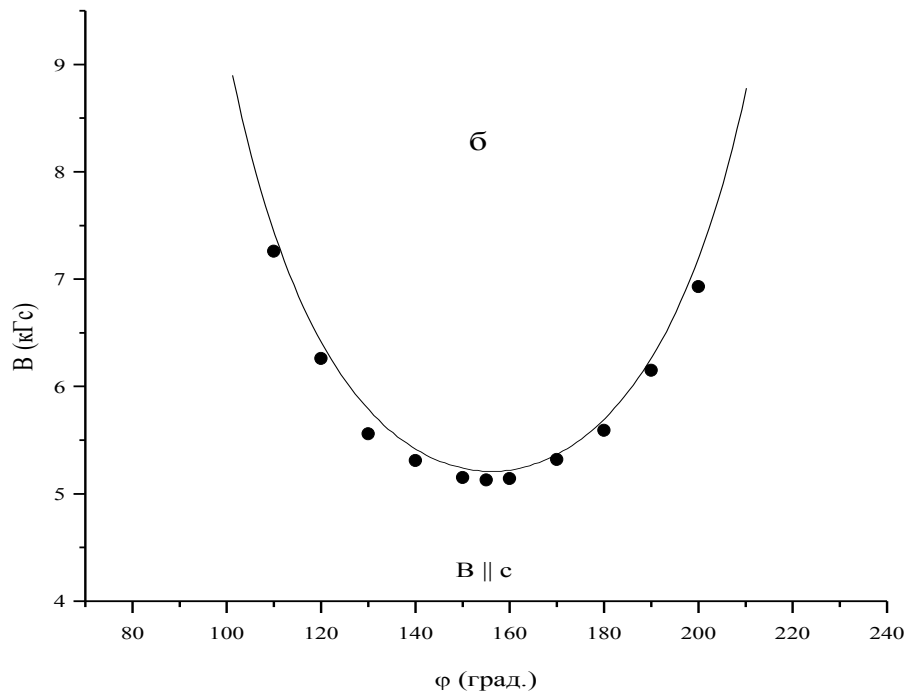
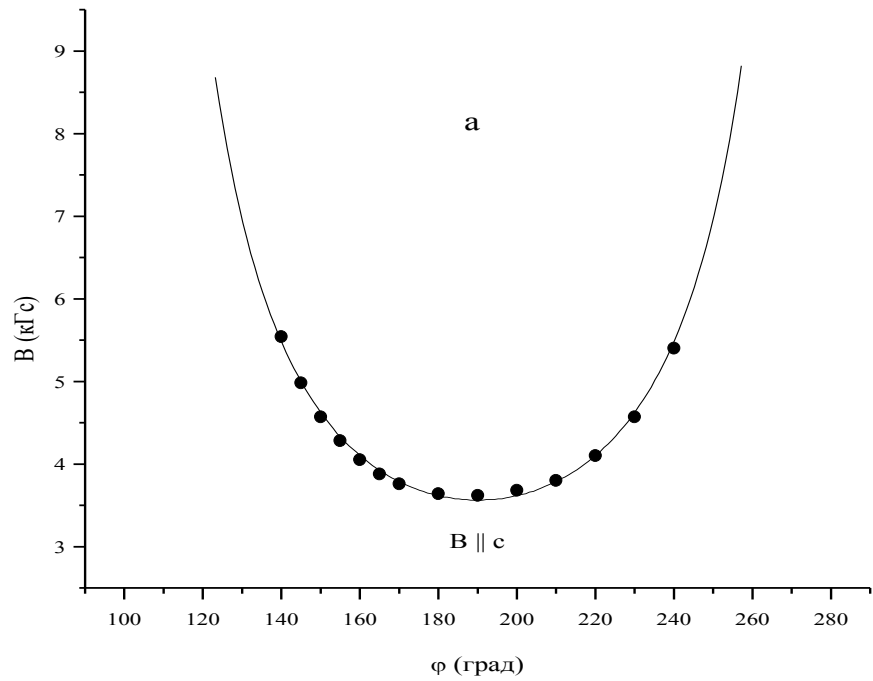


Рисунок 2.27 – Угловые зависимости спектров ЭПР иона Fe^{2+} в позиции M2. а – частота 120 ГГц, вращение в плоскости (ac), б – частота 128 ГГц, вращение в плоскости (bc). Линия – теория, точки – эксперимент.

Низкочастотные резонансные переходы с РНП равными 96 ГГц и 112 ГГц были более интенсивными в коллинеарной поляризации ($B_1 || B_0$). Главное отличие спектров ЭПР синтетических и природного форстерита заключалось в ширинах линий. Ширина линии низкочастотного перехода для позиции М1 в природном форстерите была в три раза больше чем в синтетическом № 2. Для позиции М2 соотношение было 9:2. Измерение ширин линий низкочастотных переходов образца № 1 не представлялось возможным, т.к. линии представляли собой полосы со структурой (рис. 2.28).

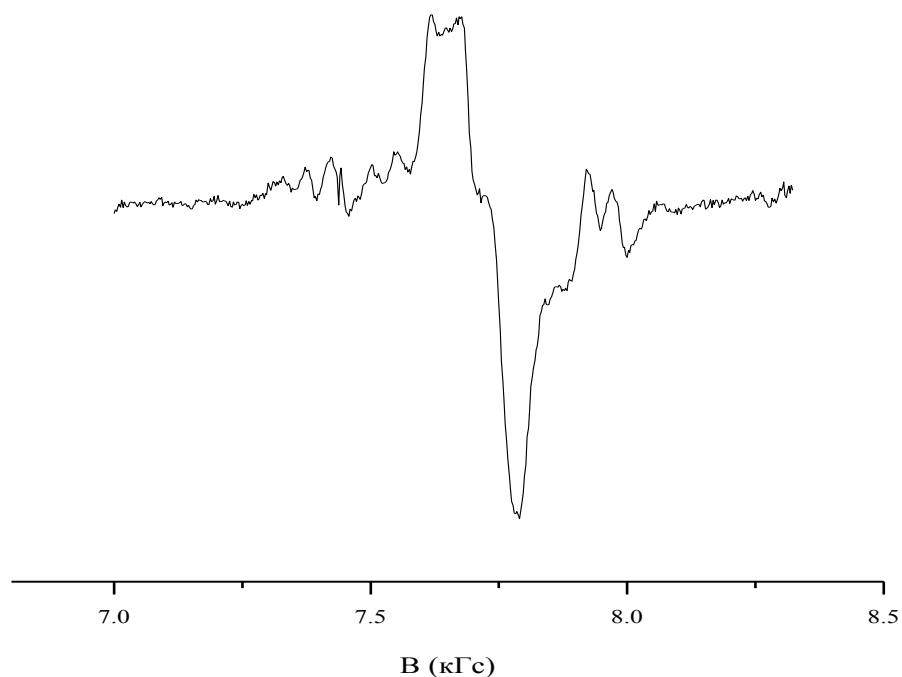


Рисунок 2.28 – Спектр ЭПР синтетического форстерита № 1. Центр М2. $B || c$. Частота 145 ГГц.

Причина такой формы специально не исследовалась, но можно предположить, что из-за повышенной концентрации ионов Fe^{2+} , в кристалле

начинают образовываться разного рода кластеры, которые вносят небольшие возмущения в кристаллическое поле изолированных ионов. Подтверждением этого служит большое количество сателлитных линий с близкими значениями РНП и похожими угловыми зависимостями, которые, вероятно, принадлежат этим дополнительным центрам, связанным с ионами Fe^{2+} , и которые остались за пределами наших исследований. При наблюдении высокочастотных переходов структура линий в образце № 1 не наблюдалась, но это, скорее всего, связано с малым отношением сигнал/шум на высоких частотах из-за малых мощностей микроволновых генераторов.

Попытки зарегистрировать сигналы ЭПР в природном оливине оказались безуспешными. Отсутствие сигналов связано с большими ширинами линий. Однако мы получили подтверждение существования поглощения вблизи РНП 112 ГГц для позиции М2, используя частотную развертку спектрометра. Поскольку выходная мощность генераторов ЛОВ сильно зависит от частоты, необходимо было нормализовать характеристику генератора. Мы использовали следующую методику. Измерялись спектры пропускания кристалла по мощности (Tr) при постоянных магнитных полях 0.5 и 9.5 кГс. Излучение модулировалось механическим прерывателем с частотой 23 Гц. Спектры сохранялись в компьютере, а затем вычислялось отношение $\text{Tr}_{0.5}/\text{Tr}_{9.5}$. Полученный график для ориентации кристалла $\text{V}||\text{c}$ представлен на рис. 2.29. Можно заметить, что вблизи РНП центра М2 (112 ГГц) отношение меньше единицы, а начиная с частоты 140 ГГц отношение больше единицы. Это означает, что существует линия поглощения, которая зависит от магнитного поля. Используя рис. 2.29 можно сделать приближенную оценку ширины линии. Она составляет примерно 20 ГГц, что соответствует ширине ~ 6 кГс для магнитной развертки. При таких условиях метод регистрации ЭПР на частоте магнитной модуляции становится неэффективен, что и привело к отсутствию сигналов ЭПР в виде первой производной поглощения.

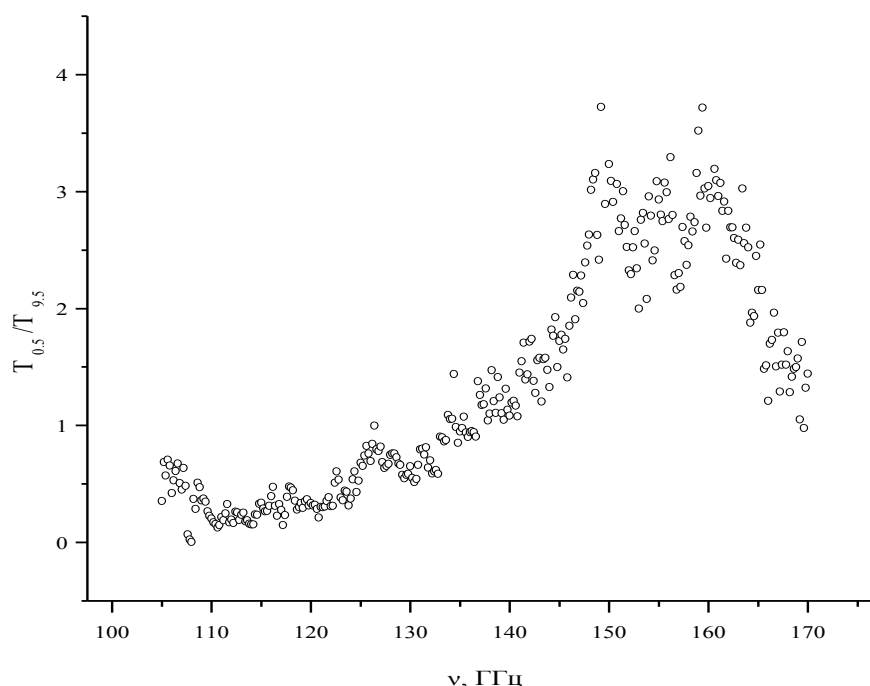


Рисунок 2.29 – Отношение коэффициентов пропускания природного оливина при значениях постоянного магнитного поля 0.5 и 9.5 кГс. $B \parallel c$.

Катионное упорядочение ионов $Fe^{2+}(M1)/Fe^{2+}(M2)$ определялось путем сравнения интегральных интенсивностей спектров ЭПР. Для этой цели спектры ЭПР записывались на частоте 120 ГГц, когда магнитное поле лежало в плоскости (ac) и было отклонено от оси a примерно на 40 градусов (рис. 2.30). При такой ориентации кристалла спектры от ионов Fe^{2+} в позициях M1 и M2 наблюдались одновременно на одной магнитной развертке. С учетом существования магнитно-неэквивалентных центров одинаковое соотношение $M1:M2 \approx 1:3$ было получено для природного форстерита и образца № 2. На рис. 2.30 положение линий ЭПР Fe^{2+} для разных кристаллов слегка отличаются из-за не полностью одинаковой ориентации. Кроме того в образце № 2 присутствуют линии иона Cr^{2+} , поскольку этот кристалл допирован хромом.

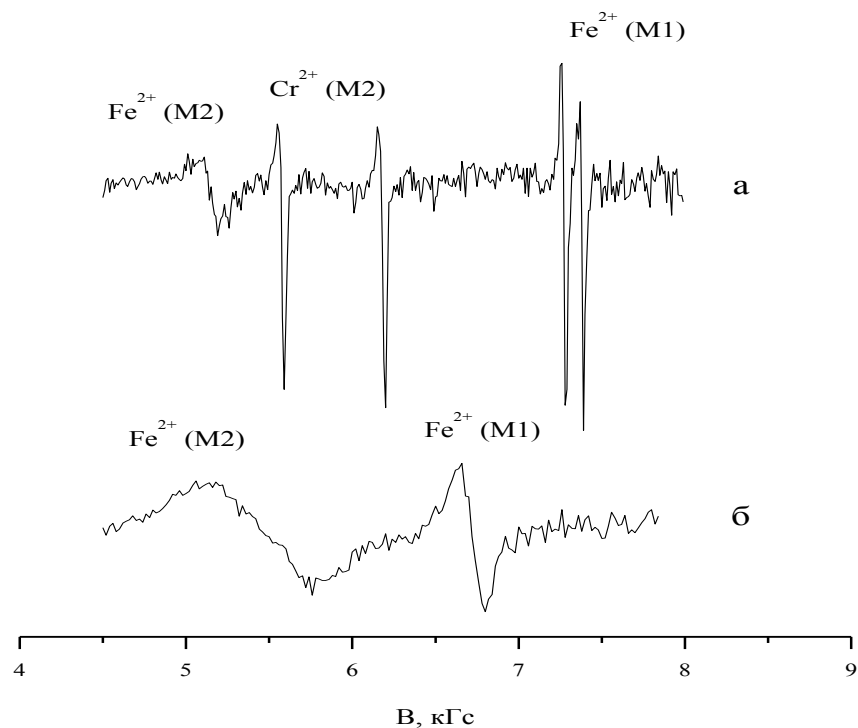


Рисунок 2.30 – Спектры ЭПР ионов Fe^{2+} в синтетическом кристалле № 2 и природном форстерите, и спектры Cr^{2+} в синтетическом образце. Частота 120 ГГц. Магнитное поле отклонено на $\sim 40^\circ$ от оси a в плоскости (ac) . а - синтетический, б - природный форстерит.

2.5.4. Теоретическая интерпретация и обсуждение результатов

Для теоретического описания результатов мы предположили, что система имеет эффективный спин $S=1$. Константы тонкой структуры и компоненты g -тензора находились из спин-гамильтониана

$$H = g_{\parallel} \beta B_z S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (2.6)$$

Для позиции M2 величины D , E и g_{\parallel} были определены из частотно-полевой зависимости (рис. 2.24), поскольку z -ось центра совпадала с c -осью кристалла. В случае центра M1 (рис. 2.25) мы приняли в расчет отклонение z -

оси от оси a кристалла. Величины g_{\perp} в расчете полагались равными 2.0. Отрицательный знак параметра D был определен из температурной зависимости спектров. В частности, интенсивности низкочастотных резонансных переходов с РНП=96 ГГц и РНП=112 ГГц не возрастали при увеличении температуры от 4.2 до 12 К. Кроме того, если бы знак D был положительным, населенность возбужденных уровней (удаленных на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ от основного для обоих случаев M1 и M2) была бы слишком мала, чтобы наблюдать низкочастотные переходы. Все расчеты сделаны с использованием языка MATLAB. Полученные параметры спин-гамильтониана представлены в Табл. 2.3. На рис. 2.24, 2.25, 2.26 и 2.27 результаты расчета представлены сплошной линией.

Таблица 2.3 – Константы спин-гамильтониана для ионов Fe^{2+} в позициях M1 и M2 в форстерите.

	D (ГГц)	E (ГГц)	g_{\parallel}	g_{\perp}
M1	-627.39	48.14	4.30	2.0
M2	-777.45	56.01	4.28	2.0

Сделанная нами идентификация высокочастотных ЭПР спектров основана на нескольких фактах. Во-первых, интенсивность сигналов возрастает при увеличении концентрации железа. Присутствие линии поглощения в природном оливине также подтверждает наше предположение. Во-вторых, измеренные величины g - факторов и констант тонкой структуры находятся в согласии с известными литературными данными. И, наконец, направления магнитных моментов, полученных в нашей работе, соответствуют известным данным для синтетического фаялита (Fe_2SiO_4). Ранее магнитные свойства антиферромагнитного фаялита были изучены методом упругого рассеяния нейтронов и с помощью измерений магнитной восприимчивости [54]. Было обнаружено, что магнитные моменты в позиции M2 параллельны c -оси кристалла для температуры ниже T_N ($T_N = 64.9 \text{ К}$), что соответствует нашим

результатам. В то же время направления магнитных моментов подрешетки Fe^{2+} в позициях M1 наклонены относительно кристаллографических осей и углы наклона зависят от температуры. В нашем случае для позиции M1 мы также имеем направления магнитных моментов с проекциями на все направления решетки.

Разные величины ширин линий низкочастотных переходов для природного и синтетического форстерита №2 объясняются в первую очередь несовершенством природного образца. Для позиции M2 отношение меньше, чем для M1. Мы полагаем, что причина этого в наличии магнитно-неэквивалентных центрах в позиции M1. Конструкция спектрометра позволяла производить вращение образца только в одной плоскости, так что всегда имело место небольшое рассогласование, когда кристаллографическая ось кристалла устанавливалась параллельно магнитному полю. Следовательно, ширины линий в эксперименте всегда были больше, чем для точных ориентаций $V||a$ и $V||c$. Для узких линий синтетического кристалла относительное увеличение ширины больше, чем для широких линий природного образца. Таким образом, отношение ширин для M2 позиций меньше, чем для позиций M1. Для высокочастотных переходов ширины линий имеют свои особенности. В синтетическом форстерите № 2 ширины этих линий примерно в десять раз больше, чем линии низкочастотных переходов для обоих позиций M1 и M2. Возможная причина этого рост неоднородной ширины при увеличении расщепления между уровнями.

Катионное упорядочения 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.

Количество работ, посвященных ЭПР-спектроскопии Fe^{2+} невелико. Для теоретического описания экспериментальных результатов используют разные подходы. Ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию d^6 . Основной терм 5D в кубическом поле расщепляется на орбитальный триплет и дублет. В случае октаэдрического окружения триплет является основным. Последующие расщепления зависят от соотношения между низкосимметричной частью кристаллического поля и спин-орбитальным взаимодействием. Когда расщепление между орбитальными уровнями превышает спин-орбитальную связь, успешно применяется спин-гамильтониан с $S=2$. Однако если имеется несколько отдельно расположенных уровней, часто используют эффективный гамильтониан, либо делается расчет, когда все уровни триплетта принимаются во внимание. Ситуация, сходная с нашей, ранее была изучена для иона Fe^{2+} в кристалле туттоновой соли $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Ион двухвалентного железа в этом соединении находится в окружении шести молекул воды. Атомы кислорода воды образуют искаженный октаэдр. Энергетическая схема электронных уровней похожа на исследованную нами. Основной и первый возбужденный уровень разделены энергетическим интервалом в 6.4 см^{-1} . Следующий синглет удален от основного на 29 см^{-1} . Более удаленные уровни отстоят от основного уровня уже на интервал около 100 см^{-1} . Теоретическое описание туттоновой соли было сделано с использованием формализма спин-гамильтониана, а также в рамках модели лигандного поля [55, 56]. Необходимо отметить, что экспериментальные результаты для туттоновой соли были получены с помощью набора разных методов, среди которых оптическая Фурье спектроскопия, ЭПР в дальнем ИК диапазоне, Мессбауэровские спектры в магнитных полях до 5 Т, измерения удельной магнитной восприимчивости. Низкая концентрация ионов железа в нашем случае ограничила привлечение дополнительных методов, хотя такие попытки были сделаны. В частности

были проведены измерения на Фурье-спектрометре высокого разрешения в ИК диапазоне (измерения провел к. ф.-м. н. С.А. Климин, Институт спектроскопии РАН, г. Троицк) в надежде расширить информацию о спектре возбуждения. Однако измерения оказались безуспешными. Таким образом, наши расчеты были ограничены только тремя уровнями энергии, между которыми мы наблюдали резонансные переходы. Важное замечание, которое необходимо сделать касается констант спин-гамильтониана. Поскольку линии ЭПР наблюдались в ограниченном интервале углов, а зеемановская энергия вносила лишь малый вклад в энергию кванта спектрометра (при точности определения частоты ± 0.5 ГГц), из анализа угловых диаграмм невозможно было надежно извлечь компоненты g-тензора. Подробно эта проблема обсуждалась в разделе, посвященном кристаллам AgGaS_2 и AgGaSe_2 .

2.6. Примесные ионы Cr^{4+} в кристалле форстерита

2.6.1. Введение

После открытия лазерного эффекта на тетраэдрически координированном четырехвалентном хrome [57] появился ряд работ, посвященных спектроскопии хрома в форстерите (см., например, работу [47] и ссылки в ней). Наши исследования методом высокочастотной ЭПР спектроскопии показали, что кроме ионов Cr^{3+} , в кристалле одновременно присутствуют ионы Cr^{2+} и обменно-связанные пары Cr^{3+} - Cr^{3+} [58]. Спектроскопия ионов Cr^{2+} подробно рассмотрена в диссертации В.Ф.Тарасова [4]. Изучение парных центров полностью не закончено, поэтому рассмотрим кратко спектры оптически активного Cr^{4+} . Величины РНП между основным и двумя возбужденными синглетами для Cr^{4+} ($S=1$) были определены ранее методом традиционной ЭПР-спектроскопии путем численного решения матрицы энергии спин-гамильтониана и составляли 2.05 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.

2.6.2. Экспериментальные результаты

На рис. 2.31 представлен вид спектра ЭПР иона Cr^{4+} резонансного перехода основной синглет – второй возбужденный синглет, измеренный на частоте 77.1 ГГц.

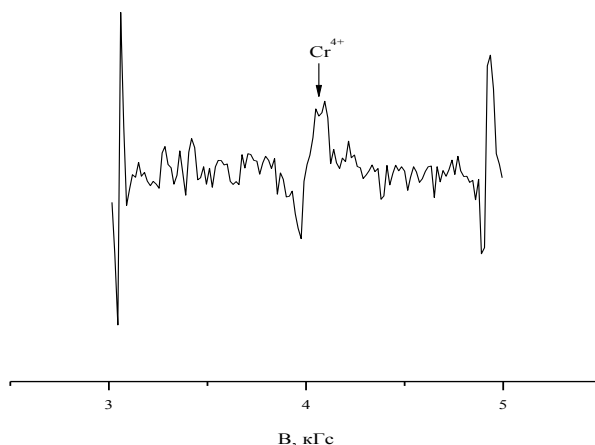


Рисунок 2.31 – Спектр ЭПР иона Cr^{4+} в Mg_2SiO_4 . Магнитное поле в плоскости ab . Частота 77.1 ГГц. Узкие линии принадлежат иону Cr^{3+} в позиции M1.

Отношение сигнал/шум оказалось невелико, поэтому измерения на меньших частотах (с основного на первый возбужденный синглет), где чувствительность спектрометра была меньше, не проводились. На рис. 2.32 представлена частотно-полевая зависимость резонансного перехода основной синглет-второй возбужденный синглет иона Cr^{4+} в форстерите. Как видно из

рис. 2.31 и рис. 2.32 на измеренных частотах одновременно присутствовали линии изолированного иона Cr^{3+} (в позиции M1) и обменно связанной пары

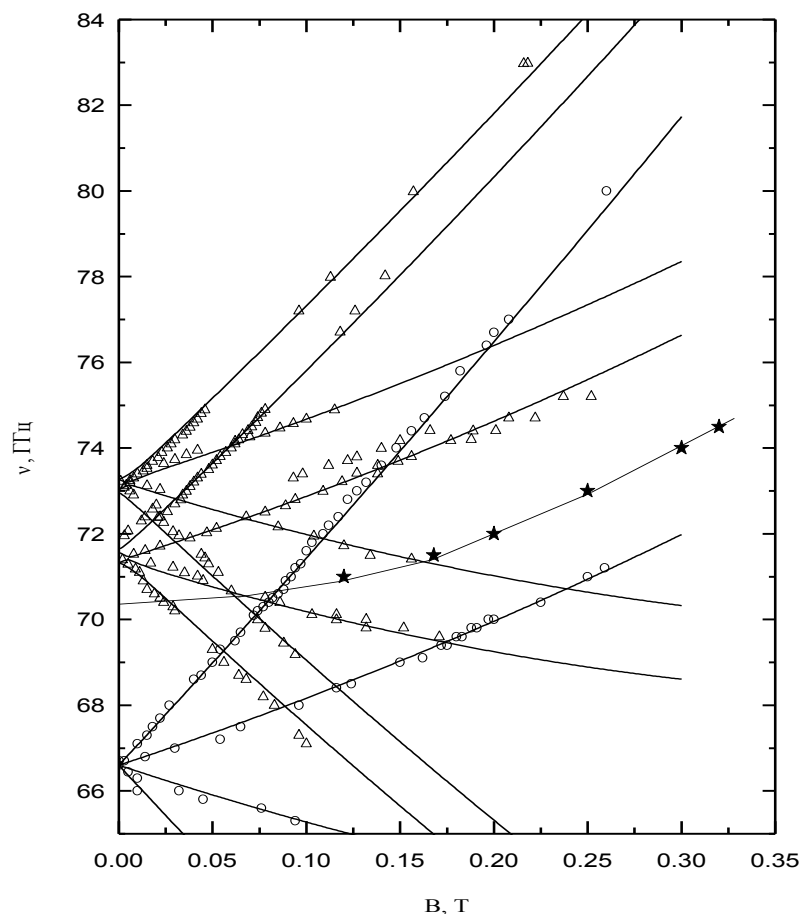


Рисунок 2.32 – Зависимость резонансных частот от магнитного поля в кристалле $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ в ориентации $B\parallel b$. Кружки- изолированный ион Cr^{3+} (M1), треугольники – димер $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, звездочки – Cr^{4+} . Линии проведены, чтобы проследить поведение каждого перехода.

$\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. Это обстоятельство препятствовало подробному изучению данного центра. Тем не менее, угловая зависимость, измеренная в ограниченном интервале углов, свидетельствовала о принадлежности линии ЭПР иону Cr^{4+} . Величина РНП, определенная нами, согласуется с ранее полученными

данными. Таким образом, наши измерения позволили подтвердить ранее полученные данные независимым методом.

2.7. Высокочастотная ЭПР спектроскопия кристалла $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$

2.7.1. Введение

Литиево-скандиевый германат – перспективный лазерный материал со структурой оливина [59]. В литературе, в отличие от форстерита, где применяют установку P_{bnm} , для германата 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 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ [60]. 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 $T = 300\text{K}$ (измерения выполнены в Казанском федеральном университете к.ф.-м.н. Галеевым А.А.) и измерения с использованием высокочастотного ЭПР-спектрометра при $T=4.2\text{ K}$.

2.7.2. Экспериментальные спектры ЭПР иона Cr^{3+}

Кристалл $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$ зеленого цвета был выращен методом кристаллизации из раствора в расплаве и имел хорошо выраженные ростовые

грани. Ориентация проводилась с помощью рентгеновского дифрактометра. Измерения выявили присутствие в кристалле ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} . Ионов двухвалентного хрома обнаружено не было. На рис. 2.33 показана угловая зависимость резонансных переходов иона Cr^{3+} в трех кристаллографических плоскостях.

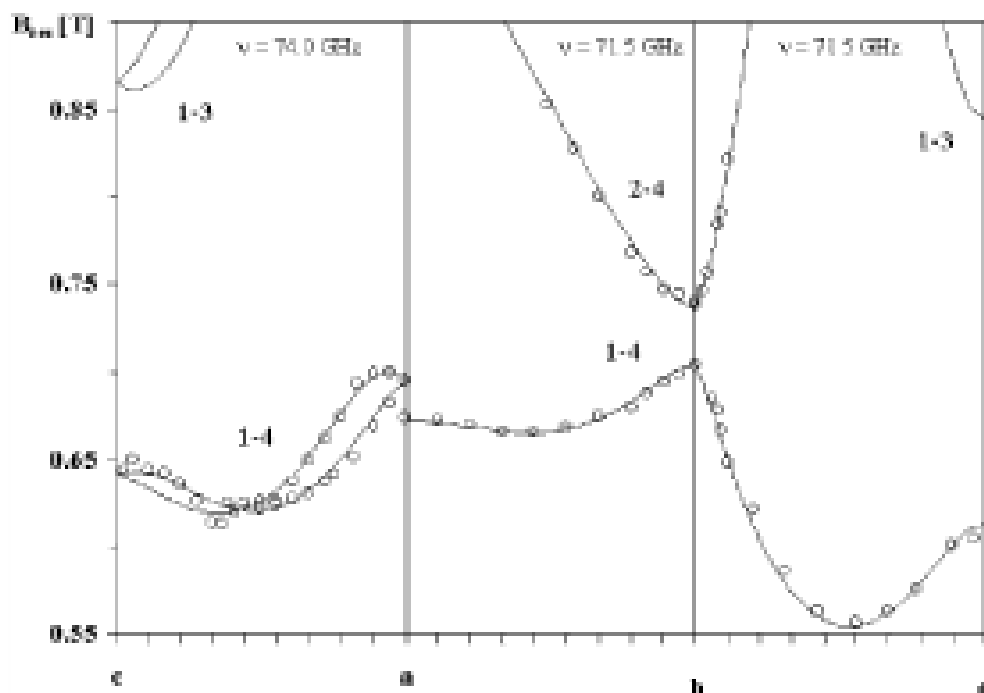


Рисунок 2.33 – Угловая зависимость высокочастотных спектров ЭПР иона Cr^{3+} в трех кристаллографических плоскостях. Точки – эксперимент, линия – теория. Цифры соответствуют резонансным переходам согласно схеме энергетических уровней на рис. 2.34.

Каждая спектральная линия является одиночной в плоскостях ab и bc и расщепляется на две линии в других ориентациях. Угловые диаграммы, измеренные в Q-диапазоне дали тот же результат. Это означает магнитную кратность центра $K_M=2$. Из этого можно сделать вывод, что в соответствии с симметрией кристалла (P_{nma}), ион Cr^{3+} находится в позиции с локальной симметрией зеркальная плоскость (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. Из-за широких спектральных линий зарегистрированы только две внешние

линии сверхтонкой структуры, разделенные интервалом около 55 Гс, что типично для ^{53}Cr .

2.7.3. Теоретическая интерпретация и обсуждение спектров Cr^{3+}

Для теоретического описания результатов (расчеты выполнены к.ф.-м.н. Н.М. Хасановой, Казанский федеральный университет) использовался спин-гамильтониан ($S=3/2$) следующего вида:

$$H = \mu_B (\sum B_i g_{ii} S_i + B_x g_{xy} S_y) + B_{20} T_{20} + B_{22} T_{22} + B_{2-2} T_{2-2}, \quad (2.7)$$

где $x||c$, $y||a$, $z||b$, a z -ось направлена перпендикулярно плоскости ac . Индекс суммирования i означает x , y , z для диагональных зеемановских членов, а B_{20} и $B_{2\pm 2}$ – действительные параметры тонкой структуры при соответствующих комбинациях неприводимых тензорных операторов:

$$T_{20} = T_{20}(\mathbf{S}), \quad T_{22} = T_{22}(\mathbf{S}) + T_{2-2}(\mathbf{S}), \quad T_{2-2} = i[T_{22}(\mathbf{S}) - T_{2-2}(\mathbf{S})].$$

Все параметры спин-гамильтониана были получены подгонкой экспериментальных угловых зависимостей в Q-диапазоне в трех кристаллографических плоскостях ab , bc , и ac , с использованием модифицированной программы [61]. В системе координат повернутой на 5.68° вокруг z -оси параметр B_{2-2} становится нулем, и получаем только главные величины тензора второго ранга: $B_{20} = 3835.92$ и $B_{22} = -2633.19$ (в 10^{-4} см^{-1}). Величины g -тензора при этом имеют следующие значения: $g_{xx} = 1.97(412)$,

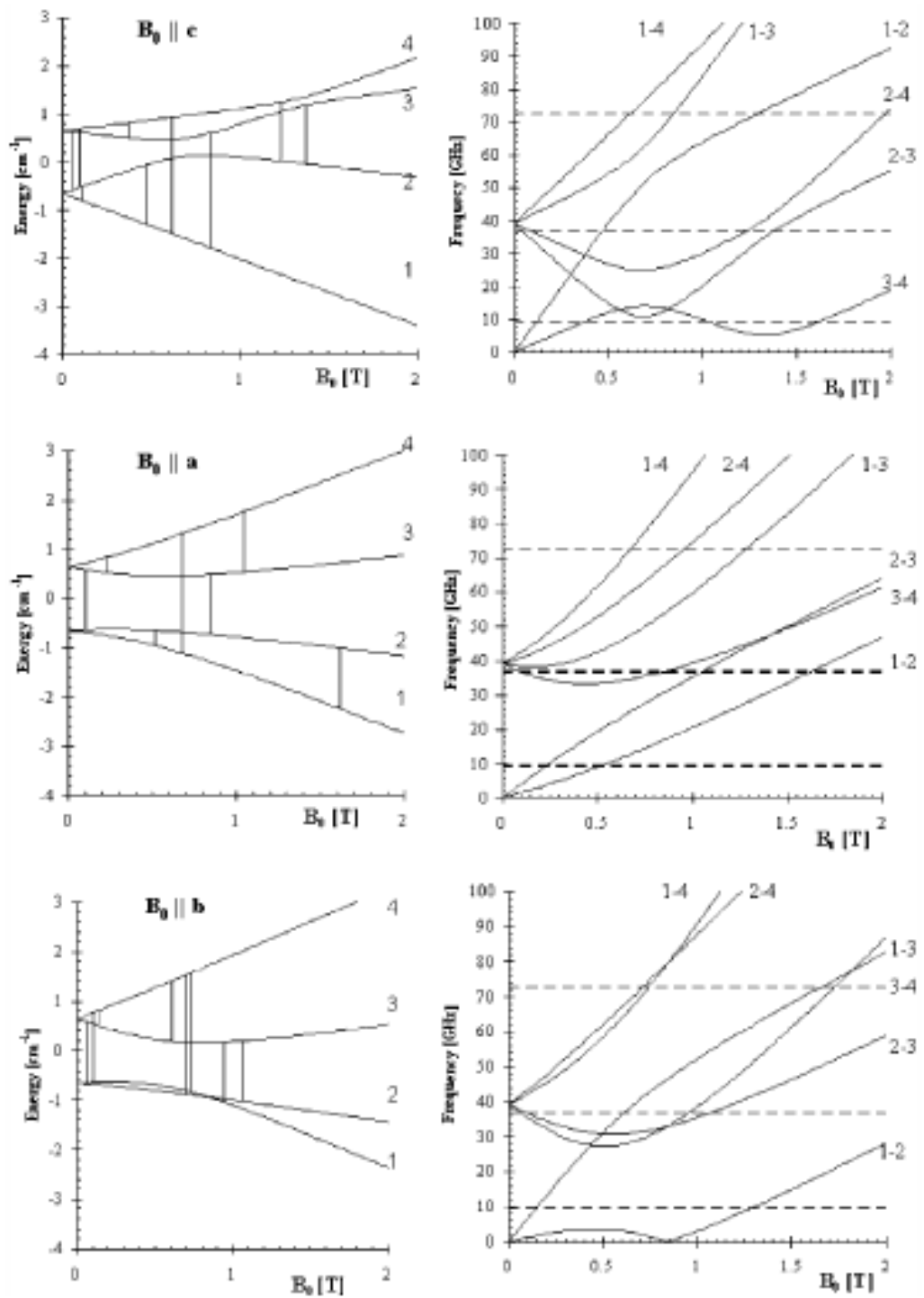


Рисунок 2.34 – Схема энергетических уровней и частотно-полевые зависимости резонансных переходов иона Cr^{3+} в LiScGeO_4 для трех кристаллографических направлений. Вертикальные линии между энергетическими уровнями обозначают наблюдаемые переходы. Штриховые горизонтальные линии обозначают три резонансные частоты, использованные в исследовании.

$g_{yy}=1.97(217)$ и $g_{zz}=1.97(679)$. Используя полученные параметры, были построены теоретические угловые зависимости в Q-диапазоне и на высоких частотах (рис. 2.33), которые хорошо согласуются с экспериментальными. Также построена схема электронных уровней для трех кристаллографических направлений и зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля (рис. 2.34).

На основании анализа параметров спин-гамильтониана мы сделали вывод, что ион Cr^{3+} замещает ион Sc^{3+} в октаэдрической позиции. Диагональные компоненты g-тензора типичны для иона Cr^{3+} в сходных октаэдрических координациях [62, 63]. Тогда как g-тензор практически изотропен, основной вклад в анизотропию дают большие величины параметров тонкой структуры. Сравнение полученных параметров тонкой структуры в $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ с параметрами в $\text{MgSiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 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}) [44]. 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.

Поскольку угловые зависимости, полученные при комнатной температуре и при $T=4.2$ К хорошо описываются одним набором параметров, можно сделать вывод, что они не имеют температурной зависимости (в пределах экспериментальной точности). Это обстоятельство важно для использования данного соединения в лазерных системах.

Необходимо отметить, что в отличие от форстерита в кристалле германата не обнаруживаются центры хрома с магнитной кратностью $K_M=4$. Кроме того, в кристалле германата не были зарегистрированы ионы Cr^{2+} , хотя в форстерите двухвалентный хром входил в обе октаэдрические позиции M1 и M2. Это уменьшает число возможных оптических центров, которое необходимо принимать во внимание при анализе спектров люминесценции.

В то же время в кристалле наблюдался резонансный переход обзанный некрамерсовому иону, который в настоящее время мы идентифицируем как принадлежащий иону Cr^{4+} .

2.7.3. Экспериментальные спектры ЭПР иона Cr^{4+}

Необходимо отметить, что в опубликованной нами работе [А8] было указано, что наблюдалась широкая (~ 700 Гс) изотропная линия с РНП около 2.6 см^{-1} . Однако причина изотропии, как впоследствии выяснилось, была связана с условиями ее наблюдения. Для синглетных электронных уровней энергия в магнитном поле приближенно описывается функцией $E \sim \sqrt{\Delta^2 + E_z^2}$, где Δ - расщепление в нулевом поле между уровнями синглета, E_z - зеемановская энергия. Поэтому при условии большого Δ и малого зеемановского вклада изменение энергии при наличии анизотропии g-фактора будет небольшим. Конечно, эта приближенная формула верна только для двухуровневых систем, а для иона Cr^{4+} ($S=1$) анизотропия спектров будет определяться и константами тонкой структуры, но в целом она верно передает основную причину особенностей наблюдения угловых зависимостей на разных частотах при синглет-синглетных переходах. Другими словами, если имеется два синглетных уровня, которые расходятся с магнитным полем, то чем ближе квант спектрометра к величине РНП между ними, тем слабее наблюдаемая анизотропия. При этом, поскольку эффективный g-фактор уменьшается при приближении к величине РНП, то увеличивается ширина линии и ухудшается отношение сигнал/шум. Поэтому в наших первоначальных измерениях имеющаяся небольшая анизотропия спектра была незаметна на фоне широкой и слабой линии. (рис. 2.35). То есть для наблюдения анизотропных спектров необходимо было увеличить квант микроволнового излучения, что и было сделано. Кроме того, наиболее сильно анизотропия спектров проявляется при вращении в плоскости ac , тогда как в плоскостях ab и bc зависимость слабая. К

сожалению именно в плоскостях ab и bc были проведены предварительные измерения, из которых был сделан вывод об изотропном спектре.

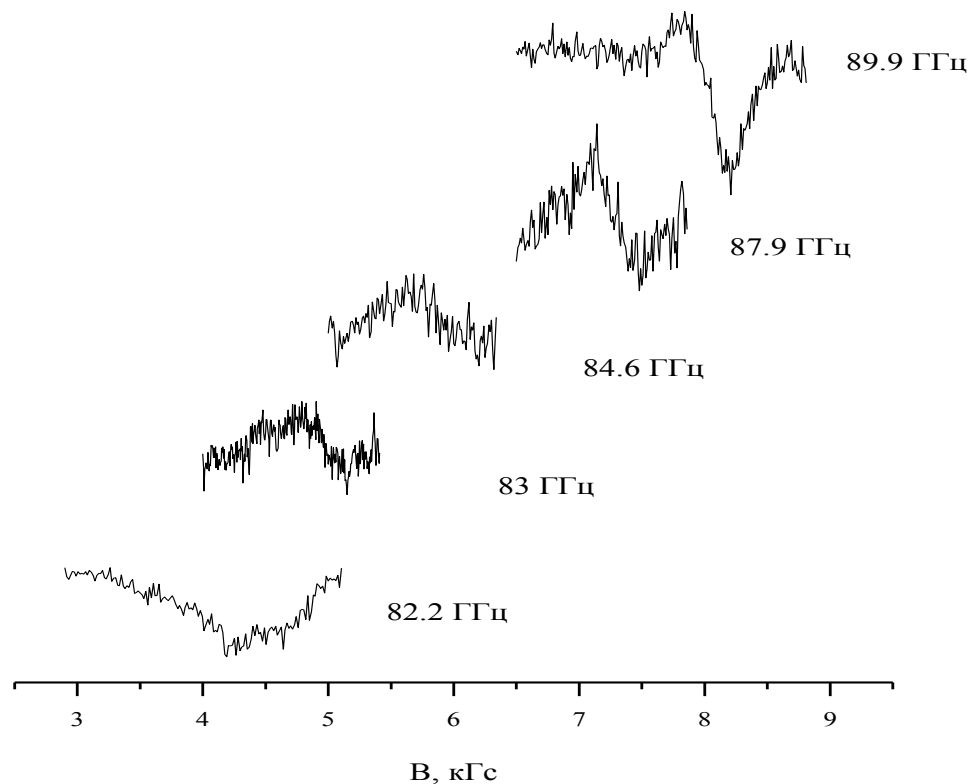


Рисунок 2.35 – Вид спектров ЭПР иона Cr^{4+} в LiScGeO_4 записанный на разных частотах.

На рис. 2.36 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.

Угловые зависимости спектров ЭПР ионов Cr^{4+} и Cr^{3+} в плоскости ac показаны на рис. 2.37. В плоскостях ab и bc линия ЭПР иона Cr^{4+} были одиночными, что согласуется с симметрией позиции C_s . Если условно обозначить уровни энергии иона Cr^{4+} как $|0\rangle$, $|-1\rangle$ и $|+1\rangle$, то нами наблюдается

резонансный переход $|0\rangle \leftrightarrow | +1\rangle$, т.е. с максимальной энергией между уровнями в нулевом магнитном поле.

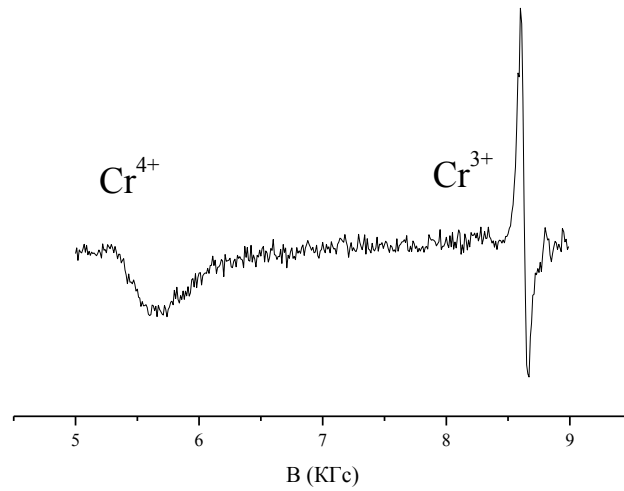


Рисунок 2.36 – Спектр ЭПР $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$. Магнитное поле лежит в плоскости ab . Частота 83.8 ГГц.

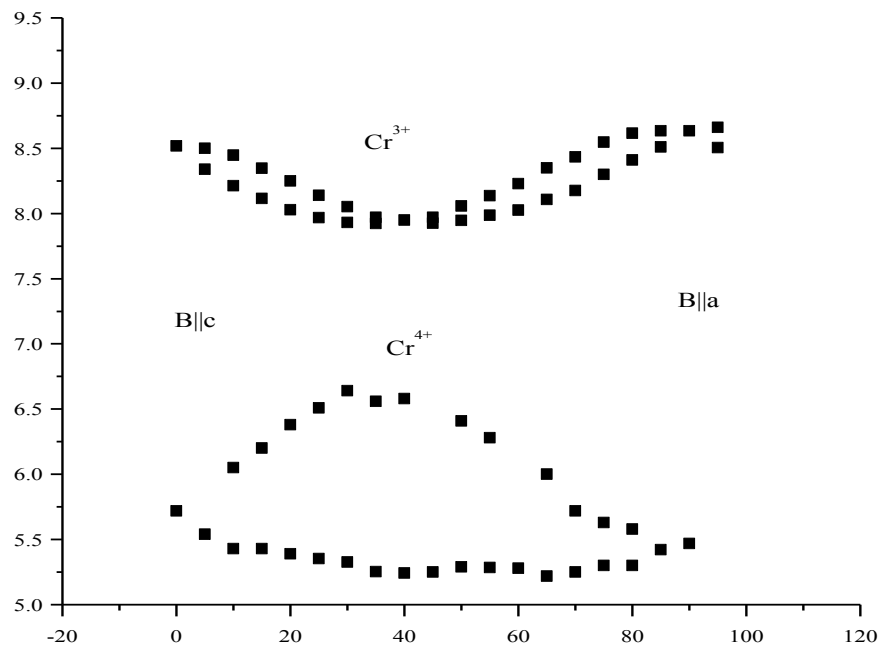


Рисунок 2.37 – Угловые зависимости спектров ЭПР в кристалле $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$. Частота 83.8 ГГц.

Величина РНП, измеренная прямым методом оказалась равной 78 ГГц (2.6 см^{-1}). Важной особенностью для данного кристалла явилось наблюдение на частоте РНП узкой инверсной линии в нулевом магнитном поле (рис. 2.38). Впервые этот эффект наблюдался нами в форстерите для ионов Cr^{2+} и Fe^{2+} [64].

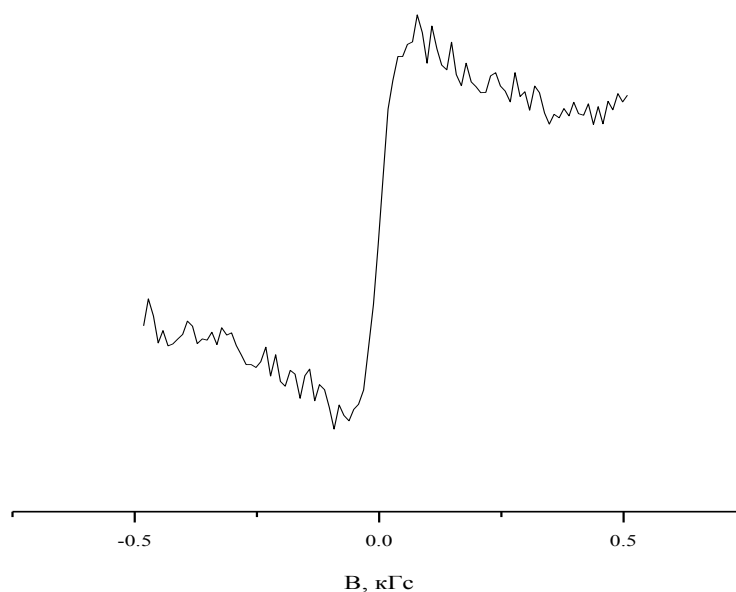


Рисунок 2.38 – Инверсная линия в нулевом поле на частоте 78 ГГц, совпадающей с величиной РНП иона Cr^{4+} в кристалле LiScGeO_4 .

В дальнейшем были опубликованы две работы, где был предложен механизм возникновения этой линии [65, 66], связанный насыщением. В нашем случае инверсная линия в нулевом поле помогла измерить второй значение РНП между состояниями $|0\rangle$ и $|-1\rangle$, которое оказалось равным 50 ГГц. При этом саму линию ЭПР перехода $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$, в ненулевом поле зарегистрировать не удалось, возможно, из-за уменьшения чувствительности на низких частотах.

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. Удалось измерить экспериментальную зависимость величины резонансных переходов от магнитного поля для ориентации $B\parallel a$ (рис. 2.39).

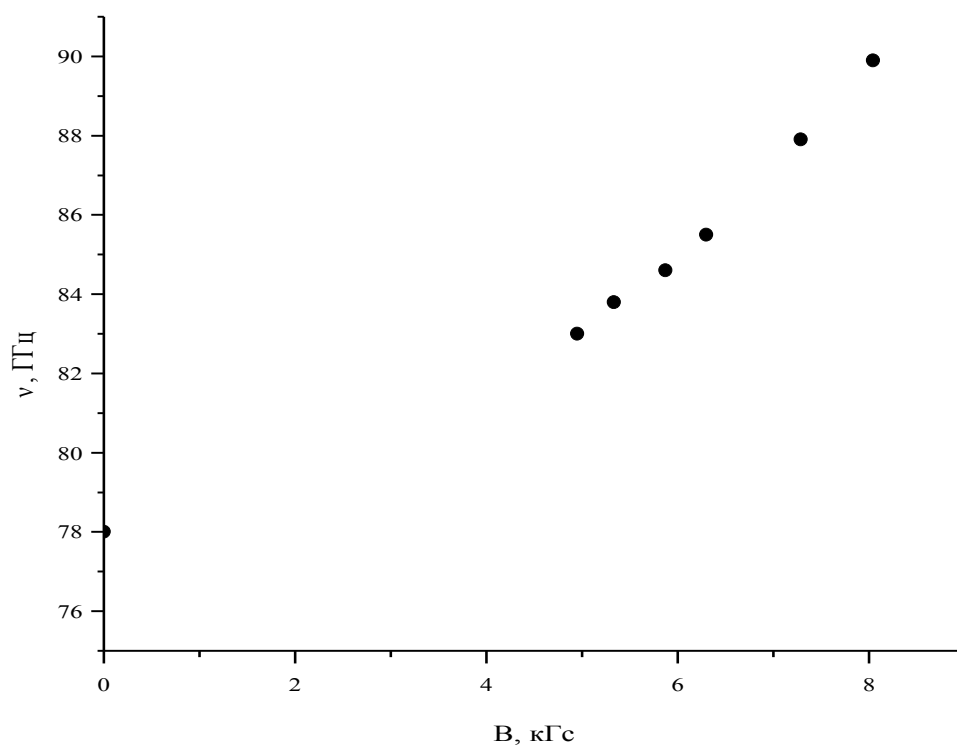


Рисунок 2.39 – Зависимость величины резонансных переходов от магнитного поля для иона Cr^{4+} в кристалле LiScGeO_4 . $B\parallel a$.

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 германата) величина ромбичности указывает на более сильное искажение тетраэдра.

При интерпретации спектров ЭПР иона Cr^{4+} мы опирались прежде всего на оптические данные. Уместно высказать следующие соображения. 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 $S=1$.

2.8. Выводы по главе 2

1. Впервые обнаружен и идентифицирован тетраэдрически координированный центр Cr^{2+} в кристалле CdGa_2S_4 . Определена симметрия центра и его спектральные параметры. Предположено, что отсутствие люминесценции Cr^{2+} в ИК диапазоне связано с наличием неконтролируемой примеси обнаруженной в кристалле.
2. Впервые обнаружены тетраэдрически координированные ионы Cr^{2+} в кристаллах AgGaSe_2 и AgGaS_2 . В обоих кристаллах идентифицированы центры тетрагональной и ромбической симметрии. Предложена модель, в которой ионы двухвалентного хрома занимают позицию серебра, а компенсатором является вакансия серебра. При этом в тетрагональных центрах компенсатор удален от примесного иона либо расположен вдоль оси 4 порядка, а для ромбических центров компенсатор располагается в плоскости перпендикулярной тетрагональной оси. Обнаружены дополнительные центры некрамерсовых ионов.
3. Высокочастотные спектры ЭПР двухвалентного хрома в кристалле ZnSe и спектры тетрагональных центров Cr^{2+} в тройных полупроводниках имеют сходные частотно-полевые зависимости и близкие значения констант тонкой структуры. Этот факт служит дополнительным подтверждением правильной идентификации спектров в тиогаллатах и селеногаллате.

4. Полученные нами результаты для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Cr}$ и $\text{CdF}_2:\text{Cr}$ позволили уточнить параметры теории, устранить имеющиеся ошибки и дополнить экспериментальные данные по ЭПР-спектроскопии двухвалентного хрома в кристаллах семейства флюорита.
5. Впервые обнаружен и идентифицирован моноклинный центр Fe^{2+} в кристалле природного форстерита и его синтетического аналога в кристаллографической позиции M2. Для позиции M1 обнаружен резонансный переход на второй возбужденный синглет. Определены спектральные параметры центров. В природном форстерите оценено соотношение концентрации ионов Fe^{2+} в позициях M1 и M2.
6. В кристалле $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ независимым методом подтверждено наличие трех синглетных состояний, которые приписываются иону Cr^{4+} .
7. Высокочастотные спектры ЭПР способствовали идентификации иона Cr^{3+} , который замещает ион Sc^{3+} в кристалле LiScGeO_4 . Определена его симметрия и спектральные параметры. Впервые в кристалле $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$ обнаружены резонансные переходы между синглетными состояниями, которые мы приписываем иону Cr^{4+} .

Глава 3. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах [A10-A13, A16-A18, A23-A25, A27-A30, A32, A35, A36, A38, A39, A43, A45, A48]

3.1. Примесные ионы Tb^{3+} в кристалле двойного хлорида калия-свинца (KPb_2Cl_5)

3.1.1. Введение

При увеличении длины волны лазерного излучения в сторону среднего ИК-диапазона важную роль начинают играть потери на безызлучательную релаксацию, поэтому перспективными оказываются кристаллы с узким фононным спектром. В свою очередь понижение частоты Дебая связано с увеличением массы присутствующих в матрице ионов. По сравнению с фторидами хлориды тяжелее, хотя менее стабильны. Конечно, бромиды и иодаты были бы еще более предпочтительнее, но эти соединения гигроскопичны и менее устойчивы чем хлориды. Таким образом, хлориды представляют собой некоторый приемлемый компромисс, позволяющий сдвинуться в область более длинных волн и создать стабильную лазерную среду. Одним из соединений такого рода является двойной хлорид калия-свинца, активированный ионами редких земель. К настоящему времени имеется обширная литература по оптической спектроскопии этих кристаллов и исследованию их люминесцентных свойств. Обсуждается перспективность их использования в лазерах среднего ИК-диапазона, а также в качестве ап-конверсионных систем [67-69]. Недавно появилась работа, посвященная использованию двойных хлоридов калия-свинца с эрбием и иттербием для лазерного охлаждения [70].

Кристалл KPb_2Cl_5 принадлежит пространственной группе симметрии $P2_1/c$, с постоянными решетки $a=0.8854$, $b=0.7927$, $c=1.2485$ нм, $\beta=90.05^\circ$ [71].

В кристалле РЗ ион замещает в свинец. Имеется две разные позиции свинца в решетке $\text{KРb}_2\text{Cl}_5$. Один полиэдр является трехшапочной призмой, где Pb^{2+} (Pb1) окружен девятью ионами Cl^- . Второй полиэдр (Pb2) образован семью ионами Cl^- . Поскольку в позиции Pb2 один из ближайших ионов Cl^- удален дальше чем остальные, в литературе эту координацию часто называют октаэдрической. Локальная симметрия обеих позиций C_1 . Важной особенностью данного типа кристалла является формирование двойниковых структур с матрицей $(-100/010/001)$. Структура кристаллической решетки показана на рис. 3.1.

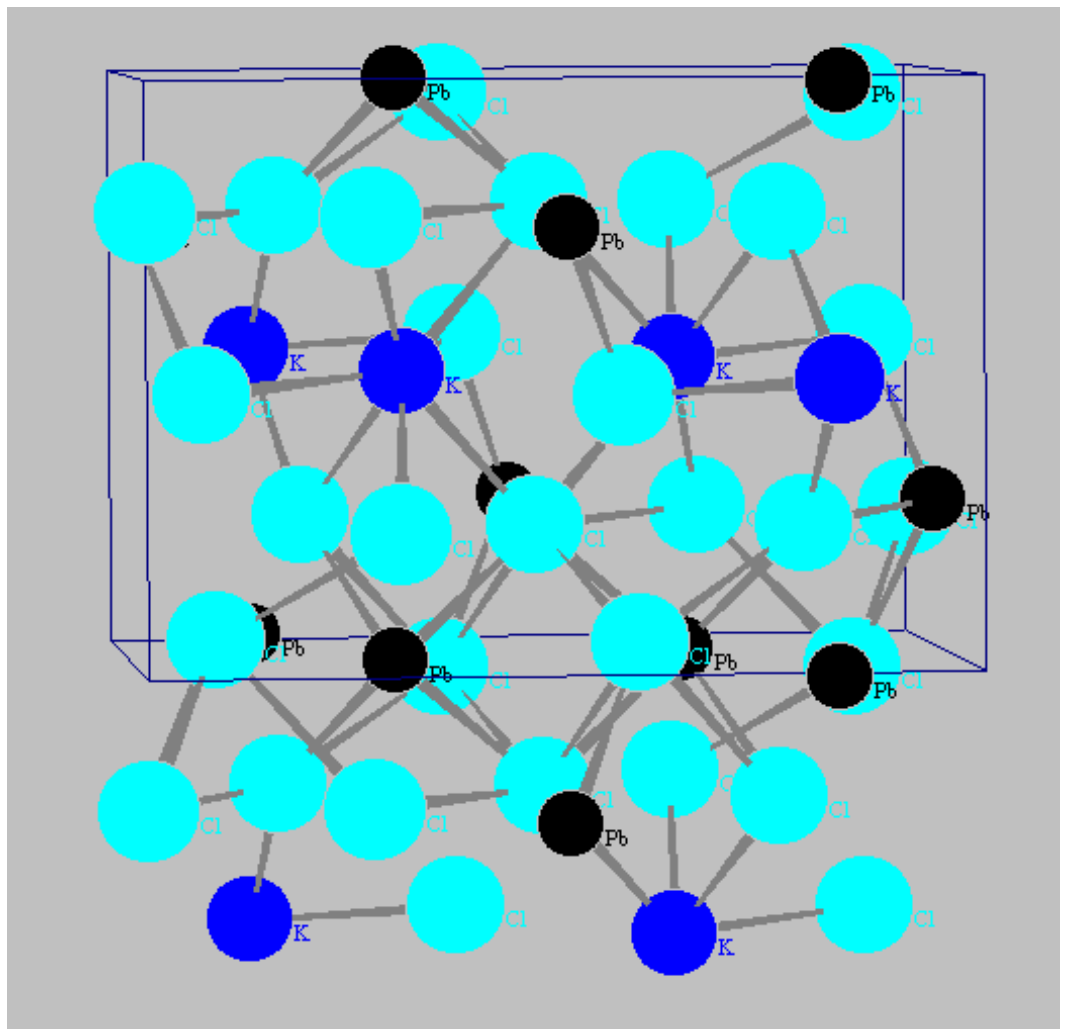


Рисунок 3.1 – Фрагмент структуры кристаллической решетки $\text{KРb}_2\text{Cl}_5$.

Нам неизвестны работы по ЭПР-спектроскопии этих кристаллов. Имеется лишь одна работа посвященная исследованию гадолиния в родственном соединении RbPb_2Cl_5 [72]. Мы предприняли исследование кристалла $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}$ (1%) методом высокочастотной перестраиваемой ЭПР-спектроскопии при коллинеарной взаимной поляризации микроволнового и постоянного магнитных полей.

3.1.2. Экспериментальные результаты и обсуждение

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 в ориентации, когда магнитное поле находилось в плоскости ab и было отклонено на 20° от оси b представлен на рис. 3.2.

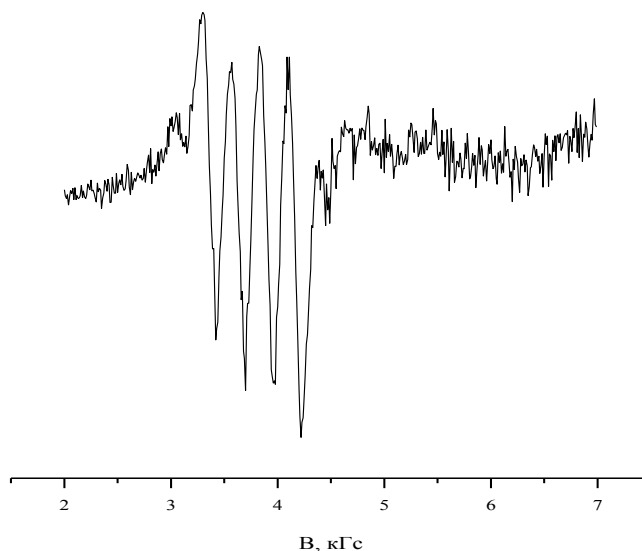


Рисунок 3.2 – Сверхтонкая структура спектра ЭПР $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}^{3+}$ на частоте 92.4 ГГц. Магнитное поле отклонено на 20° от оси b в плоскости ab .

Частотно-полевая зависимость резонансных переходов для той же самой ориентации показана на рис. 3.3. Угловые зависимости спектров ЭПР были измерены на частотах 96.7 ГГц и 92.4 ГГц (рис. 3.4 и рис. 3.5) при вращении кристалла в плоскостях ab и bc . На рисунках для простоты представлены только низкополевые компоненты сверхтонкой структуры. При вращении кристалла в плоскости ac сигналы ЭПР не наблюдались.

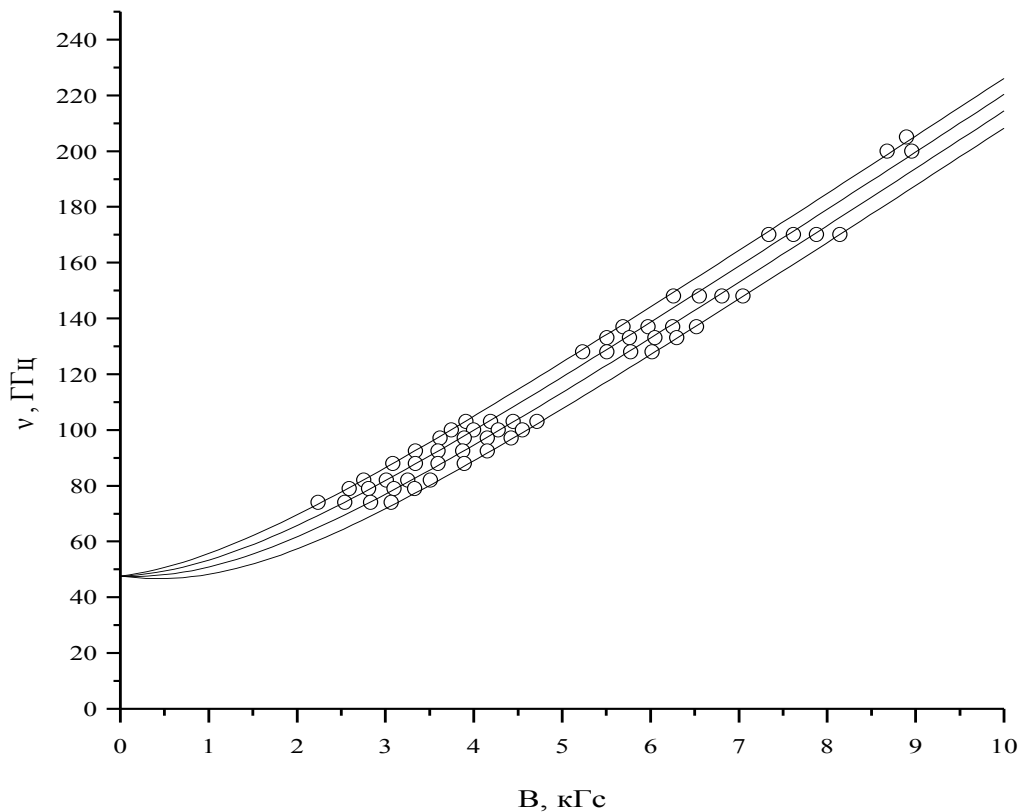


Рисунок 3.3 – Частотно-полевая зависимость электронно-ядерных переходов $^{159}\text{Tb}^{3+}$ в кристалле KPr_2Cl_5 . Точки – эксперимент, линия – теория.

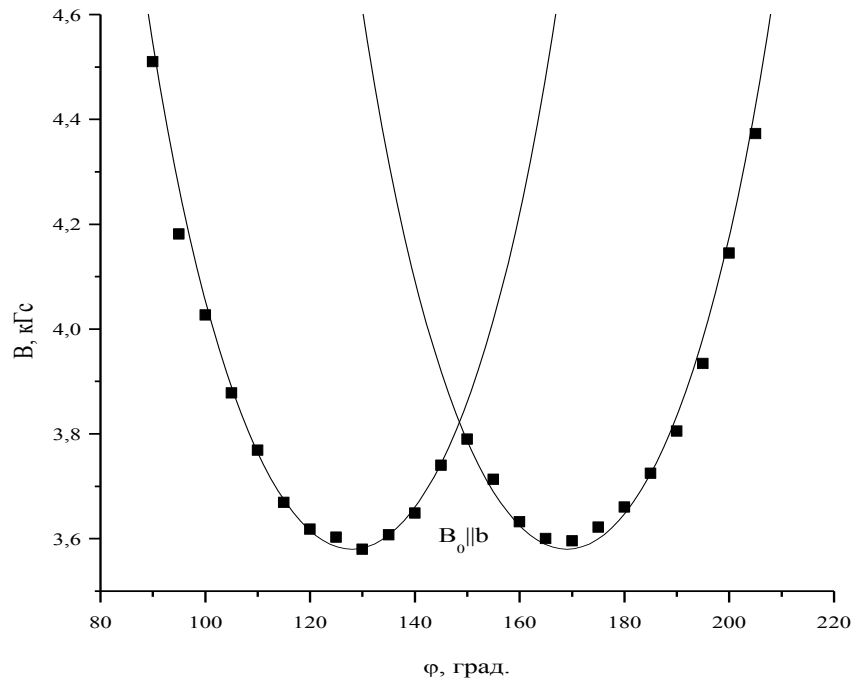


Рисунок 3.4 – Измеренные (точки) и расчетные (линия) угловые зависимости резонансного магнитного поля на частоте 96.7 ГГц. Вращение в плоскости ab .

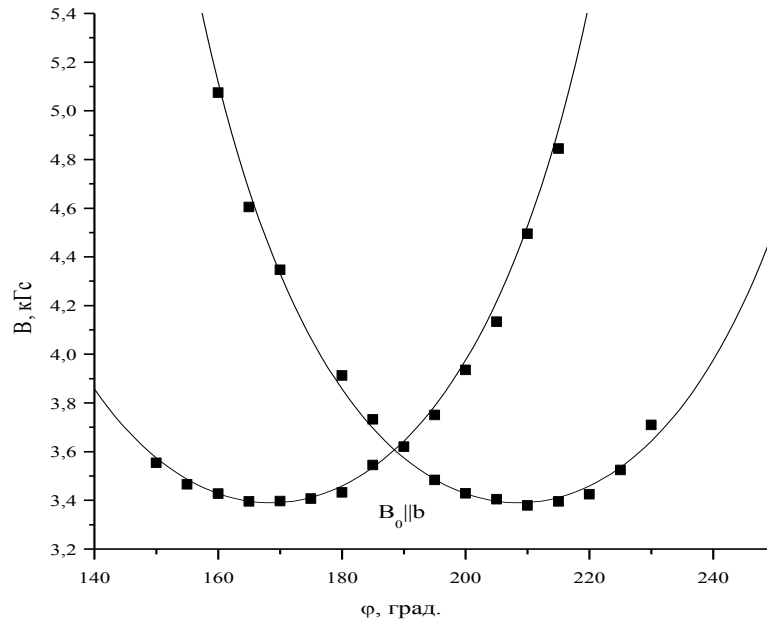


Рисунок 3.5 – Измеренные (точки) и расчетные (линия) угловые зависимости резонансного магнитного поля на частоте 92.4 ГГц. Вращение в плоскости bc .

Угловые зависимости спектров указывают на присутствие магнитно-неэквивалентных центров. В случае расщепления между двумя синглетными уровнями энергии некрамерсового иона эффективный спин-гамильтониан квазидублета ($S=1/2$) имеет вид

$$H = \Delta S_z + g\mu_B S_z B_{0z} + A S_z I_z, \quad (3.1)$$

где Δ – расщепление в нулевом поле (РНП), μ_B – магнетон Бора. Последний член соответствует магнитному сверхтонкому взаимодействию, а B_{0z} – компонента внешнего магнитного поля вдоль локальной z-оси. В соответствии с измеренными угловыми зависимостями (рис. 3.4 и рис. 3.5) углы между проекцией магнитного момента иона Tb^{3+} на плоскости bc и ab составляют около 20° . Необходимо отметить, что небольшое отклонение плоскости вращения от кристаллографической плоскости приводило к увеличению количества линий ЭПР разной интенсивности. Таким образом, каждая линия сверхтонкой структуры представляла собой сумму двух линий и ионы Tb^{3+} расположены симметрично по отношению к кристаллографическим плоскостям bc и ab . Из расщепления сверхтонких компонент можно определить константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) основного мультиплета 7F_6 с фактором Ланде $g_J=3/2$. Мы получили величину $A_J=(g_J/g)A=565$ МГц, которая близка константе СТВ свободного иона ($A_J=535$ МГц) [73] и дает однозначное подтверждение, что наблюдаемый спектр принадлежит центру тербия. Сравнивая расчетные резонансные частоты

$$\nu_m = \frac{[(g\mu_B B_{0z} + A_m)^2 + \Delta^2]^{1/2}}{h} \quad (3.2)$$

с измеренными частотно-полевыми зависимостями (рис. 3.3), мы получили величины $g=16.2$ и $\Delta=48$ ГГц. Подгонка была осуществлена методом наименьших квадратов. Результаты подгонки представлены сплошной линией. Величина g-фактора, оцененная из экспериментальных данных близка

максимально возможной величине для мультиплета 7F_6 ($g_{\max}=18$). 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. Расчетные угловые зависимости в плоскостях bc и ab представлены сплошными линиями на рис. 3.4 и рис. 3.5.

В дополнение к спектрам ЭПР с разрешенной сверхтонкой структурой мы наблюдали слабые сателлиты линий описанных выше (рис. 3.2), однако малая интенсивность этих линий не позволила исследовать их угловую зависимость. В частотном диапазоне 200-250 ГГц наблюдалась дополнительная широкая линия (рис. 3.6). В этом случае также отношение сигнал/шум было малым. Экстраполяция зависимости резонансной частоты от магнитного поля позволила оценить величину РНП около 180 ГГц для этой линии и идентифицировать ее как принадлежащую синглет-синглетному переходу.

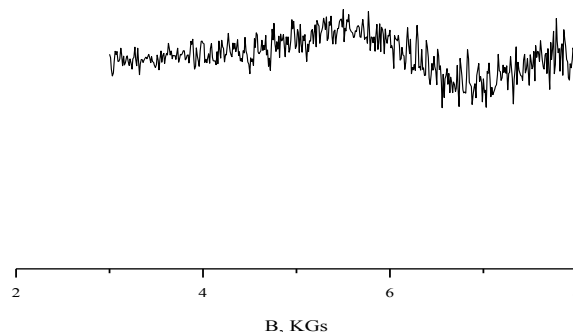


Рисунок 3.6 – Широкая линия ЭПР в кристалле $KPb_2Cl_5:Tb^{3+}$. Частота 210 ГГц. Ориентация магнитного поля относительно осей кристалла как и на рис. 3.2.

Рассматривая центр Tb^{3+} с разрешенной сверхтонкой структурой необходимо отметить, что для случаев замещения тербием свинца как в позиции Pb1, так и в позиции Pb2 количество наблюдаемых неэквивалентных центров должно быть два. Однако из угловых зависимостей следует существование четырех сопряженных позиций. Это противоречие устраняется, если принять во внимание известный из литературы факт двойникования кристалла. Таким образом, каждая линия ЭПР, наблюдаемая при вращении в плоскостях bc и ab является суммой линий двойников.

В работах по оптической спектроскопии предполагается, что редкоземельный ион замещает свинец в октаэдрической позиции [74]. 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. Следовательно, рассмотрим ион Tb^{3+} в позиции Pb2 с калиевой вакансией на расстоянии 0.435 нм как наиболее вероятную 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 кристаллического поля 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 $x \parallel a$, $y \parallel b$ и z -оси ортогональной к плоскости ab) для иона Tb^{3+} в позиции Pb2 (0.2547a, 0.4359b, -0.0063c)

$$H_{CF} = \sum_{p=2,4,6} \sum_{k=-p}^p B_p^k O_p^k \quad (3.3)$$

были рассчитаны в рамках модели обменных зарядов [75]. При расчете в качестве затравочных параметров были взяты данные оптических измерений примесного иона Er^{3+} в KPb_2Cl_5 [76]. Мы получили следующие параметры кристаллического поля: $B_2^0 = -66$, $B_2^1 = -46$, $B_2^{-1} = -26$, $B_2^2 = -36$, $B_2^{-2} = -152$, $B_4^0 = 2.75$, $B_4^1 = 20$, $B_4^{-1} = -623$, $B_4^2 = -148$, $B_4^{-2} = -45$, $B_4^3 = -169$, $B_4^{-3} = 1548$, $B_4^4 = -63$, $B_4^{-4} = -160$, $B_6^0 = 11.2$, $B_6^1 = -43$, $B_6^{-1} = 20$, $B_6^2 = -197$, $B_6^{-2} = 35$, $B_6^3 = 4$, $B_6^{-3} = -87$, $B_6^4 = -15$, $B_6^{-4} = 35$, $B_6^5 = 266$, $B_6^{-5} = 53$, $B_6^6 = -48$, $B_6^{-6} = 6.4$ (см^{-1}).

Энергия кристаллического поля, полученная численной диагонализацией матрицы оператора (3.3) в базисе основного мультиплета ${}^7\text{F}_6$ 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. Однако направление этого момента полученное из расчета (36° от оси b) существенно отличается от экспериментальных данных (20° от оси b). Для более точных расчетов необходимы сведения об энергиях кристаллического поля основного и возбужденного мультиплетов иона Tb^{3+} . Недавно появилась работа по исследованию ЭПР Gd^{3+} в родственном кристалле RbPb_2Cl_5 , в которой авторы на основании анализа констант спинового гамильтониана и сравнения их с константами в кристалле PbCl_2 сделали вывод, что редкоземельный ион локализован в позиции призмы, а не октаэдра [73]. Это противоречит сделанному нами предположению, а также ранним оптическим работам, где призмная позиция даже не обсуждается. Для разрешения этого вопроса необходимы новые эксперименты.

Хотя спутниковые линии являются предметом будущих исследований, можно сделать предварительные замечания уже сейчас. Мы полагаем, что в кристалле KPr_2Cl_5 образуются парные центры со слабым магнитным межцентровым взаимодействием. Ранее исследовались спектры ЭПР ионов Co^{2+} в титановых солях [77]. Вид спектра ЭПР, представляющий собой разрешенную сверхтонкую структуру иона кобальта с спутниками по краям, имеет большое сходство с нашим. Авторы объяснили появление спутников возникновением обменно-связанных пар с малой величиной константы изотропного обмена.

Кроме того, при исследовании люминесценции $\text{KPr}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}^{3+}$ был обнаружен интенсивный канал ап-конверсии для практически той же концентрации примеси тербия [78]. Коэффициент ап-конверсии был оценен на уровне $5 \cdot 10^{-16}$ см³/сек. Поскольку коэффициент ап-конверсии велик, а эффективность ап-конверсии сильно зависит от расстояния между оптическими центрами, то это может служить подтверждением гипотезы о существовании парных центров. Широкая линия с РНП около 180 ГГц может быть обязана другим центрам тербия.

3.2. Высокочастотная ЭПР спектроскопия кристалла $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$

Редкоземельные 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 редкоземельный ион находится в виде примеси. В частности, нанокристаллы $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$ перспективны как для ап-конверсионного преобразования оптического излучения, так и для квантового каттинга [79]. Редкоземельные 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 редкоземельный ион имеет локальную симметрию C_s , что приводит к возникновению двух магнитно - неэквивалентных позиций. Для

определения спектроскопических свойств методом электронного парамагнитного резонанса разбавленные системы более предпочтительны, поскольку позволяют получать узкие линии. Нами исследовался кристалл YF_3 с примесью ионов тулия. Кристалл $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ (0.5 %) был выращен методом Бриджмена в угольном тигле в атмосфере аргона. В качестве исходного материала использовался порошок чистого (99.99 %) YF_3 . Образец ориентировался на рентгеновском дифрактометре с точностью 3° .

Спектры высокочастотного ЭПР наблюдались в диапазоне 197-240 ГГц. Вектор микроволнового излучения V_1 направлялся параллельно вектору постоянного магнитного поля V_0 .

На рис. 3.7 приведен спектр ЭПР измеренный на частоте 207 ГГц.

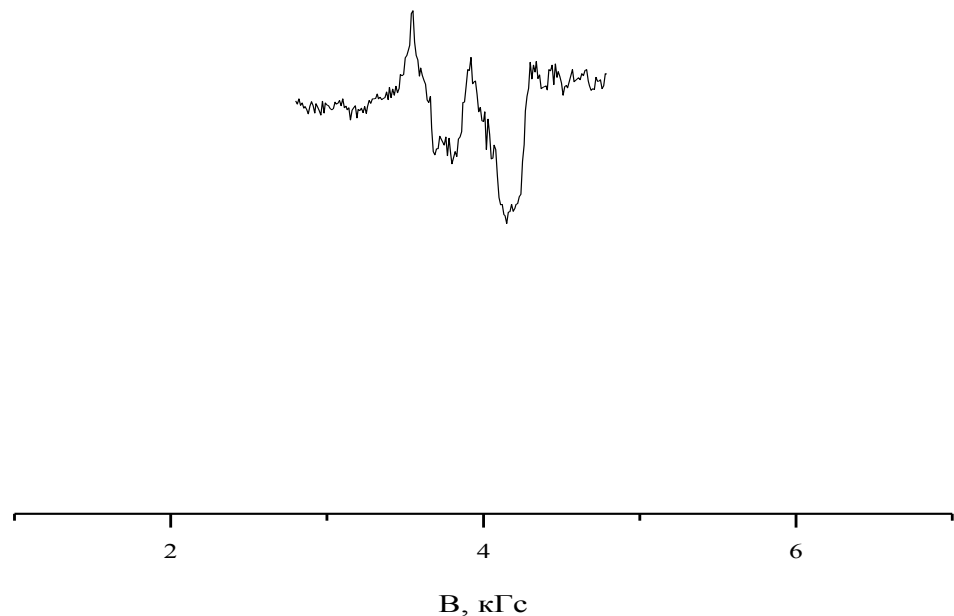


Рисунок 3.7 – Спектр ЭПР в кристалле $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ в произвольной ориентации. Частота 207 ГГц.

Характерная сверхтонкая структура, состоящая из двух линий, свидетельствует о принадлежности резонансных сигналов иону тулия (^{169}Tm , 100%, $I=1/2$). Угловая зависимость спектров ЭПР при вращении кристалла в плоскости ac с шагом в 5° приведена на рис. 3.8. Для упрощения графика построены только низкополевые компоненты сверхтонкой структуры. Наличие сопряженных кривых подтверждает существование двух магнитно-неэквивалентных позиций иона тулия.

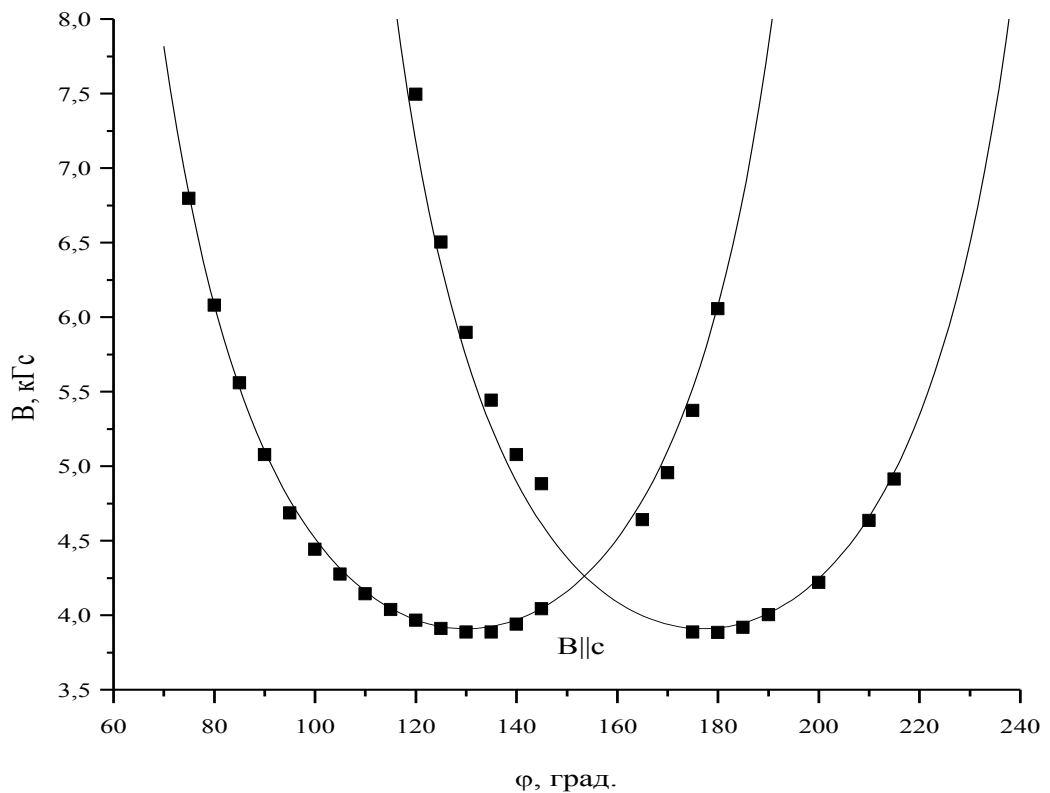


Рисунок 3.8 – Угловая зависимость спектров ЭПР в кристалле $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ (0.5%). Вращение в плоскости ac . Частота 207 ГГц.

При вращении кристалла в плоскости (bc) спектры двух магнитно-неэквивалентных центров были слиты. В плоскости (ab) линии ЭПР не

наблюдались, поскольку они уходили в недоступные для спектрометра магнитные поля. Зависимость величины резонансных переходов от магнитного поля для ориентации, когда g -фактор имел максимальную проекцию (130° на рис. 3.8) представлена на рис. 3.9. Вид зависимости свидетельствует о резонансных переходах типа синглет–синглет, поскольку в противном случае мы имели бы сопряженную ветвь. Этот вывод согласуется с расчетами кристаллического поля (расчет выполнены проф. Б.З. Малкиным, КФУ), из которых следует, что основной и первый возбужденный уровень тулия в YF_3 являются синглетами.

На некоторых частотах, на крыльях спектра ЭПР иона тулия обнаруживались слабые сателлитные сигналы. Кроме того, линии часто имели искаженную форму и проявляли дополнительную структуру. Было отмечено, что существует зависимость формы линий от степени поляризации

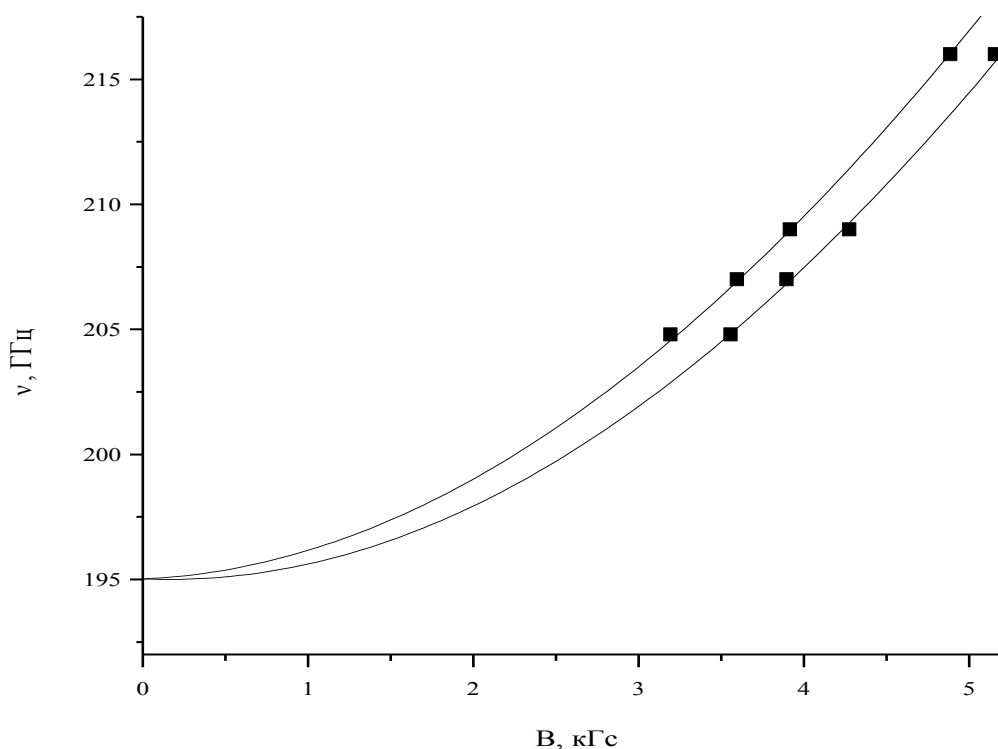


Рисунок 3.9 – Частотно-полевая зависимость электронно-ядерных переходов $^{169}\text{Tm}^{3+}$ в кристалле YF_3 . Линия теории, точки – эксперимент.

микроволнового излучения, мощности сигнала и ориентации кристалла по отношению к падающему на него излучению. Эти эффекты отдельно не изучались. Их происхождение, на наш взгляд, связано с рядом причин. В частности, дополнительные линии могут быть обязаны запрещенным ($\Delta I \neq 0$) электронно-ядерным переходам. При фиксированной ориентации кристалла в магнитном поле вид волновой функции, а, следовательно, вероятность резонансных переходов меняется по мере увеличения магнитного поля, т.е. при изучении частотно-полевых зависимостей. При фиксированной частоте изменение вероятности резонансных переходов сопровождается угловой зависимостью спектров ЭПР. Искажение формы линий ЭПР могло быть связано с формой кристалла, который напоминал иглу, при этом все кристаллографические оси образовывали углы с этой иглой. Ось вращения кристалла совпадала с волновым вектором падающего излучения, т.е. «игла» кристалла всегда располагалась к оптической оси под углом. Это приводило к тому, что часть падающего на него излучения преломлялась и не попадала на детектор. Поскольку вблизи резонанса кроме поглощения в кристалле имеет место сильная дисперсия, изменение показателя преломления могло приводить к увеличению микроволновой мощности попадающей на детектор и искажению формы линии поглощения. Однако перечисленные причины не объясняют всех особенностей наблюдаемых спектров. Для прояснения этого вопроса требуется отдельное исследование.

Зависимость резонансных переходов от магнитного поля может быть описана с помощью эффективного спин-гамильтониана:

$$H = \Delta S_z + g\mu_B S_z B_{0z} + AS_z I_z, \quad (3.4),$$

где $I_z = 1/2$, $S_z = 1/2$. Используя это выражение, методом наименьших квадратов были получены следующие величины спектральных параметров: $g = 13.17$,

$\Delta=195$ ГГц (6.5 см^{-1}), $A= - 367$ МГц. Наблюдаемая структура электронных уровней энергии типична для ванфлековских парамагнетиков. 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 $1/\cos\alpha$ (рис. 3.8). Наблюдаемые значения g -фактора и постоянной сверхтонкой структуры близки к значениям для свободного иона. Это свидетельствует о принадлежности наблюдаемых спектров ЭПР иону Tm^{3+} .

В Казанском федеральном университете методом ЯМР был изучен концентрированный образец TmF_3 . При исследовании температурной зависимости скорости продольной релаксации T_1^{-1} ядер ^{19}F в температурном диапазоне 1.5-4.2 К был обнаружен ее экспоненциальный характер $T_1^{-1} \sim \exp(\Delta/T)$ с $\Delta=9.3(4)$ К = $6.5(3) \text{ см}^{-1}$. Такая температурная зависимость продольной ядерной релаксации для лигандов с $I=1/2$ характерна для ванфлековских парамагнетиков и определяется флуктуацией магнитного поля создаваемым ванфлековским ионом на лиганде, когда возбужденный электронный уровень становится заселенным. Параметр Δ в этой зависимости равен расщеплению между основным и первым возбужденным уровнем ванфлековского иона. Таким образом, измерения полученные методом высокочастотной ЭПР спектроскопии подтверждаются измерениями методом ЯМР на ядрах ^{19}F .

3.3. Примесные ионы Ho^{3+} в кристалле сложного фторида KY_3F_{10}

3.3.1. Введение

Кубический кристалл KY_3F_{10} принадлежит пространственной группе $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Элементарная ячейка кристалла включает две ионные группы $[\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+}$ и $[\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$, которые чередуются в направлении кубических осей (рис. 3.10).

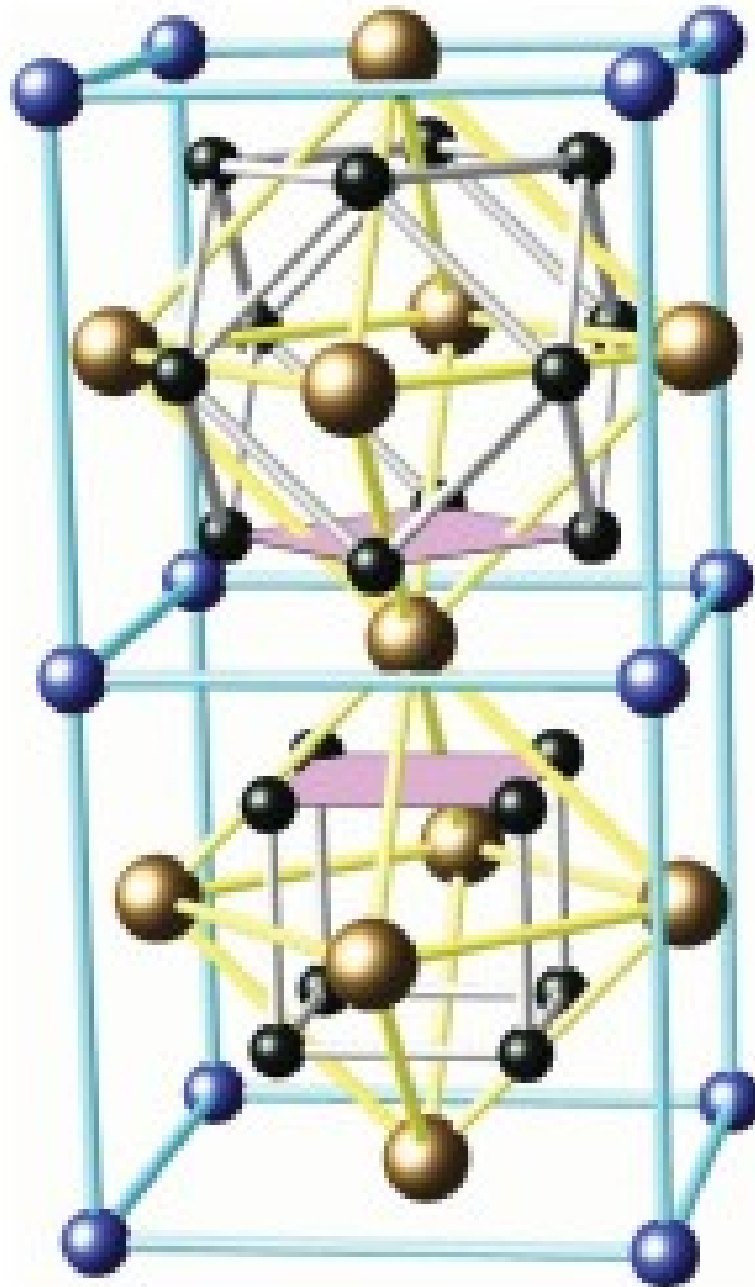


Рисунок 3.10 – Элементарная ячейка кристалла KY_3F_{10} . Большие (светло серые) сферы – атомы иттрия, средние (серые) – атомы калия и маленькие (черные) атомы фтора. Ближайшее окружение иона иттрия образует квадратная антипризма из восьми ионов фтора с симметрией C_{4v} (выделена плоскостями).

Каждый ион Y^{3+} окружен восемью ионами фтора, которые образуют квадратную антипризму с точечной симметрией C_{4v} . Расстояния между ионом Y^{3+} и ионами F^- расположенных в вершинах двух квадратов перпендикулярных оси симметрии 4 порядка и повернутых на угол $\pi/4$ друг относительно друга равны 0.235 нм и 0.2202 нм [80].

В процессе допирования трехвалентный РЗ ион замещает иттрий, при этом образуются три магнитно неэквивалентных центра ориентированных вдоль осей 4 порядка. Кристалл KY_3F_{10} химически и термически стабилен, изотропен и может быть легко выращен. В настоящее время это соединение находит самые разнообразные применения. Среди которых активные среды для лазеров [81, 82], излучатели белого света [83, 84], системы квантового каттинга, используемые для повышения эффективности солнечных элементов [85]. Недавно появилось сообщение, что кристалл $KY_3F_{10}:Yb^{3+}$ является перспективной средой для лазерного охлаждения [86].

Изучение спектров ЭПР кристалла KY_3F_{10} ранее проводились на крамеровских ионах Gd^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} [87-90]. Исследовались как спектроскопические свойства кристалла, так и процессы спин-решеточной релаксации. Нами изучался кристалл $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ с концентрациями примеси 0.4% и 1%. 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} . Данное соединение является ванфлековским парамагнетиком. В работе [91], где мы наблюдали резонансные переходы с разрешенной сверхтонкой структурой ионов гольмия в параллельных магнитных полях ($B \parallel B_1$) между основным и первым возбужденным синглетом, была отработана методика измерений спектров ЭПР ванфлековских парамагнетиков. Также прямым методом был измерен энергетический зазор

между основным и первым возбужденным синглетом, который составил 174 ГГц (5.8 см^{-1}).

3.3.2. Экспериментальные результаты

Продолжением работы стало изучение нами резонансных переходов типа синглет-дублет, где наблюдались спектры ЭПР обязанные переходам с основного и возбужденного синглета совместно с оптическими измерениями, проведенными в Институте спектроскопии РАН на ИК Фурье-спектрометре высокого разрешения. Этому исследованию предшествовала работа по оптической спектроскопии в которой была обнаружена (рис. 3.11 и 3.12) неэквидистантность сверхтонкой структуры, а также антибольцмановское распределение интенсивности сверхтонких компонент при наблюдении резонансных переходов $\Gamma_5(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5I_7)$, $\Gamma_5(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_1(^5I_7)$ и $\Gamma_5(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5I_6)$ [92]. Поскольку особенности возникали при резонансных переходах с дублета $\Gamma_5(^5I_8)$, было интересно изучить его методом ЭПР. Как и в случае резонансных переходов синглет – синглет, переходы синглет – дублет имели хорошо разрешенную сверхтонкую структуру соответствующую ядерному спину $I=7/2$ изотопа ^{165}No . На рис. 3.13 представлен вид спектров ЭПР для разных типов резонансных переходов. При этом необходимо отметить, что в случае синглет-дублетных переходов взаимная поляризация постоянного и микроволновых полей была ортогональной, т.е. $V \perp V1$. Угловая зависимость спектров ЭПР перехода $\Gamma_1(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_5(^5I_8)$ при вращении кристалла в плоскости (110) представлена на рис. 3.14. Зависимость построена для низкополевых компонент сверхтонкой структуры и наглядно свидетельствует о существовании трех магнитно-неэквивалентных центров тетрагональной симметрии.

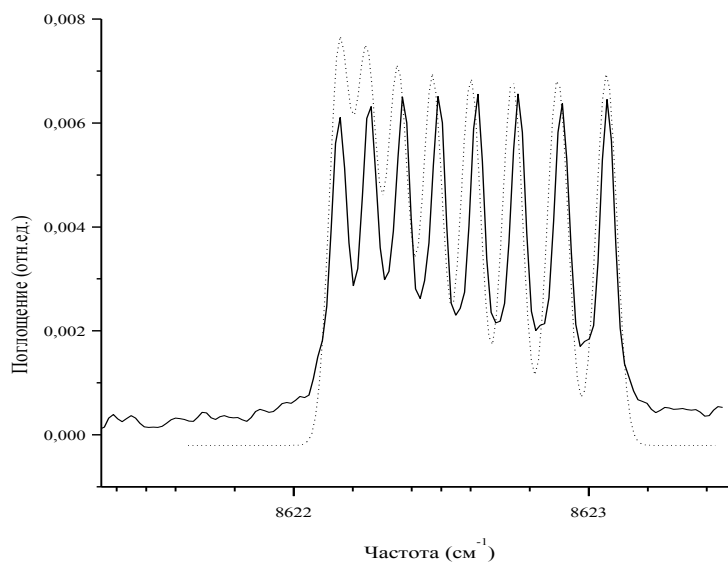


Рисунок 3.11 – Измеренные (линия) и расчетные (точки) спектральные линии соответствующие магнитным дипольным дублет-синглетным переходам ${}^5I_8(\Gamma_5) \leftrightarrow {}^5I_6(\Gamma_2)$.
($T = 10\text{ K}$).

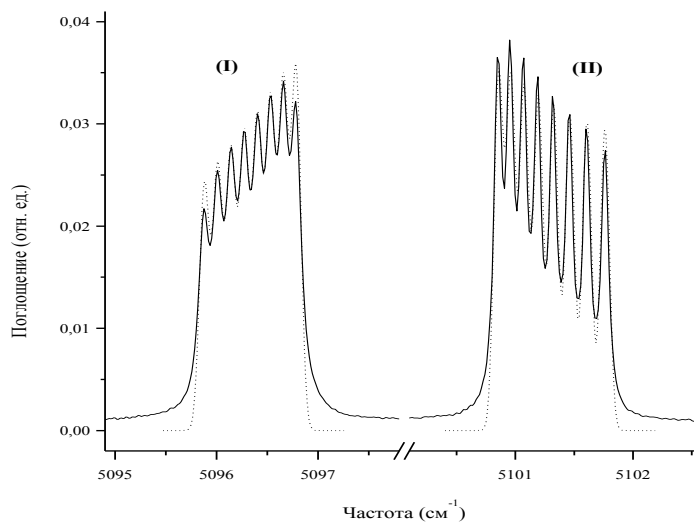


Рисунок 3.12 – Измеренные (линии) и расчетные (точки) спектральные линии соответствующие магнитным дипольным дублет-синглетным переходам ${}^5I_8(\Gamma_5) \leftrightarrow {}^5I_7(\Gamma_2)$ (I) и ${}^5I_8(\Gamma_5) \leftrightarrow {}^5I_7(\Gamma_1)$ (II) ($T=10\text{K}$).

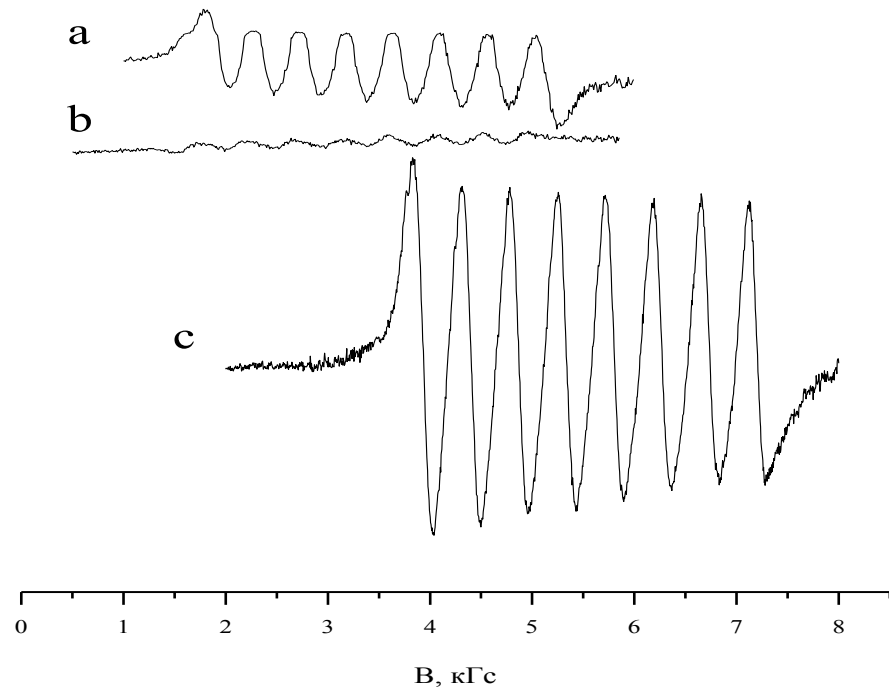


Рисунок 3.13 – Сверхтонкая структура спектров ЭПР $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (1%). Ориентация $B \parallel \langle 100 \rangle$, а – частота 614 ГГц, переход $\Gamma_1(^5\text{I}_8) \leftrightarrow \Gamma_5(^5\text{I}_8)$, б – частота 379 ГГц, переход $\Gamma_2(^5\text{I}_8) \leftrightarrow \Gamma_5(^5\text{I}_8)$, с – частота 189.5 ГГц, переход $\Gamma_1(^5\text{I}_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5\text{I}_8)$.

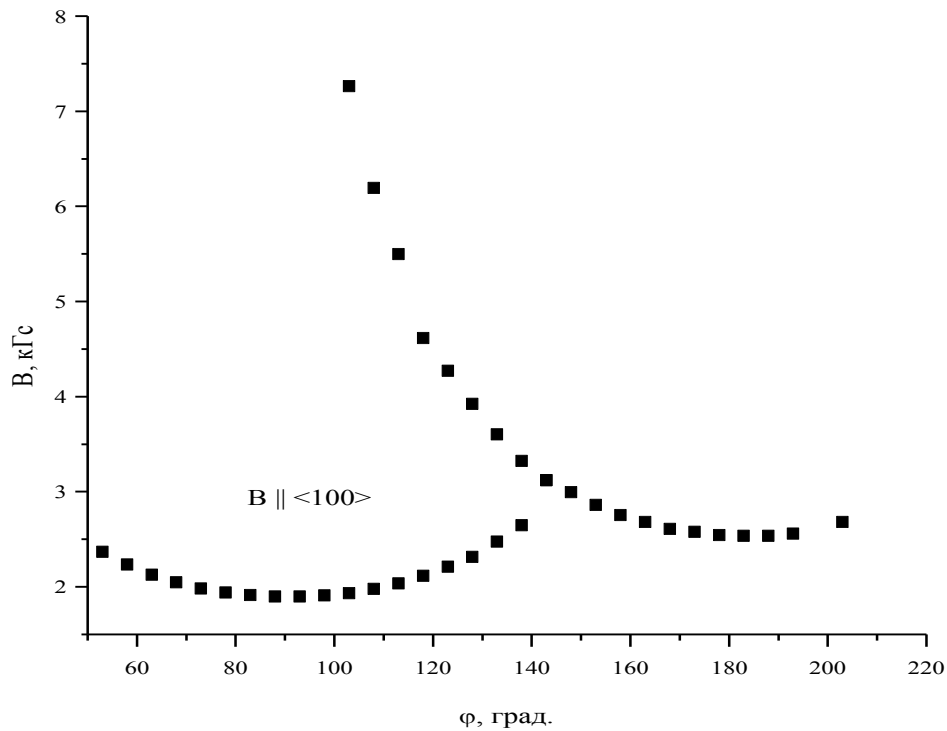


Рисунок 3.14 – Угловая зависимость низкополевых компонент сверхтонкой структуры спектров ЭПР в кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$. Вращение в плоскости (110). Частота 614 ГГц.

Для ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$ были измерены частотно-полевые зависимости резонансных переходов $\Gamma_1(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_5(^5I_8)$ и $\Gamma_2(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_5(^5I_8)$ (рис. 3.15). Используя эти данные, мы измерили величины энергетических интервалов между синглетами и дублетом. Были получены следующие значения: $E(\Gamma_5) - E(\Gamma_1) = 582 \pm 1$ ГГц ($19.4 \pm 0,03$ см⁻¹) и $E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2) = 409.7 \pm 1$ ГГц ($13.66 \pm 0,03$ см⁻¹), что находится в хорошем согласии с оптическими измерениями. На рис. 3.15 каждая группа из восьми ветвей резонансных частот увеличивающихся (уменьшающихся) с ростом магнитного поля соответствует резонансным переходам между сверхтонкими подуровнями синглетов и верхними (нижними) зеемановскими подуровнями дублета. Были измерены величины g-факторов ($g_{\parallel} = 12 \pm 0.5$, $g_{\perp} = 0$) дублета $\Gamma_5(^5I_8)$. Анализ вида спектра сверхтонкой структуры не выявил особенностей наблюдавшихся в оптических

спектрах. Это позволило сделать вывод, что наблюдающиеся аномалии сверхтонкой структуры связаны с возбужденными оптическими уровнями.

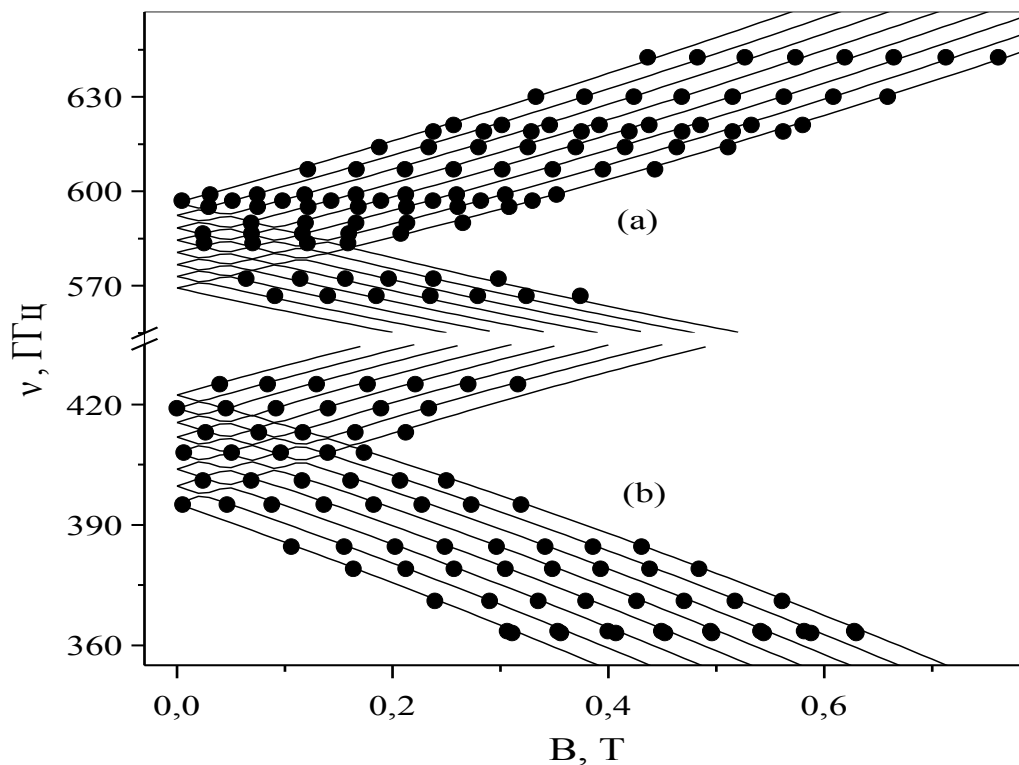


Рисунок 3.15 – Резонансные частоты (а) $\Gamma_1(^5I_8)$ синглет \leftrightarrow $\Gamma_5(^5I_8)$ дублет и (б) $\Gamma_2(^5I_8)$ синглет \leftrightarrow $\Gamma_5(^5I_8)$ дублет переходов в спектрах ЭПР монокристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$. Ориентация $B \parallel \langle 100 \rangle$. Линии – теория, точки – эксперимент.

В случае концентрации гольмия 1% для резонансного перехода $\Gamma_1(^5I_8)$ синглет \leftrightarrow $\Gamma_2(^5I_8)$ синглет на крыльях основного спектра были обнаружены сателлиты, которые имели значения штарковских расщеплений близкие к величине основного спектра. Наиболее отчетливо сателлиты наблюдались вблизи нулевых магнитных полей. На рис. 3.16 представлено несколько спектров ЭПР, где сателлиты указаны стрелками. Для упрощения рисунка спектр растянут по магнитному полю и из сверхтонкой структуры перехода $\Gamma_1(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5I_8)$ присутствует только самая низкополевая компонента. Хотя

подробно эти сателлиты не изучались, можно предположить, что наиболее вероятной причиной появления этих линий является образование парных центров, поскольку в кристалле с концентрацией 0.4% сателлиты зарегистрированы не были. Не удалось зарегистрировать дополнительные линии и в случае концентрации 1% вблизи синглет-дублетных резонансных переходов. Однако в случае переходов типа синглет \leftrightarrow дублет отношение сигнал/шум было существенно меньше из-за уменьшения мощности микроволновых генераторов с увеличением частоты.

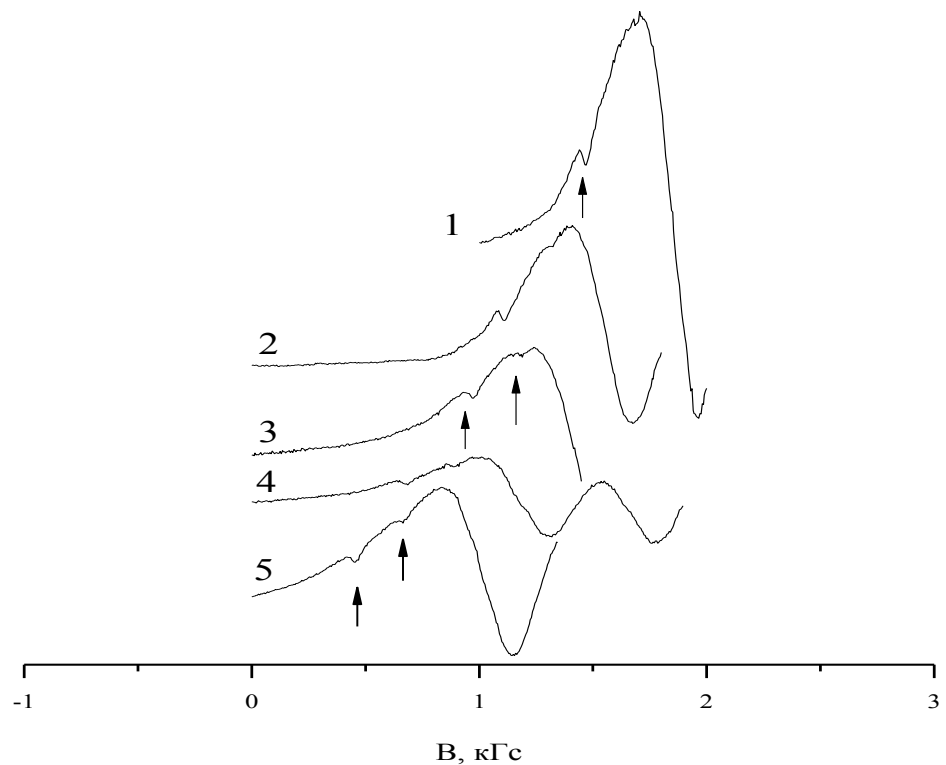


Рисунок 3.16 – Сателлиты (показаны стрелками) на крыле основного спектра иона Ho^{3+} в кристалле KY_3F_{10} . Резонансный переход $\Gamma_1(^5I_8) \leftrightarrow \Gamma_2(^5I_8)$. Ориентация $B \parallel \langle 100 \rangle$. Частота 1–180 ГГц, 2 – 179 ГГц, 3 – 178.5 ГГц, 4 – 177.8 ГГц, 5 – 177.5 ГГц.

3.3.3. Теоретическая интерпретация

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 $4f^{10}$:

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_{HF} + H_Q + H_Z + H_{ZI}. \quad (3.5)$$

Первый член в уравнении (3.5) – гамильтониан свободного иона, определяемый слэтеровскими параметрами F^2 , F^4 , F^6 электростатического взаимодействия между $4f$ электронами, константой (ξ) спин-орбитального взаимодействия, двухчастичными (α , β , γ) и трехчастичными (T^2 , T^3 , T^4 , T^5 , T^6 , T^7 , T^8) параметрами электростатического конфигурационного взаимодействия, параметрами P^2 , P^4 , P^6 и M^0 , M^2 , M^4 коррелированного спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия [93]. Гамильтониан кристаллического поля H_{CF} может быть определен в декартовых координатах (z -ось параллельно оси симметрии C_4) с помощью пятью параметров B_q^p :

$$H_{CF} = \sum_k [B_0^2 C_{0,k}^{(2)} + B_0^4 C_{0,k}^{(4)} + B_0^6 C_{0,k}^{(6)} + B_4^4 (C_{-4,k}^{(4)} + C_{4,k}^{(4)}) + B_4^6 (C_{-4,k}^{(6)} + C_{4,k}^{(6)})]. \quad (3.6)$$

В выражении (3.6) суммирование производится по 10 $4f$ электронам с радиусом вектором \mathbf{r}_k , $C_{q,kl}^{(p)} = C_q^{(p)}(\mathbf{r}_k/r_k)$ – электронные сферические операторы. Член H_{HF} в уравнении (3.5) соответствует магнитному дипольному взаимодействию:

$$H_{HF} = 2\mu_B \gamma_{Ho} \hbar \langle r^{-3} \rangle_{4f} \sum_k \left\{ l_k + \frac{\sqrt{6}}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{6}} C_{0,k}^{(2)} (3s_{kz} I_z - s_k I) + (C_{2,k}^{(2)} + C_{-2,k}^{(2)}) (s_{kx} I_x - s_{ky} I_y) - i(C_{2,k}^{(2)} - C_{-2,k}^{(2)}) (s_{kx} I_y + s_{ky} I_x) - (C_{1,k}^{(2)} - C_{-1,k}^{(2)}) (s_{kx} I_z - s_{kz} I_x) + i(C_{1,k}^{(2)} + C_{-1,k}^{(2)}) (s_{kz} I_y + s_{ky} I_z) \right] \right\}. \quad (3.7)$$

Здесь μ_B – магнетон Бора, $\gamma_{Ho} / 2\pi = 8.98$ МГц/Г – гиромангнитное отношение для ^{165}Ho , [73] l_k и s_k орбитальные и спиновые моменты 4f электронов соответственно и I – ядерный спиновый момент. Средняя величина r^{-3} для 4f электронов, $\langle r^{-3} \rangle_{4f} = 9.7$ ат. ед. взята из книги [94]. Следующий член в уравнении (3.5), H_Q соответствует электрическому квадрупольному сверхтонкому взаимодействию:

$$H_Q = \frac{e^2 Q(1 - \gamma_{ant})}{4I(2I - 1)} \sum_L q_L \frac{3z_L^2 - r_L^2}{r_L^5} I_0 - \frac{\sqrt{6}e^2 Q(1 - R_Q)}{4I(2I - 1)} \langle r^{-3} \rangle \sum_k [C_{0,k}^{(2)} I_0 + (C_{2,k}^{(2)} + C_{-2,k}^{(2)}) I_2 - i(C_{2,k}^{(2)} - C_{-2,k}^{(2)}) I_{-2} - (C_{1,k}^{(2)} + C_{-1,k}^{(2)}) I_1 + i(C_{1,k}^{(2)} + C_{-1,k}^{(2)}) I_{-1}]. \quad (3.8)$$

Здесь e – заряд протона, $I_0 = 3I_z - I(I+1)$, $I_2 = I_x^2 - I_y^2$, $I_{-2} = I_x I_y + I_y I_x$, $I_1 = I_x I_z + I_z I_x$, $I_{-1} = I_z I_y + I_y I_z$, $\gamma_{ant} = -80$ и $R_Q = 0.1$ – антиэкранирующий и экранирующий множители соответственно, [95] $Q = 2.394 \times 10^{-28} \text{ м}^2$ – квадрупольный момент ядра ^{165}Ho [73]. Первый член в уравнении (3.8) пропорционален вкладу кристаллической решетки в градиент электрического поля на ядре и содержит суммирование по ионам решетки с зарядами eq_L и радиус-вектор r_L относительно рассматриваемого ядра гольмия. Эта сумма была посчитана методом Эвальда, используя номинальные заряды ионов $q(\text{K}^+) = 1$, $q(\text{Y}^{3+}) = 3$, $q(\text{F}^-) = -1$ и константы структуры решетки, $\sum_L q_L (3z_L^2 - r_L^2) / r_L^5 = 61.1 \text{ нм}^{-3}$. Последние два члена в уравнении (3.5) соответствуют электронной и ядерной зеемановской энергии во внешнем магнитном поле \mathbf{B}_0 : $H_z = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_0$, где $\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \sum_k (l + 2s)$ – электронный магнитный момент иона Ho^{3+} и $H_{ZI} = -\gamma_{Ho} \hbar I \mathbf{B}_0$.

Энергии кристаллического поля и соответствующие волновые функции были получены численной диагонализацией гамильтониана $H_0 = H_{FI} + H_{CF}$ в пространстве 1001 слэтеровских детерминантов построенных из одноэлектронных волновых функций $4f^{10}$ конфигурации. На следующем этапе расчета численно диагонализировалась матрица гамильтониана (3.5) в

пространстве $146 \times 8 = 1168$ электронно-ядерных состояний соответствующих нижним 146 электронным состояниям кристаллического поля с энергией меньшей чем $24\,100 \text{ см}^{-1}$. Полученные величины энергий электронно-ядерных состояний и соответствующие волновые функции использовались для симуляции спектров ЭПР и оптических спектров в нулевом магнитном поле. Расчеты были выполнены с параметрами представленными в работе [96] за исключением параметров $F^4=66681 (66361) \text{ см}^{-1}$ и $F^6=51777(51637)$ (величины в скобках из ссылки [96]) и параметров кристаллического поля, которые были определены путем подгонки смоделированных спектров к экспериментальным. Как видно из Таблицы 3.1 измеренные величины энергий кристаллического поля удовлетворительно воспроизводятся расчетами.

Таблица 3.1 – Экспериментальные $E_{exp.}$ и расчетные E_{calc} энергии (в см^{-1}) кристаллического поля и сверхтонкие расщепления Δ_{HFS} электронных уровней

$^{2S+1}L_J$	Γ_i	$E_{exp.}$	$E_{calc.}$	Δ_{HFS}
5I_8	$^1\Gamma_1$	0	0	0.0123
	$^1\Gamma_2$	5.8	5.7868	0.0350
	$^1\Gamma_5$	19.4	19.498	0.9047
	$^2\Gamma_5$	48	48.897	0.5306
	–	94.8	92.459	0.0078
	–	110.0	111.69	0.0030
	–	–	126.71	0.0163
	–	–	167.35	0.0036
	–	–	208.48	0.1814
	–	–	233.35	0.0168
	–	–	247.15	1.3185
	–	–	280.11	0.6266
	–	–	280.12	0.6702
5I_7	$^1\Gamma_2$	5115.8	5113.3	0.0052
	$^1\Gamma_1$	5120.7	5119.2	0.0466
	$^1\Gamma_5$	5127.0	5124.6	0.3475
	$^2\Gamma_5$	5136.5	5135.6	0.7743
	$^1\Gamma_4$	5139.9	5137.7	0.0200
	$^1\Gamma_3$	5178.0	5178.3	0.0092
	$^3\Gamma_5$	5193.7	5194.8	0.1840
	$^2\Gamma_2$	5202.5	5203.6	0.0350
	$^2\Gamma_4$	5207.1	5210.8	0.2297
	$^2\Gamma_3$	5210.0	5212	0.2553
	$^4\Gamma_5$	5304.8	5318.2	1.4419

Таблица 3.1 – Продолжение.

5I_6	${}^1\Gamma_1$	8635.6	8627.4	0.0006
	${}^1\Gamma_2$	8642.0	8634.8	0.0626
	${}^1\Gamma_5$	8644.5	8636.1	0.3837
	${}^1\Gamma_3$	8646.8	8637.9	0.1084
	${}^2\Gamma_5$	8663.0	8660.4	0.7583
	${}^2\Gamma_1$	8673.4	8671.4	0.0486
	${}^1\Gamma_4$	8675.5	8674	0.0843
	${}^3\Gamma_5$	8678.1	8675.6	0.3078
	${}^2\Gamma_3$	8793.3	8806.2	0.5603
	${}^2\Gamma_4$	8796.5	8806.2	0.6014
	5I_5	${}^1\Gamma_5$	11204	11186
${}^1\Gamma_4$		11210.8	11192	0.0320
${}^1\Gamma_2$		11215.7	11203	0.0147
${}^1\Gamma_1$		11224.7	11212	0.0228
${}^2\Gamma_5$		11227.2	11215	0.041
${}^1\Gamma_3$		11233.1	11223	0.0224
${}^2\Gamma_2$		11235.7	11225	0.0036
${}^3\Gamma_5$		11334.0	11337	1.3099
5I_4		${}^1\Gamma_3$	–	13140
	${}^1\Gamma_4$	–	13197	0.0040
	${}^1\Gamma_5$	13267.8	13245	0.5746
	${}^2\Gamma_5$	13308.5	13295	0.1272
	${}^1\Gamma_1$	13358.7	13344	0.0078
	${}^1\Gamma_2$	–	13409	0.0476
	${}^2\Gamma_1$	–	13415	0.0888
5F_5	${}^1\Gamma_2$	15437	15428	0.0234
	${}^1\Gamma_1$	15440.5	15432	0.0215
	${}^1\Gamma_5$	15473.1	15461	0.4675
	${}^1\Gamma_4$	15532.7	15518	0.0076
	${}^2\Gamma_5$	15534.7	15550	0.7719
	${}^1\Gamma_3$	15573.0	15577	0.0108
	${}^3\Gamma_5$	15626.0	15626	0.1707
	${}^2\Gamma_2$	15649.0	15650	0.0096
${}^5F_4+{}^5S_2$	${}^1\Gamma_1$	18450.9	18449	0.0044
	${}^1\Gamma_4$	18452.8	18453	0.0044
	${}^1\Gamma_3$	18468	18470	0.0049
	${}^1\Gamma_5$	18483.9	18483	0.0644
	${}^1\Gamma_2$	18520.8	18512	0.0497
	${}^2\Gamma_1$	18521.5	18515	0.0293
	${}^2\Gamma_4$	18621.0	18608	0.0081
	${}^2\Gamma_3$	18624.0	18613	0.0169
	${}^2\Gamma_5$	18630.3	18617	0.0827
	${}^3\Gamma_5$	18638.9	18627	0.2369
	${}^3\Gamma_1$	18665.1	18648	0.0112
	5F_3	${}^1\Gamma_5$	20591.6	20580
${}^1\Gamma_2$		20621.4	20607	0.0112
${}^1\Gamma_3$		20691.2	20690	0.0422
${}^2\Gamma_5$		20697.8	20690	0.1675
${}^1\Gamma_4$		20730.9	20735	0.0008

Таблица 3.1 – Окончание.

$^{2S+1}L_J$	Γ_i	$E_{exp.}$	$E_{calc.}$	Δ_{HFS}
$^5F_2+^3K_8$	$^1\Gamma_4$		21082	0.0039
	$^1\Gamma_1$		21090	0.0086
	$^1\Gamma_3$	–	21124	0.0045
	$^1\Gamma_5$	21165.3	21171	0.1832
	$^2\Gamma_1$		21334	0.7291
	$^1\Gamma_2$		21334	0.7328
	$^3\Gamma_1$	21362.7	21349	0.0525
	$^2\Gamma_5$	21350.7	21350	1.4473
	$^3\Gamma_5$		21359	0.1334
	$^2\Gamma_4$		21373	0.0125
	$^2\Gamma_3$	21373.3	21391	0.0076
	$^3\Gamma_4$	21400.2	21400	0.0068
	Γ_3	21406.0	21406	0.0537
	Γ_5	21422.6	21417	0.5943
	Γ_5	21428.0	21432	1.0953
	Γ_2	21435.1	21433	0.1536
	Γ_1	21436.5	21435	0.0275
$^5F_1+^5G_6$	$^1\Gamma_4$	22084.0	22075	0.2115
	$^1\Gamma_3$	22085.5	22076	0.2270
	$^1\Gamma_1$	22122.6	22106	0.0204
	$^1\Gamma_5$	22135.7	22116	0.1317
	$^2\Gamma_4$	–	22140	0.0008
	$^2\Gamma_3$	–	22206	0.0065
	$^2\Gamma_5$	–	22244	0.4665
	$^1\Gamma_2$	–	22312	0.0136
	$^3\Gamma_5$	22314.0	22314	0.8343
	$^2\Gamma_1$	–	22321	0.0177
	Γ_5	22374	22328	0.5392
	Γ_2	–	22409	0.0175

В нулевом магнитном поле синглеты (дублеты) дают 4 (8) электронно-ядерных дублетов. Рассчитанное общее сверхтонкое расщепление Δ_{HFS} (разница между энергиями верхнего и нижнего дублета) также представлена в Табл. 3.1. 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. В частности, для наблюдаемых методом ЭПР синглета Γ_1 энергии сверхтонких уровней составили 0, 184.9, 308.5, и 370.5 МГц.

Достоверность набора параметров кристаллического поля полученных для иона Ho^{3+} в кристалле KY_3F_{10} была проверена путем анализа интервалов между индивидуальными спектральными компонентами и их относительными интенсивностями в наблюдаемой сверхтонкой структуре сигналов ЭПР и оптических переходах. Формы линий при данной температуре (T) была смоделирована согласно выражения:

$$I(\Gamma \rightarrow \Gamma', E) = \sum_j \sum_k \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle j | \mu_\alpha | k \rangle|^2 \exp[-E_j / k_B T - (E_k - E_j - E)^2 / 2\Delta_{\Gamma\Gamma'}^2], \quad (3.9)$$

где k_B – постоянная Больцмана и предполагается, что линия имеет гауссову форму для всех магнитных дипольных переходов между сверхтонкими подуровнями исходного (Γ) и конечного (Γ') состояний. Используя это выражение были получены теоретические кривые, которые воспроизводили оптические спектры с неэквидистантной сверхтонкой структурой и антибольцмановским распределением интенсивностей (рис. 3.11 и рис. 3.12). Также были смоделированы спектры ЭПР, причем ширины линий полагались равными $(2\ln 2)^{1/2} \Delta_{\Gamma\Gamma'} = 0.0307 [^5\text{I}_8(\Gamma_1) \rightarrow ^5\text{I}_8(\Gamma_2)]$ и $0.0336 [^5\text{I}_8(\Gamma_1) \rightarrow ^5\text{I}_8(\Gamma_5)]$. Результат симуляции перехода $^5\text{I}_8(\Gamma_1) \rightarrow ^5\text{I}_8(\Gamma_2)$ представлен на рис. 3.17. Рассчитанный g-фактор дублета $^5\text{I}_8(\Gamma_5)$ $g_{\parallel} = 12.05$ совпадает с измеренным, а теоретическая частотно-полевая зависимость (рис. 3.13) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

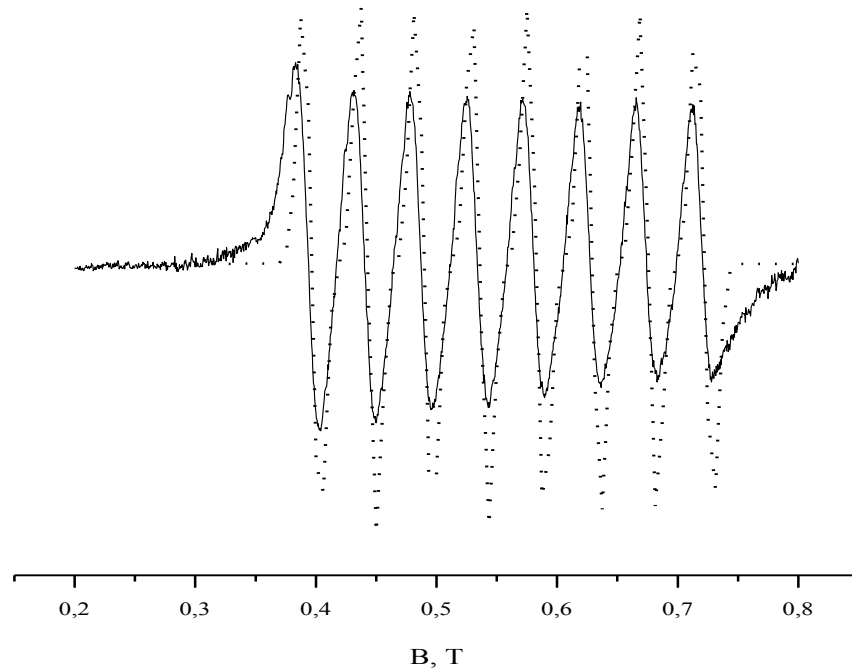


Рисунок 3.17 – Пример измеренного (линия) и симулированного (точки) сигнала ЭПР.
Частота 189.5 ГГц.

3.4. Высокочастотная ЭПР спектроскопия редкоземельных ионов в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4

3.4.1. Введение

Исследования двойных фторидов LiYF_4 и LiLuF_4 с редкоземельными примесями методом ЭПР ведутся с 60-х годов прошлого века и вначале эти кристаллы рассматривались как модельные системы, которые в отличие от хорошо изученных шеелитов допускали полное замещение диамагнитных иттрия или лутеция на редкую землю. Кроме того, поскольку замещение было изовалентным, ожидалось меньшее искажение решетки примесным ионом. В тетрагональных кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 (пространственная группа $I4_1/a$) примесный редкоземельный ион, замещающий Y^{3+} (Lu^{3+}), имеет локальную

симметрию S_4 . В кристаллическом поле основные мультиплеты некрамерсовых ионов расщепляются на синглеты (Γ_1, Γ_2) и дублеты Γ_{34} , для крамерсовых ионов на дублеты Γ_{56} и Γ_{78} . Были исследованы спектры ЭПР ионов Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} [97, 98]. После обнаружения лазерной генерации на кристалле $YLF:Ho^{3+}$ [99] интерес к этому соединению возрос. Появились работы по релаксации [100, 101] и ЭПР-спектроскопии некрамерсовых ионов (Tb^{3+}) [102]. Для исследования спектров ЭПР кристалла $YLiF_4:Ho^{3+}$ французскими авторами был использован высокочастотный ЭПР-спектрометр, созданный на основе карциотронов [103]. В дальнейшем на этом спектрометре исследовались концентрированные образцы ($LiTbF_4$, $LiHoF_4$ и $LiErF_4$ [104]). Хотя в концентрированных кристаллах спектры поглощения регистрировались прямым методом, ряд эффектов не было изучен. В частности не наблюдалась изотопическая структура, связанная с беспорядком в литиевых подрешетках, не были разделены спектры от одиночных и парных центров. Спектрометр имел верхнюю границу 600 ГГц, что ограничило число наблюдаемых переходов. В настоящее время интерес к двойным фторидам связан также с их использованием в качестве модельных систем для изучения молекулярных магнитов и систем квантовой памяти. В частности, в кристалле $LiYF_4:Ho^{3+}$ интенсивно изучалось антипересечение электронно-ядерных подуровней. (см. гл. 5). Нами предприняты исследования кристаллов $LiYF_4$ и $LiLuF_4$ с примесями Dy^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} .

Были исследованы монокристаллы $LiLuF_4:Ho$ (0.1%, 1%, 2%, 3%), $LiYF_4:Ho$ (0.1%, 1%), $LiYF_4:Dy$ (0.05%, 0.02%, 0.005%), $LiYF_4:Er$ (0.025%) с естественным содержанием изотопов лития 6Li (7.4%) и 7Li (92.6%) и изотопически обогащенные образцы ${}^7Li_{0.1}{}^6Li_{0.9}YF_4:Ho$ (0.1%) и ${}^7LiYF_4:Ho$ (0.1%), которые ранее изучались методом оптической спектроскопии [105].

3.4.2. Экспериментальное исследование кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4:\text{Dy}^{3+}$

В кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Dy}$ и $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ наблюдались резонансные переходы как между подуровнями основного дублета, так и между подуровнями основного и первого возбужденного дублетов. Интенсивность линий ЭПР сильно зависела от поляризации микроволнового излучения. На рис. 3.18 представлены спектры ЭПР внутридублетных переходов Dy^{3+} и Er^{3+} в ориентации $\text{B} \perp \text{c}$. Вид спектра ЭПР междублетного перехода для иона диспрозия представлен на рис. 3.19. Линии ЭПР обязанные резонансу в основном дублете диспрозия содержат интенсивную линия от четных изотопов и разрешенную сверхтонкую структуру нечетных изотопов ^{161}Dy (18.9%) и ^{163}Dy (25%) с ядерным спином $I=5/2$. Для эрбия сверхтонкая структура проявляется за счет изотопа ^{167}Er (24.4%) с ядерным спином $I=7/2$. Для перехода дублет-дублет в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ наблюдаемая форма линии, по-видимому, является наложением сверхтонкой и изотопической структуры и подробно не изучалась. Для ориентаций $\text{B} \parallel \text{c}$ и $\text{B} \perp \text{c}$ были измерены частотно-полевые зависимости (рис. 3.20, 3.21), которые удовлетворительно согласуются с величинами g-факторов основного и возбужденного дублетов ионов Er^{3+} и Dy^{3+} , измеренных ранее [97, 100]. Величины расщеплений дублетов в нулевом магнитном поле были измерены прямым методом и составили следующие значения Γ_{78} , 432.2 ± 1 ГГц и Γ_{56} , 510 ± 1 ГГц, в спектрах Dy^{3+} и Er^{3+} соответственно. Эти результаты согласуются с данными оптических измерений [106].

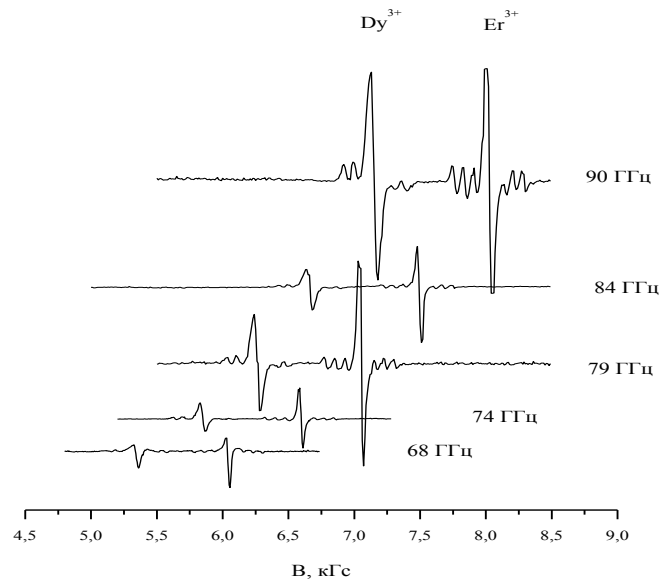


Рисунок 3.18 – Спектры ЭПР внутридублетных резонансных переходов в кристалле LiYF_4 :
(Dy, Er). Ориентация $\text{V}\perp\text{c}$.

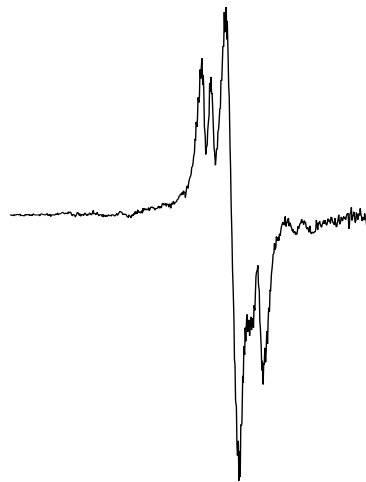


Рисунок 3.19 – Спектр ЭПР резонансного перехода дублет-дублет в кристалле LiYF_4 :Dy
(0.05%). Ориентация $\text{V}\perp\text{c}$. Частота 464 ГГц. $\text{B} \parallel \text{V1}$.

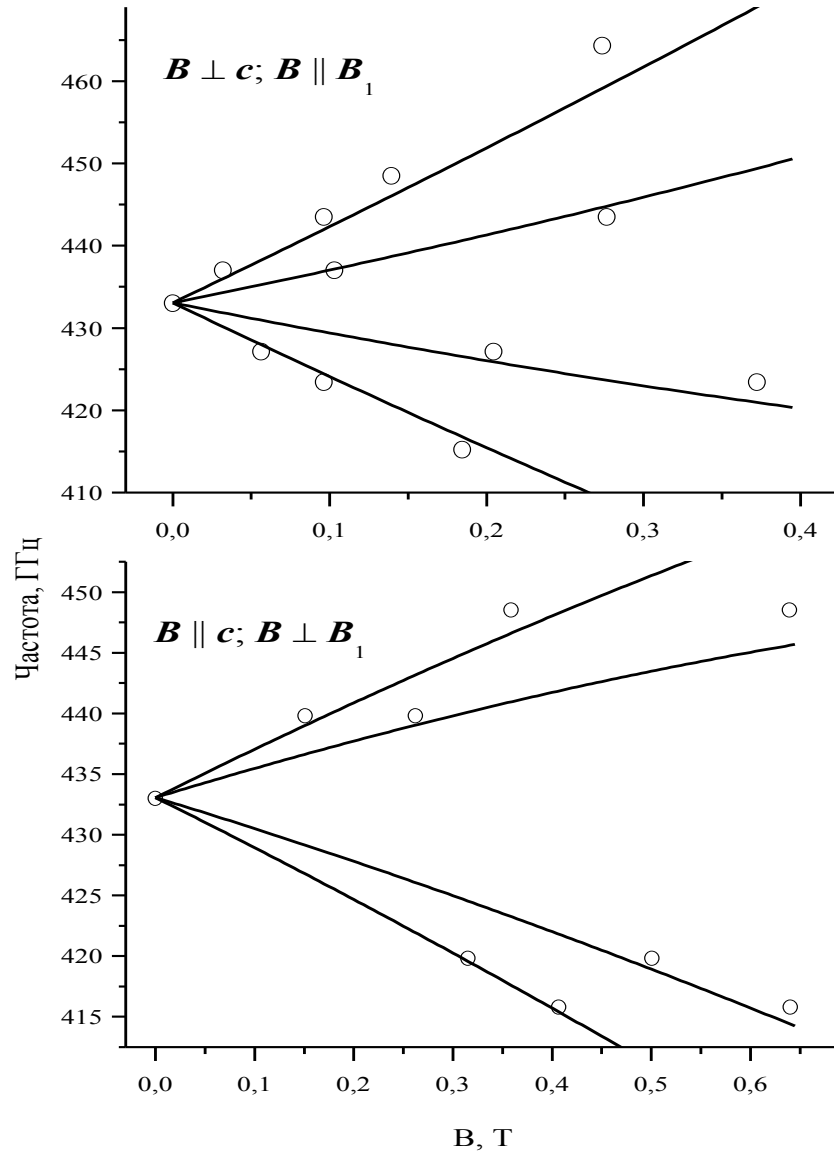


Рисунок 3.20 – Частотно-полевые зависимости резонансных переходов дублет-дублет ионов Dy^{3+} в кристалле $LiYF_4$. Точки – эксперимент, линии – расчет.

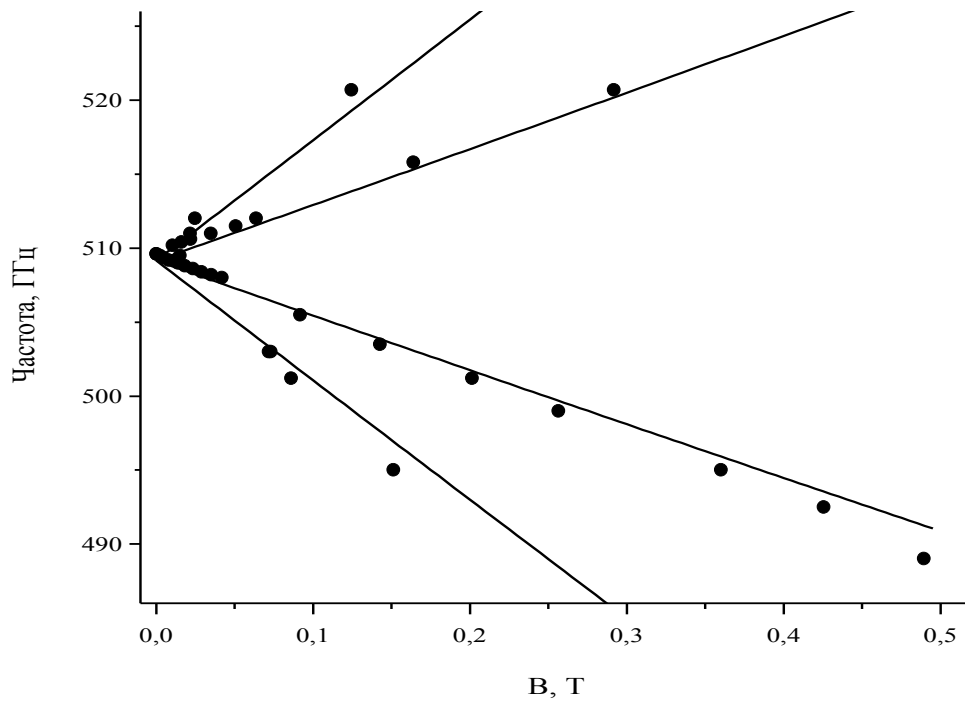


Рисунок 3.21 – Резонансные частоты переходов между подуровнями двух нижних дублетов ионов Er^{3+} в кристалле LiYF_4 в зависимости от магнитного поля. $\mathbf{B}||\mathbf{c}$. (точки – эксперимент, линии – расчет).

В спектрах кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ впервые наблюдалась изотопическая структура линий ЭПР (рис. 3.22) с интервалами 500 ± 50 MHz, которая обусловлена изотопическим беспорядком в литиевых подрешетках. (Подробнее этот эффект обсуждается ниже). Ранее подобная структура наблюдалась в оптических спектральных линиях [107].

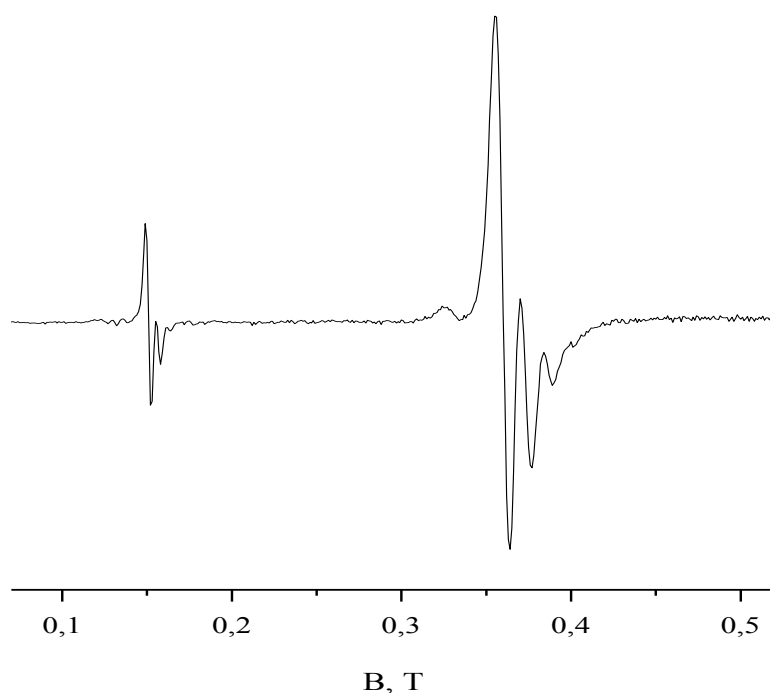


Рисунок 3.22 – Изотопическая структура линий ЭПР в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (0.025%) на частоте 495 ГГц (переходы дублет-дублет) в магнитном поле $\mathbf{B}\parallel\mathbf{c}$.

3.4.3. Экспериментальное исследование кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$

В кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ расщепление мультиплета $^5\text{I}_8$ в кристаллическом поле приводит к образованию основного дублета Γ_{34} и двух возбужденных синглетов. В кристалле LiYF_4 по данным ранних высокочастотных ЭПР измерений синглеты удалены от дублета на 6.8 см^{-1} и 23.8 см^{-1} [103]. В LiLuF_4 оптическим методом измерена величина расщепления до первого синглета (5.8 см^{-1}) [108]. При исследовании гольмия анализ формы линий ЭПР упрощается, поскольку имеется только один изотоп ^{165}Ho с ядерным спином $I=7/2$ и с наибольшей среди редкоземельных элементов константой сверхтонкого взаимодействия в основном мультиплете $^5\text{I}_8$. В кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ для всех изучаемых концентраций наблюдались спектры с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. Изучались спектры, обязанные

резонансным переходам с основного дублета на первый и второй возбужденные синглеты, а также переход синглет-синглет. Основная часть измерений выполнена для ориентации $\mathbf{B} \parallel c$, поскольку при отклонении тетрагональной оси от направления магнитного поля в спектре проявлялись запрещенные сверхтонкие переходы, что усложняло анализ результатов. Дополнительные линии появлялись из-за сильного смешивания подуровней синглета с различными значениями m_s . На рис. 3.23 представлен вид спектра ЭПР резонансного перехода с дублета на первый возбужденный синглет для разных углов отклонения магнитного поля от оси c .

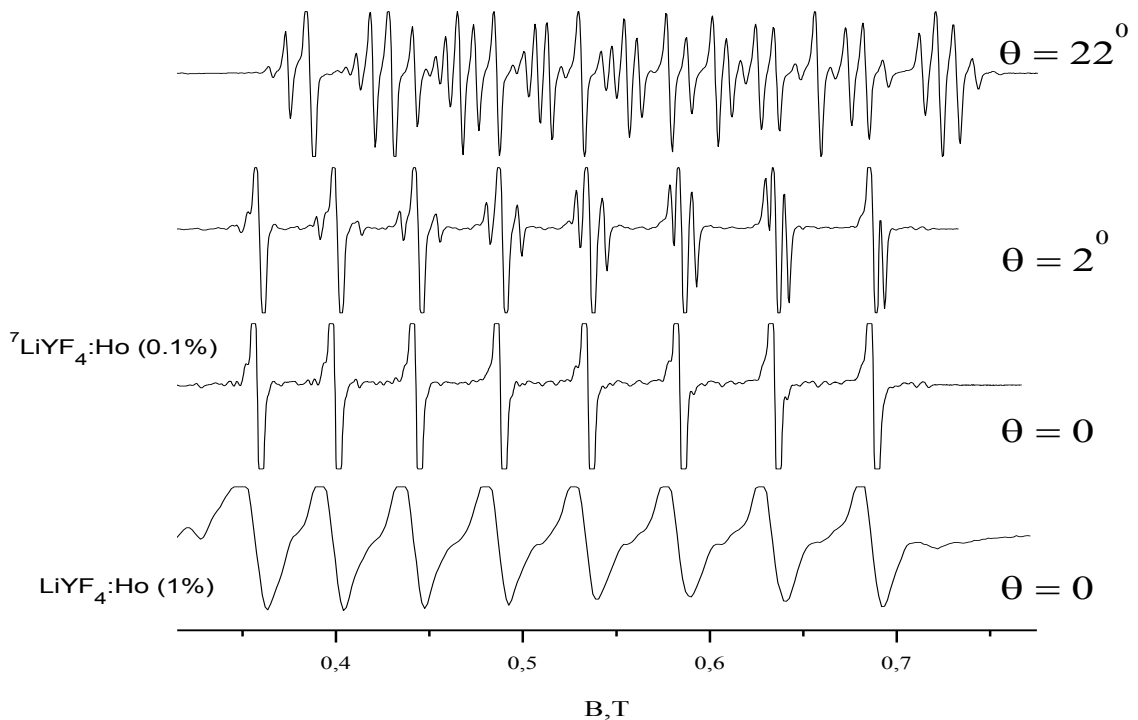


Рисунок 3.23 – Угловая зависимость спектров ЭПР в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. Частота 250 ГГц.

θ – угол между магнитным полем и осью c .

Как видно из рисунка ширины линий довольно большие (1.15 ГГц, что соответствует расстоянию от пика до пика 0.013 Т) в образце с содержанием

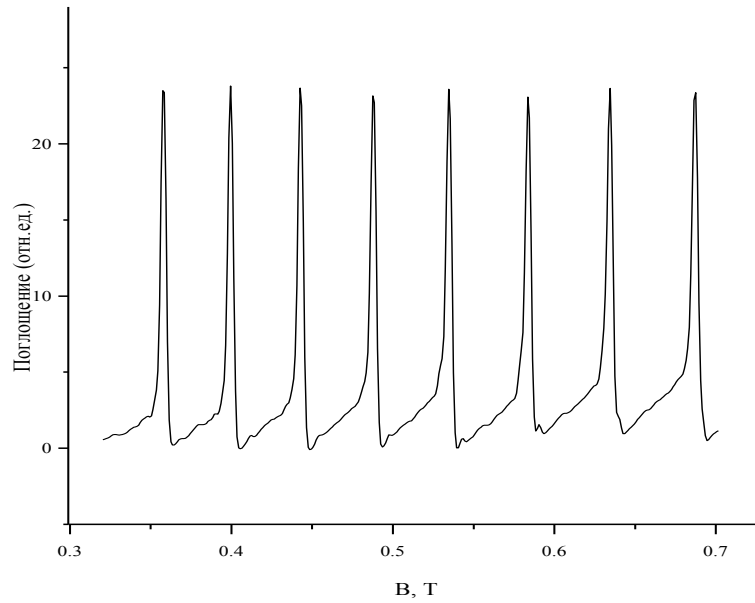


Рисунок 3.24 – Интегральный сигнал ЭПР на частоте 250 ГГц. $\mathbf{B} \parallel c$.

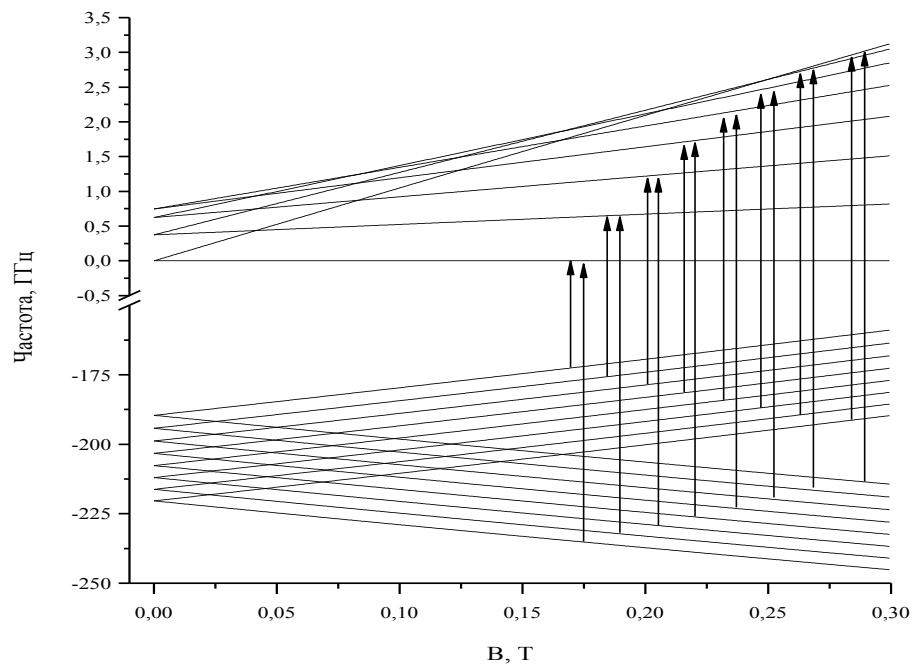


Рисунок 3.25 – Сверхтонкие структуры основного состояния и первого возбужденного подуровня мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} в LiYF_4 . ($\mathbf{B} \parallel c$). Вертикальные стрелки показывают разрешенные магнитные дипольные переходы.

гольмия 1% и существенно уже (0.2-0.29 ГГц) в образце ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ с 0.1% концентрацией гольмия. Необходимо отметить, что сверхтонкая структура не совсем эквидистантна (рис. 3.24): интервалы между сверхтонкими компонентами возрастают с увеличением магнитно поля с 0.0425 Т до 0.052 Т из-за действия магнитного поля на ядерные подуровни возбужденного синглета (рис. 3.25).

Частотно-полевая зависимость перехода дублет-первый возбужденный синглет представлена на рис. 3.26. Поскольку в кристалле изучались эффекты антипересечения электронно-ядерных подуровней (см. гл. 5), измерения в слабых полях выполнены с шагом в 100 МГц.

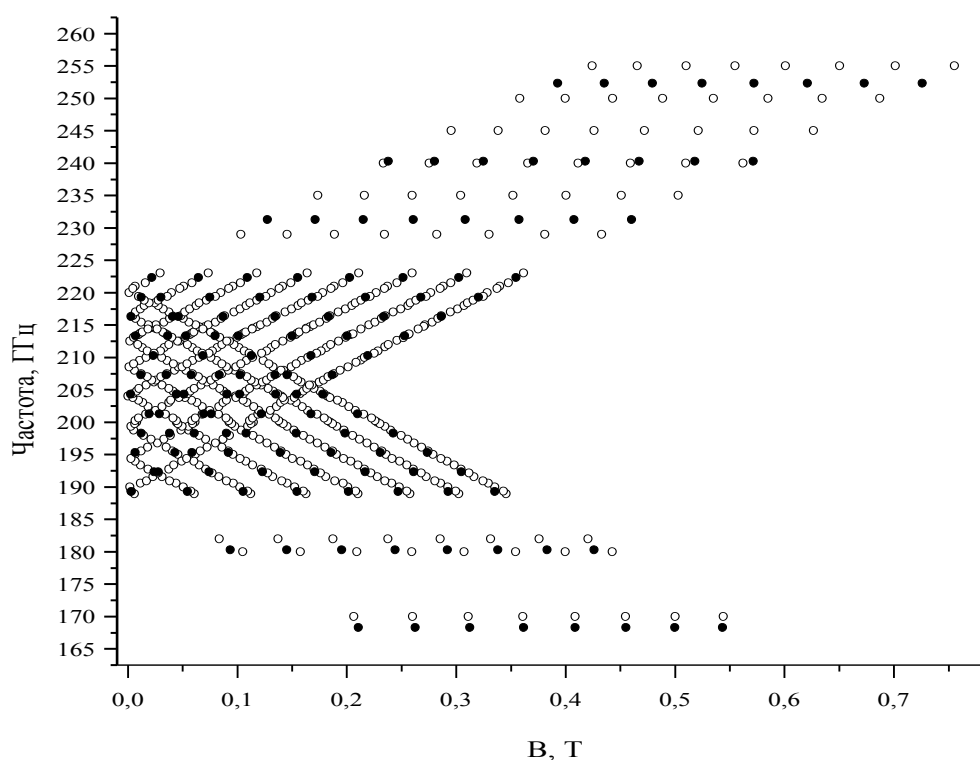


Рисунок 3.26 – Измеренная (светлые кружки) и расчетная (темные кружки) зависимость резонансных переходов дублет – первый возбужденный синглет в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. $\mathbf{B}\parallel c$.

Аналогичные зависимости для перехода основной дублет-второй синглет и синглет-синглетного перехода представлены на рис. 3.27. При этом переходы дублет-синглет разрешены в скрещенных постоянных и переменных магнитных полях, а синглет-синглет в коллинеарных полях. Измеренные зависимости позволили измерить g -факторы основного дублета $g_{\parallel} = 13.3$ и

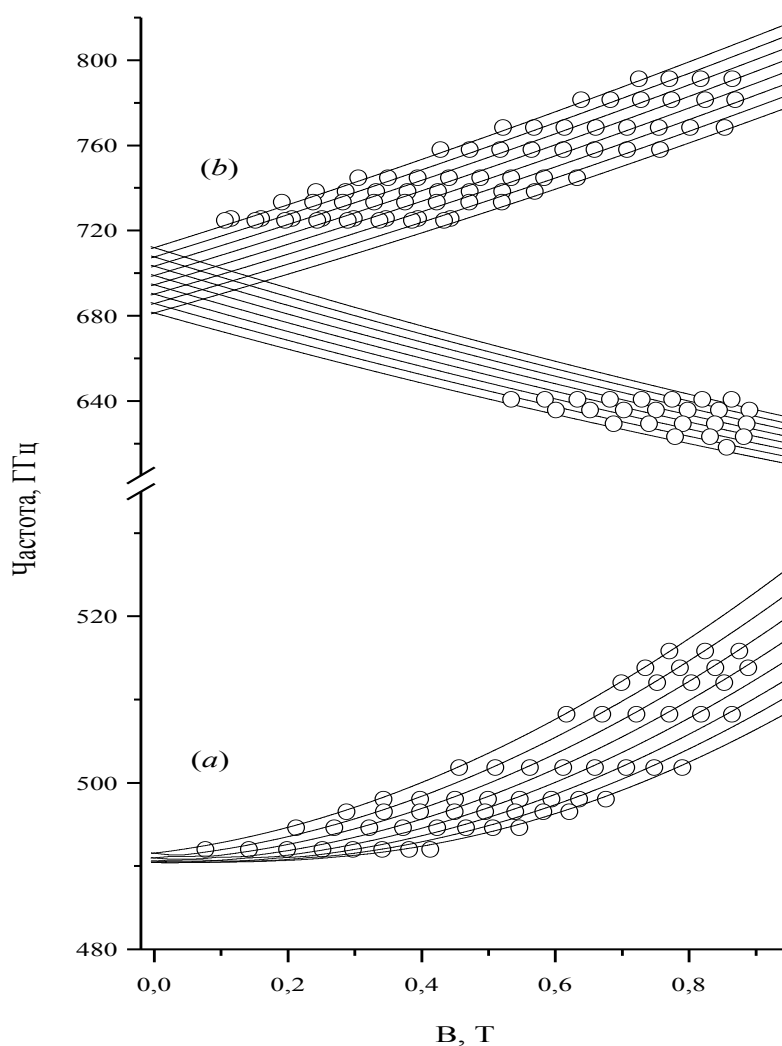


Рисунок 3.27 – Частоты резонансных переходов между сверхтонкими подуровнями синглетов (а), основного дублета и второго возбужденного синглета (b) в зависимости от постоянного магнитного поля в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$. Ориентация $\mathbf{B} \parallel c$. Точки – эксперимент, линии – расчет.

$g_{\perp} = 0$ и энергии возбуждения синглетов в нулевом магнитном поле 6.85 см^{-1} и 23.2 см^{-1} . Эти значения согласуются с данными оптических измерений [109].

Вследствие случайных деформаций в потенциале кристаллического поля присутствуют низкосимметричные компоненты. Это приводит к тому, что в коллинеарных полях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{B}_1 \parallel c$ разрешаются резонансные переходы между подуровнями дублета с одинаковой проекцией на ось c . Интенсивности запрещенных переходов возрастают при увеличении концентрации примеси, которая возмущает кристаллическую решетку. На рис. 3.28 показан вид спектра ЭПР внутридублетного перехода в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1%) измеренный на частоте 100 ГГц. Присутствующие на спектре две интенсивные линии в больших полях соответствуют нижней ветви перехода дублет-синглет.

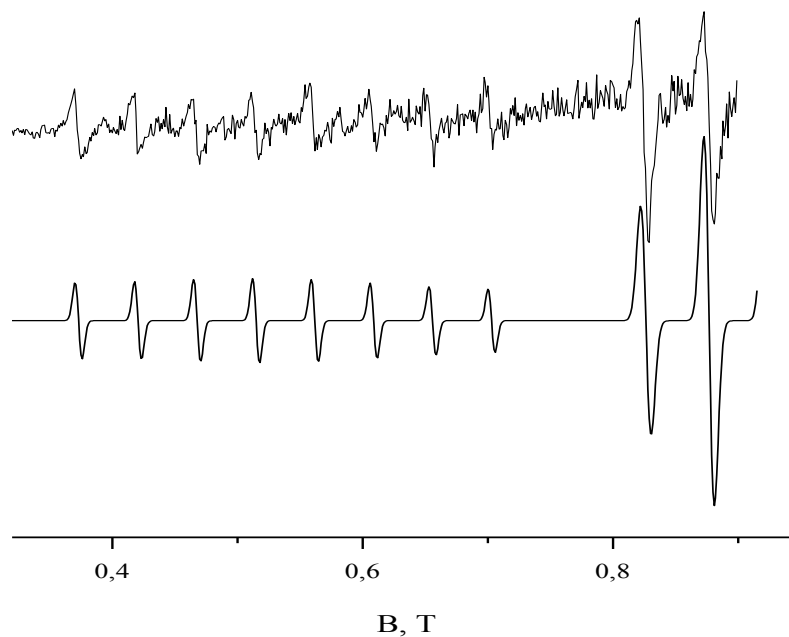


Рисунок 3.28 – Экспериментальный и симулированный спектры ЭПР кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ на частоте 100 ГГц в коллинеарных магнитных полях. ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{B}_1 \parallel c$).

Результаты измерений на кристалле $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ сходны с изложенными выше для $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, однако в резонансный переход дублет-второй синглет не

измерялся, поскольку соответствующее штарковское расщепление лежало на верхней частотной границе спектрометра. На рис. 3.29 представлена частотно-полевая зависимость перехода дублет-первый синглет в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$, а на рис. 3.30 показаны спектры ЭПР синглет-синглетного перехода при разной концентрации примеси полученные в коллинеарных магнитных полях. Как можно видеть из рисунка при концентрации 0.5% сверхтонкая структура уже плохо разрешается, а при 2% практически не разрешается. Необходимо отметить также более широкие линии в лютециевом образце при равных концентрациях примеси, что связано с более низким качеством выращиваемых

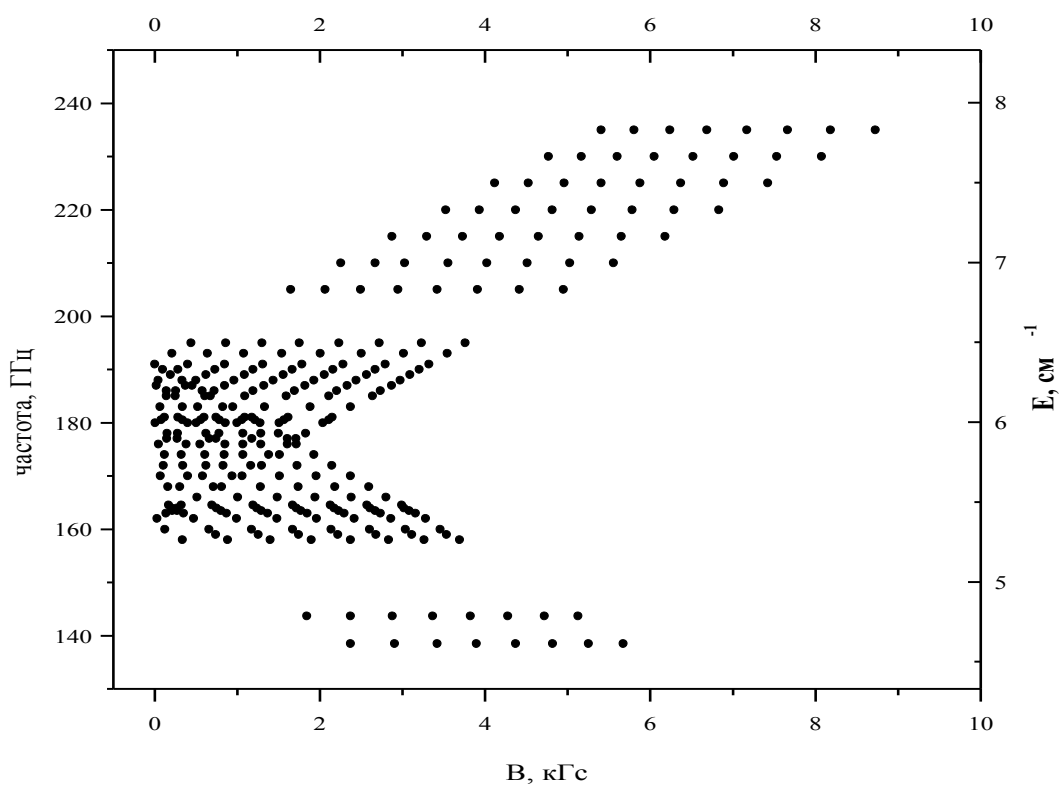


Рисунок 3.29 – Экспериментальная зависимость резонансных переходов дублет – первый возбужденный синглет в кристалле $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$. $\mathbf{B} \parallel c$.

образцов. Полученные графики позволили измерить значение g -фактора основного дублета $g_{\parallel} = 12.7$ и энергии возбуждения синглетов (5.92 cm^{-1} и 26

см⁻¹). Ранее оптическими методами была измерена энергия возбуждения первого синглета [108], и наши данные согласуются с известными.

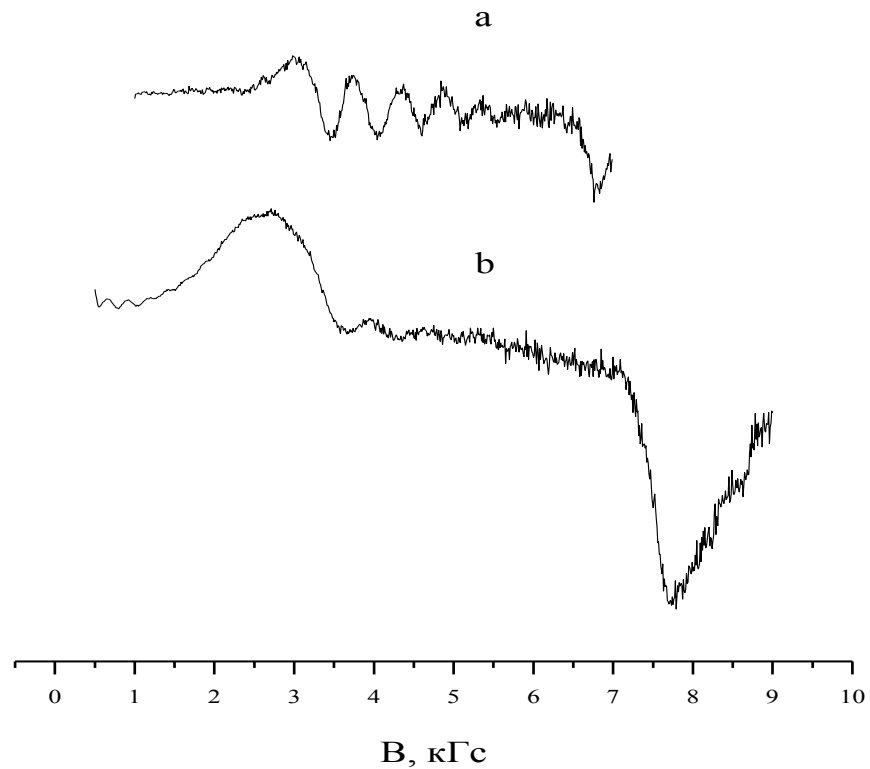


Рисунок 3.30 – Спектры ЭПР в кристалле LiLuF₄ с концентрацией Ho (a) 0.5% и (b) 2%.
Частота 604 ГГц. Резонансный переход синглет-синглет. (**B** || **B**₁ || *c*).

3.4.4. Теоретическая интерпретация и обсуждение результатов

В присутствии постоянного магнитного поля **B**, пренебрегая ядерной зеемановской энергией, можно записать гамильтониан редкоземельного иона

$$H = H_{cf} + g_J \mu_B \mathbf{B} \mathbf{J} + A \mathbf{J} \mathbf{I} + H_{rcf} \quad (3.10)$$

определенный в пространстве $(2I+1)(2J+1)$ электронно-ядерных состояний основного мультиплета. Первое слагаемое в формуле (3.10)

$$H_{cf} = \alpha B_2^0 O_2^0 + \beta (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} \Omega_4^4) + \gamma (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} \Omega_6^4) \quad (3.11)$$

представляет собой оператор энергии кристаллического поля в кристаллографической системе координат, O_p^k, Ω_p^k - операторы Стивенса, α, β, γ - соответствующие приведенные матричные элементы. Второй член в (3.10) электронная зеемановская энергия. Далее следует энергия магнитного сверхтонкого взаимодействия. Поскольку из исследования антипересечений (см. гл. 5) следует наличие в кристалле случайных деформаций, которое проявляется в основном в спектральных характеристиках некрамерсовых ионов, в частности Ho^{3+} , в гамильтониан включен член

$$H_{ref} = \alpha (B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} \Omega_2^2), \quad (3.12)$$

где случайные кристаллические поля представлены параметрами B_2^2 и B_2^{-2} .

В таблице 3.2 приведены параметры кристаллического поля, полученные при сравнении результатов численной диагонализации гамильтониана (3.10) с измеренным частотно-полевыми зависимостями переходов дублет-дублет (для ионов Dy^{3+} и Er^{3+} в LiYF_4) и основной дублет-первый возбужденный синглет для иона Ho^{3+} в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 . «Затравочными параметрами» при расчете служили величины, ранее найденные из оптических измерений [106]. Из таблицы видно, что небольшие изменения этих параметров позволили удовлетворительно описать спектры рассмотренных кристаллов в магнитном поле (см. рис. 3.20, 3.21, 3.26, 3.27). При этом частотно-полевая зависимость на рис. 3.27 хорошо согласуется с данными измерений, если величину энергии второго возбужденного синглета увеличить на 1.86 см^{-1} .

Параметры гамильтониана H_{ref} – случайные величины с нормальным распределением вероятностей. Сравнивая результаты вычислений запрещенных внутридублетных переходов и переходов дублет-первый синглет ионов Ho^{3+} в полях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{B}_1$ с в кристалле LiYF_4Ho (1%) с данными измерений (рис. 3.27) мы получили наиболее вероятные значения $|B_2^2| \sim |B_2^{-2}| \sim 1.25 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3.2 – Параметры кристаллического поля (см^{-1}) в кристаллах $\text{LiY(Lu)F}_4:\text{Ln}^{3+}$ (в скобках – литературные данные для Dy^{3+} , Er^{3+} [106])

	$\text{Dy}^{3+} (4f^9)$	$\text{Ho}^{3+} (4f^{10})$		$\text{Er}^{3+} (4f^{11})$
	LiYF_4	LiLuF_4	LiYF_4	LiYF_4
B_2^0	165 (165)	188.35	190	200 (190)
B_4^0	-87 (-88)	-80.5	-78.25	-79.2 (-80)
B_6^0	-4.2 (-4.4)	-3.5	-3.25	-3.1 (-2.3)
B_4^4	-691 (-980)	-640.24	-657.2	-672 (-1020)
B_4^{-4}	-646 (0)	-623.63	-568.6	-579 (0)
B_6^4	-370 (-427)	-379.04	-364	-331 (-420)
B_6^{-4}	-223 (65)	-230.3	-222	-211 (70)

Эти параметры в 2.7 раза больше, чем соответствующие величины, найденные из измерений в области антипересечений электронно-ядерных подуровней (см. гл. 5) для кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$ (0.1%). Увеличение средних характеристик случайного кристаллического поля при росте концентрации ионов гольмия свидетельствует о возмущении кристаллической решетки примесными ионами, несмотря на малое различие в ионных радиусах ионов Y^{3+} и Ho^{3+} .

3.4.5. Изотопическая структура линий ЭПР вызванная изотопическим беспорядком в литиевых подрешетках

Тонкая структура линий ЭПР с интервалом около 300 МГц наблюдалась в образцах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) (рис. 3.31, 3.32). Эта структура отсутствовала в спектрах ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) и может быть интерпретирована как результат изотопического беспорядка в литиевых подрешетках. В образце $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1%) изотопический сдвиг сигналов ЭПР в несколько раз меньше, чем ширина сверхтонких компонент и не разрешался. Примесный ион Ho^{3+} имеет две четверки ионов Li^+ в ближайшем окружении, расположенных на позициях L_1 и L_2 с координатами (относительно примесного иона) $(\pm a/2, a/2, 0)$, $(\pm a/2, -a/2, 0)$ и $(\pm a/2, 0, c/4)$, $(0, \pm a/2, -c/4)$, соответственно. При этом $a=0.5167$ нм и $c=1.073$ нм – постоянные решетки. Эти позиции занимают изотопы ${}^7\text{Li}$. Обозначим примесный центр гольмия символом (R0) в случае когда его окружают только изотопы ${}^7\text{Li}$, что является преобладающим окружением для образца с естественной смесью изотопов (${}^6\text{Li}$ – 7.42%, ${}^7\text{Li}$ – 92.58%). Как было показано в работе [110] при замене изотопов ${}^7\text{Li}$ на ${}^6\text{Li}$ частота перехода между основным дублетом и первым возбужденным синглетом уменьшается на 1500 МГц, а когда замещается только одна позиция L_1 , изотопический сдвиг составляет порядка 270-360 МГц.

Таким образом, можно ожидать, что энергия первого возбужденного синглета для центра (Rn) с n изотопами ${}^6\text{Li}$ в позиции R_1 меньше на $300 \cdot n$ МГц

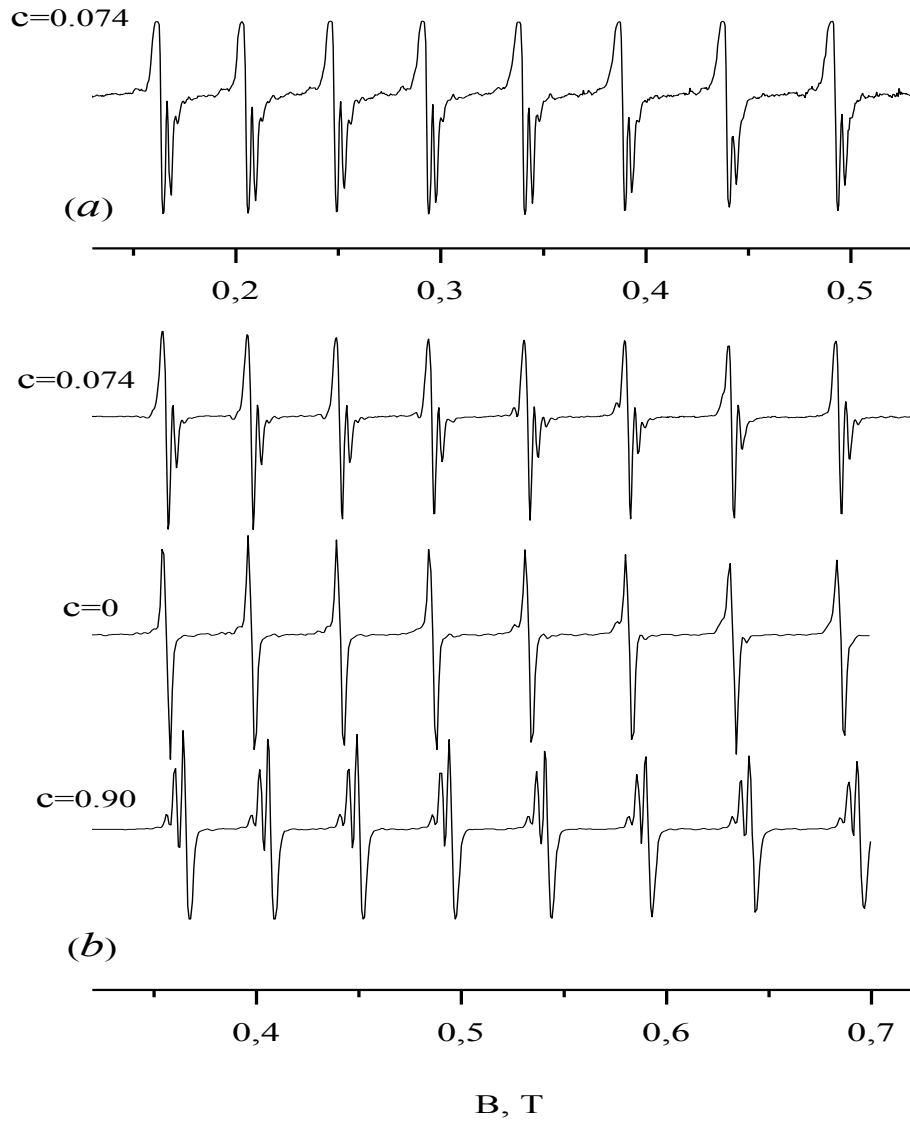


Рисунок 3.31 – Изотопическая структура сверхтонких компонент линий ЭПР примесных ионов Ho^{3+} (концентрация 0.1%) в кристаллах ${}^7\text{Li}_{1-c}{}^6\text{Li}_c\text{LuF}_4$ на частоте 205 ГГц (a) и ${}^7\text{Li}_{1-c}{}^6\text{Li}_c\text{YF}_4$ на частоте 250 ГГц (b). $\mathbf{B}\parallel\mathbf{c}$.

чем для центра (R0). Линии ЭПР центров Rn соответствующие переходам между электронно-ядерными подуровнями основного состояния с возрастающими и убывающими энергиями появляются с правой и левой стороны от основной линии соответственно. На частотах больших, чем расщепление в нулевом поле, спутники находятся в больших магнитных полях, а в районе точек пересечения электронно-ядерных подуровней спутники появляются справа и слева в зависимости от соотношения величин энергии кванта излучения и точки пересечения. Ширины основных линий (32-35 Гс) значительно превышают ширины спутников (20 Гс). Относительные интенсивности спутников и основных линий качественно воспроизводятся с помощью биномиального распределения по формуле Бернулли $I_n/I_0 = 4!x^n(1-x)^{4-n}/n!(4-n)!$, где x – концентрация изотопа ${}^6\text{Li}$.

Механизм образования изотопической структуры спектров ЭПР, соответствующих резонансным переходам между подуровнями кристаллического поля, тот же самый, что явился причиной изотопической структуры в оптических спектрах высокого разрешения в кристаллах ${}^6\text{Li}_x{}^7\text{Li}_{1-x}\text{YF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) [111]. При низких температурах дефект массы возмущает структуру кристаллической решетки из-за ангармонических взаимодействий между ионами решетки и зависимость среднеквадратичного смещения ионов от массы иона. Этот эффект является квантовым и исчезает при температуре выше температуры Дебая. В частности, четыре иона фтора F^- , первое окружение примесного ${}^6\text{Li}$ изотопа в регулярной решетке ${}^7\text{LiYF}_4$ кристалла сдвигаются от равновесного положения. Расчет смещений (U) по формуле (3.13) дает величины порядка $5 \cdot 10^{-5}$ нм.

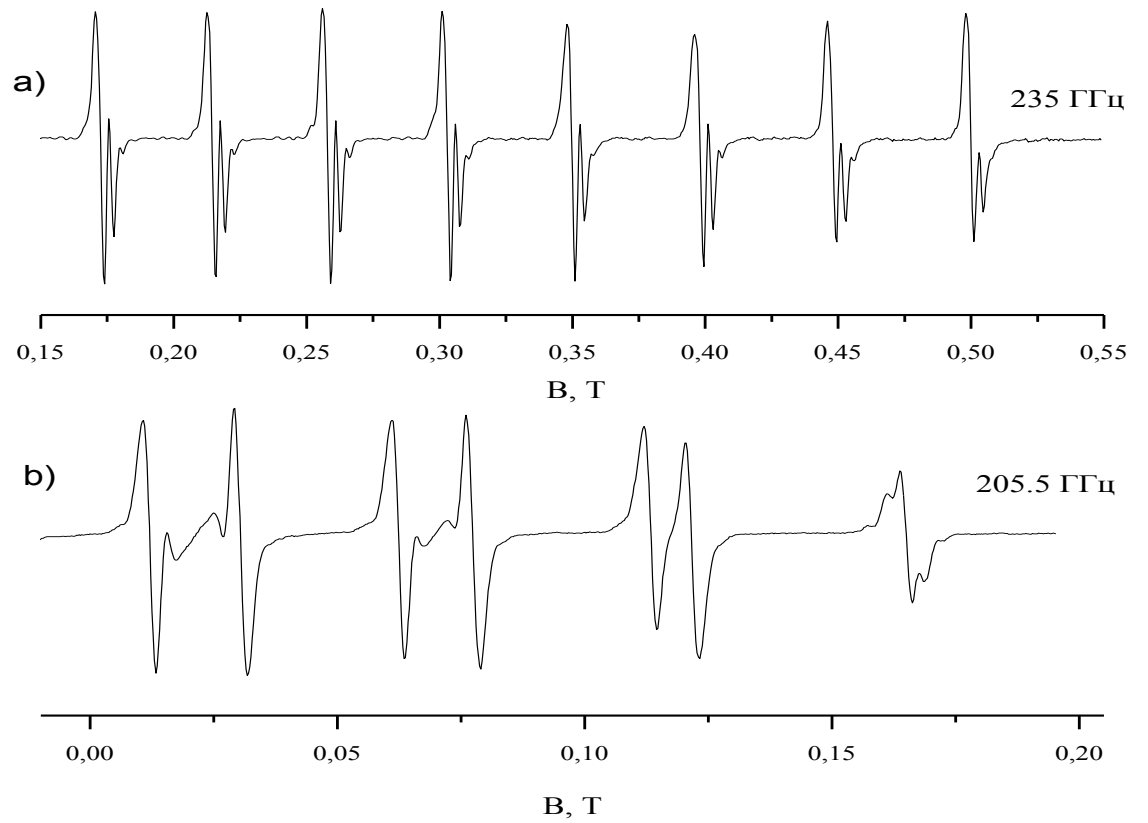


Рисунок 3.32 – Изотопическая структура линий ЭПР в ${}^6\text{Li}_x{}^7\text{Li}_{1-x}\text{YF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%)
($\mathbf{B} \parallel c$). а) Частота превышает расщепление в нулевом поле, б) Частота в районе точки пересечения электронно-ядерных подуровней.

$$U = G(0)\Phi''' \{ \langle \xi\xi \rangle - \langle \xi\xi \rangle_0 \} / 2 \quad (3.13)$$

здесь $G(\omega)$ – решеточная функция Грина, Φ''' - матрица силовых констант третьего порядка, а в скобках – разница между корреляционными функциями для динамических смещений возмущенной и регулярной решетки [112]. При низких температурах в кристалле ${}^7\text{LiRF}_4$ (${}^6\text{LiRF}_4$) ($R=\text{Tb, Er, Ho}$) вблизи примесного изотопа ${}^6\text{Li}({}^7\text{Li})$ кристаллическая решетка расширяется (сжимается). В частности, компоненты вектора смещения, вычисленные для одного из четырех ионов F^- , ближайших к изотопу ${}^6\text{Li}$, с координатами (0.146; 0.085; 0.087) нм в кристалле LiYF_4 при $T=4$ К равны (4.03; 1.96; 2.32) $\cdot 10^{-5}$ нм. Эти смещения ионов F^- , которые являются общими соседями ионов ${}^6\text{Li}^+$ и Ho^{3+} возмущают кристаллическое поле на ионе Ho^{3+} . Соответствующие параметры кристаллического поля операторов $\Delta H_{cf}^{L_1}$ и $\Delta H_{cf}^{L_2}$ вычислялись в рамках модели обменных зарядов. Интервалы изотопической структуры сигналов ЭПР равны разности средних значений операторов $\Delta H_{cf}^{L_k}$ ($k=1,2$) на волновых функциях начального и конечного состояний перехода дублет-первый синглет.

На рис. 3.22 представлена изотопическая структура резонансного перехода дублет-дублет иона Er^{3+} , которая соответствует увеличению штарковского расщепления на 0.015 см^{-1} на один изотоп ${}^6\text{Li}$ в ближайшем окружении иона Er^{3+} . (Интенсивная линия принадлежит иону эрбия, находящемуся в окружении 8 ионов ${}^7\text{Li}$). Результаты расчета дают следующие разности $\delta(L_1)=0.0185 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(L_2)=0.006 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с экспериментом по знаку и порядку величины. Как видно из полученных значений главную роль в формировании структуры играют центры с изотопами ${}^6\text{Li}$ в позициях L_1 .

3.4.6. Парные центры Ho^{3+}

Ряд дополнительных слабых линий ЭПР наблюдался с двух сторон от спектра изолированного иона Ho^{3+} как в кристаллах LiYF_4 так и в LiLuF_4 . Эти линии могли принадлежать димерному центру или изолированному центру со слегка искаженной решеткой, поскольку g -факторы слабых линий были близки или совпадали с g -факторами основных линий. Информация о спектральных параметрах димерного центра и о природе магнитного взаимодействия между ионами гольмия важна для теории магнитного взаимодействия изинговского ферромагнетика LiHoF_4 [113]. Поэтому, прежде всего, мы пытались выделить сигналы ЭПР принадлежащие парным центрам. Примеры слабых линий ЭПР в комбинации с низкополевыми компонентами сверхтонкой структуры изолированного центра в $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1%) и $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) представлены на рис. 3.33. Из рисунка видно, что среди множества дополнительных слабых линий примерно равной интенсивности и сдвинутых относительно основного спектра на 0.01–0.2 Т, наблюдаемых в образце с малой концентрацией, имеется по крайней мере три линии (обозначены стрелками), чья относительная интенсивность растет с концентрацией. Таким образом, имеется основание приписать эти линии димерам образованным гольмием с ближайшим соседним ионам гольмия и следующими за ближайшими соседним ионом гольмия. Измеренное отношение интегральной интенсивности помеченных линий к основным линиям лежит в диапазоне $(3-5) \cdot 10^{-3}$ и $(2-2.5) \cdot 10^{-2}$ и качественно согласуется с концентрацией гольмия $x=10^{-3}$ и $x=10^{-2}$ соответственно.

Ионы гольмия в димерном центре могут быть связаны диполь-дипольным и обменным взаимодействием. Для удаленных ионов обменом можно пренебречь. Ранее, при анализе спектров оптического поглощения высокого разрешения, был сделан вывод, что оптические спектры ближайшей пары могут быть описаны принятием в расчет только диполь-дипольного взаимодействия [114]. Однако другие авторы вводят антиферромагнитный

обмен между ближайшими соседями с обменным интегралом примерно в два раза меньшим, чем соответствующая энергия диполь-дипольного взаимодействия, для того, чтобы воспроизвести магнитную фазовую диаграмму в концентрированной системе LiHoF_4 . Чтобы анализировать экспериментальные данные, полученные в нашей работе, мы симулировали спектры ЭПР димерного центра, используя параметры кристаллического поля

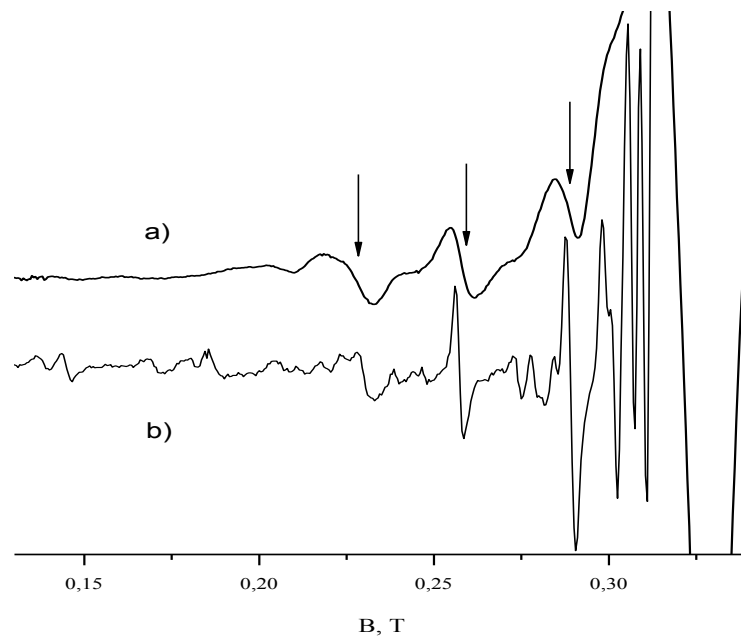


Рисунок 3.33 – Слабые сигналы ЭПР на частоте 247 ГГц ($\mathbf{B} \parallel c$) в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1%) (a) и $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) (b). Спектр (b) усилен в 10 раз по сравнению со спектром (a). Линии, которые могут принадлежать ближайшим парам и следующим за ближайшими парам обозначены стрелками.

одионого иона и пренебрегли обменным взаимодействием. Гамильтониан димерного центра имеет вид

$$H=H_1+H_2+H_{dd} , \quad (3.14)$$

где H_1 и H_2 гамильтониана одиночных ионов, определенные в уравнении (3.10), а оператор

$$H_{dd} = \frac{(g_J \mu_B)^2}{R^3} [\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2 - 3 \frac{(\mathbf{J}_1 \mathbf{R})(\mathbf{J}_2 \mathbf{R})}{R^2}] \quad (3.15)$$

представляет собой диполь-дипольное взаимодействие. Энергетические уровни димера и соответствующие волновые функции, использованные в расчетах вероятностей переходов, были посчитаны путем численной диагонализации чисто электронных членов в уравнении (3.14) (кристаллическое поле, зеемановская энергия и H_{dd}) в пространстве прямого произведения состояний, принадлежащих терму 5I_8 пар ионов гольмия (первый этап). Далее учитывалось сверхтонкое взаимодействие в пространстве 13×64 электронно-ядерных состояний, которое включало 13 нижних электронных состояний (второй этап). Симулированный спектр ближайшей пары ионов гольмия имеет сложную структуру с рядом линий с интервалом 8.5-20 мТ. Две крайние линии на низкополевом крыле основного спектра сдвинуты на 0.1 Т и (наиболее интенсивная) на 0.085 Т от основной линии. Симулированный спектр следующей (за ближайшей) пары состоит из хорошо разрешенных сверхтонких компонент и две низкополевые линии сдвинуты от основной линии на 0.052 Т и 0.008 Т. Для более удаленных пар ионов гольмия сдвиги оценены как не превышающие 0.029 Т. Линии представленные на рис. 3.33, сдвинуты относительно основной на 0.092, 0.061 и 0.032 Т. Основываясь на результатах расчета, мы можем приписать их димерным центрам со следующими относительными координатами: $(a/2, 0, c/4)$, $(a, 0, 0)$, $(a/2, a/2, c/2)$, соответственно. В кристалле $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}$ смещение линий, принадлежащих парам, относительно линий одиночных центров больше, чем в LiYF_4 (рис. 3.34). Этот факт связан с большей локальной деформацией решетки при замещении ионов Lu^{3+} ионами Ho^{3+} .

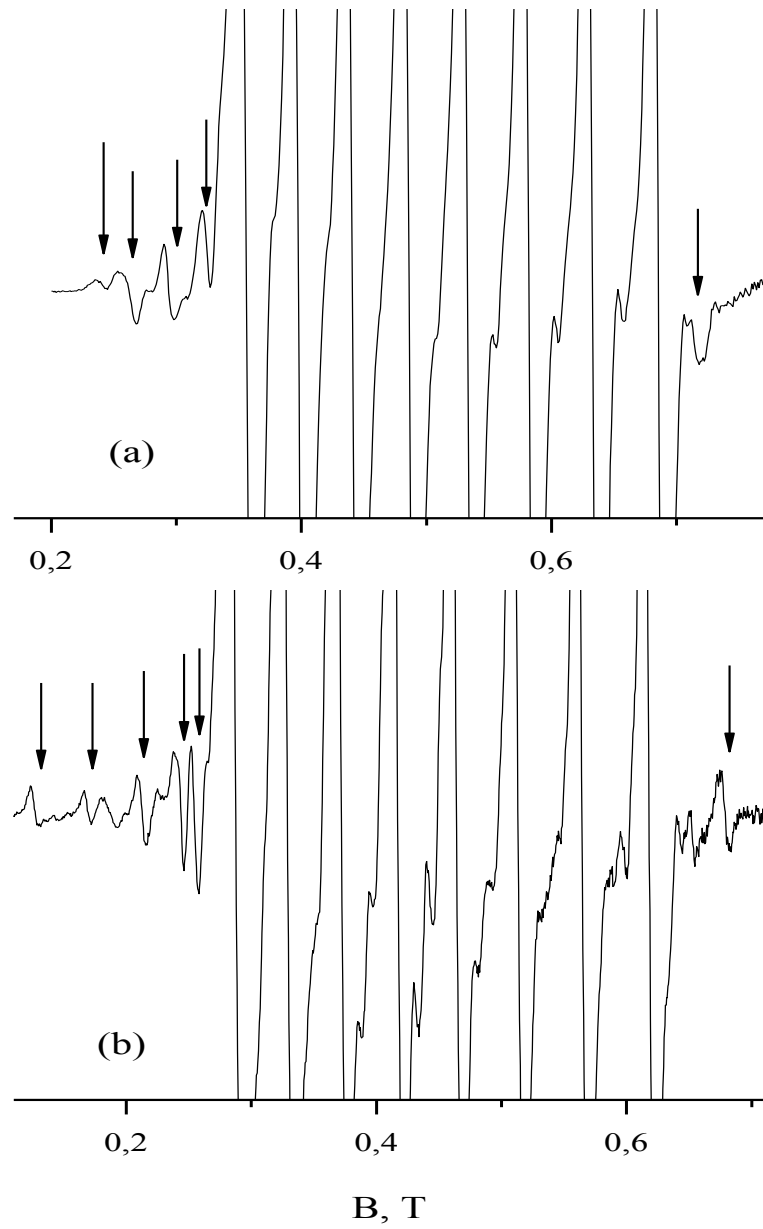


Рисунок 3.34 – Сигналы ЭПР парных центров (указаны стрелками) примесных ионов Ho^{3+} (1%) в кристаллах LiYF_4 (a) и LiLuF_4 (b) на частоте 250 и 215 ГГц, соответственно, в магнитном поле $\mathbf{B}||c$.

3.5. Примесные ионы Ho^{3+} в кристалле шеелита CaWO_4

3.5.1. Введение

Кристаллы структурного ряда шеелита (CaWO_4 , пространственная группа $I4_1/a$, №88), активированные редкоземельными (РЗ) ионами, интенсивно изучались методами оптической и ЭПР спектроскопии в течение нескольких десятилетий. Эти кристаллы используются в качестве преобразователей частоты лазерного излучения, активных сред для твердотельных лазеров и сцинтилляторов [115] и являются перспективными материалами для квантовых компьютеров [116, 117]. Наиболее длинные времена жизни возбужденных состояний квантовых систем (времена когерентности), представляющих интерес для приложений в оптическом и СВЧ диапазонах, могут быть достигнуты при работе с электронно-ядерными состояниями редкоземельных ионов. Управление энергиями электронно-ядерных состояний внешним магнитным полем дает возможность изучать и моделировать макроскопические квантовые эффекты, обусловленные квантовым туннелированием в области антипересечений этих состояний. Ранее эффекты, связанные с антипересечениями сверхтонких подуровней ионов гольмия, наблюдались в спектрах и динамике намагниченности кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, который является изоструктурным аналогом шеелита [118], причем наиболее ярко эти эффекты проявляются в образцах с подавленным изотопическим беспорядком в литиевых подрешетках за счет обогащения по изотопам ^7Li или ^6Li . Несомненный интерес представляют детальные исследования спектров электронно-ядерных состояний примесных ионов Ho^{3+} в кристалле CaWO_4 , в котором неоднородность изотопического состава компенсируется малой по сравнению с LiYF_4 величиной относительного дефекта массы в подрешетках кальция и вольфрама, а также существенно подавлено взаимодействие парамагнитных ионов с ядерным спиновым термостатом (ближайшие соседи

PЗ ионов, замещающих ионы Ca^{2+} в узлах с точечной симметрией S_4 - две четверки ионов кислорода (рис. 3.35), ядра которых не имеют магнитных моментов в отличие от ядер ^{19}F в LiYF_4 , а единственный магнитный изотоп вольфрама ^{183}W (спин ядра $1/2$) имеет естественную распространенность 14% и малую величину ядерного гиромагнитного отношения $\gamma/2\pi=1.75$ МГц/Т).

Ранее спектры поглощения и люминесценции кристаллов $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ с концентрациями гольмия 0.5-6 ат.% были измерены с относительно низким разрешением (≈ 1 см $^{-1}$) в работе [119]. Кристаллы были дополнительно активированы ионами натрия с целью компенсации избыточного заряда ионов гольмия, спектры содержали в основном линии, соотнесенные центрам

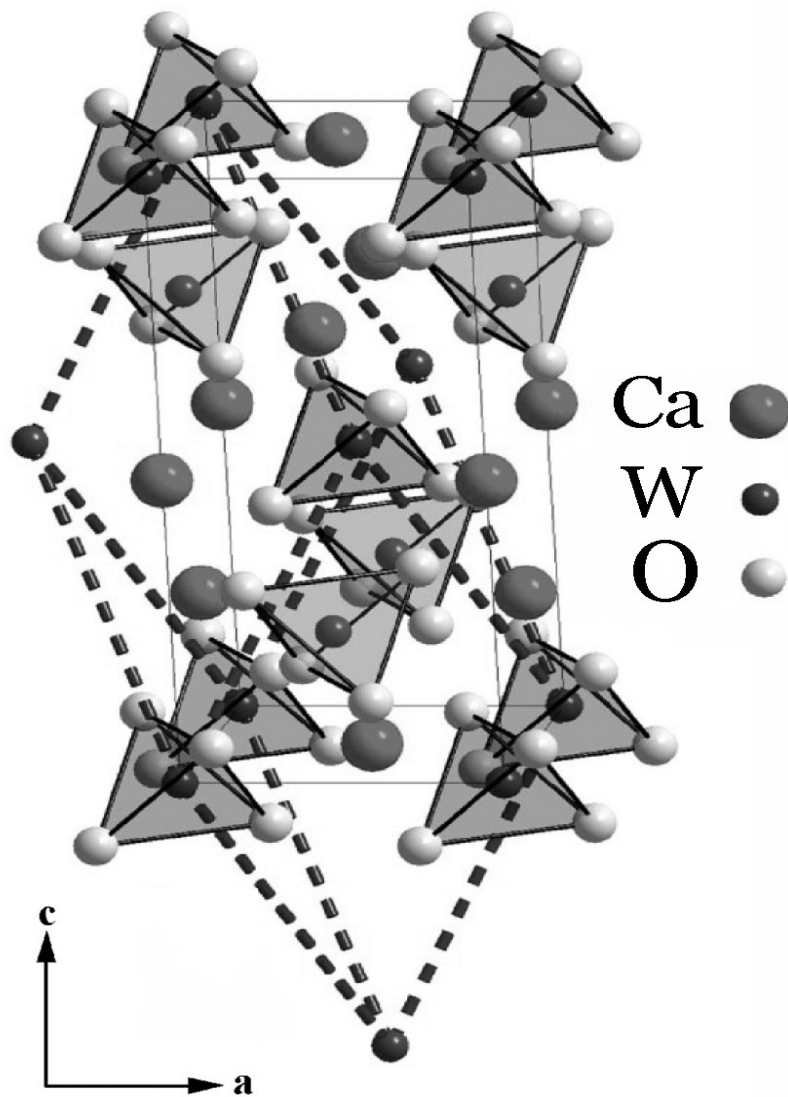


Рисунок 3.35 – Фрагмент структуры решетки кристалла CaWO_4 .

симметрии S_4 с нелокальной компенсацией заряда. Были определены энергии и симметрия волновых функций штарковских подуровней мультиплетов 5I_J ($J=8-4$) и найдены параметры кристаллического поля в системе координат с осью z , параллельной тетрагональной оси симметрии c решетки, но с неизвестной ориентацией осей x и y относительно кристаллографических осей a и b . Спектры ЭПР в X- и Q-диапазонах длин волн при гелиевых температурах образцов, выращенных из расплава с концентрациями гольмия и натрия 0.1 % и 1.5 %, соответственно, были измерены в работе [120]. Были определены величины g -фактора, постоянной сверхтонкого взаимодействия и начального расщепления основного дублета, причем расщепление дублета в отсутствие внешнего магнитного поля, а также асимметрия линий в низкочастотном спектре ЭПР были интерпретированы как результат динамического эффекта Яна-Теллера. Однако, как будет показано ниже, это предположение противоречит наблюдаемым изменениям в сверхтонкой структуре оптических переходов при изучении концентрационной серии образцов $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$. Ранее некоторые специфические особенности нерезонансного поглощения низкочастотного электромагнитного и акустических полей в районе антипересечения электронно-ядерных состояний было описано в работе [121].

Кроме исследований методом высокочастотной ЭПР спектроскопии кристаллы $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ были изучены нами с использованием техники оптической спектроскопии высокого разрешения. Анализ результатов измерений на основе разработанной ранее методики моделирования огибающих сверхтонкой структуры спектров [122, 123] дал возможность уточнить спектральные характеристики ионов гольмия и выявить ряд нетривиальных специфических особенностей наблюдаемых спектров, обусловленных случайными деформациями кристаллической решетки.

Оптические измерения были выполнены в группе проф. М.Н. Поповой (Институт Спектроскопии РАН, Москва, Троицк) на Фурье-спектрометре

Bruker IFS 125HR в спектральном диапазоне $5000 - 16000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением до 0.01 см^{-1} . Образец помещался в оптический криостат замкнутого цикла Cryomech ST430 при температурах $3.5 - 40 \text{ К}$, стабилизированных с точностью $\pm 0.05 \text{ К}$.

Для измерений были выращены методом Чохральского монокристаллы CaWO_4 , активированные ионами Ho^{3+} , из которых были вырезаны прямоугольные параллелепипеды с размерами $6(5) \times 3 \times 2.5 \text{ мм}^3$ вдоль кристаллографических осей a , b и c соответственно. Номинальная концентрация гольмия в исследованных образцах равна 0.005 , 0.05 , 0.5 и $1 \text{ ат.}\%$. Образец с концентрацией гольмия 0.005% был выращен из расплава, содержащего дополнительно ионы Na^+ .

3.5.2. Экспериментальные результаты

Мультиплеты ионов Ho^{3+} , имеющих незаполненную электронную оболочку $4f^{10}$, в кристаллическом поле расщепляются на синглеты Γ_1 , Γ_2 и дублеты Γ_{34} (Γ_k – неприводимые представления точечной группы симметрии S_4). Нижний мультиплет 5I_8 расщепляется на 13 подуровней. В соответствии с литературными данными [119] основное состояние – некрамерсов дублет Γ_{34}^1 , ближайшие возбужденные состояния – синглеты Γ_2^1 и Γ_2^2 с энергиями 8 и 22 см^{-1} соответственно.

В спектрах ЭПР всех исследованных образцов были зарегистрированы сигналы от нескольких типов парамагнитных центров с разрешенной сверхтонкой структурой. Гольмий имеет только один изотоп ^{165}Ho с ядерным спином $I=7/2$, и сигналы ЭПР, содержащие восемь линий, легко идентифицируются. Поскольку ЭПР на сверхтонких подуровнях основного дублета тетрагональных центров был исследован ранее в работе [120], мы рассмотрим лишь результаты измерений спектров, отвечающих переходам между электронно-ядерными подуровнями основного дублета и первого и

второго возбужденных синглетов (рис. 3.36). Отметим, что нам не удалось наблюдать синглет-синглетные переходы ни в одном из образцов, что может быть связано с малой населенностью синглета Γ_2^1 при гелиевой температуре.

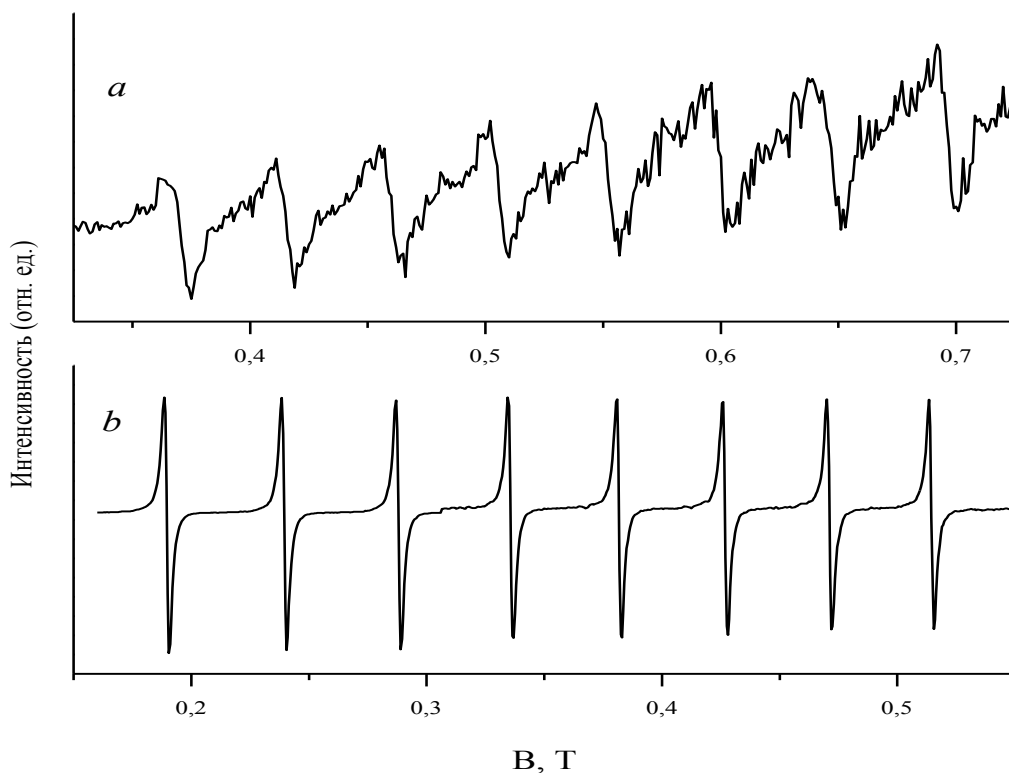


Рисунок 3.36 – Сигналы ЭПР ионов Ho^{3+} в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}$ (0.05%) на частотах (a) 715.2 ГГц и (b) 239 ГГц. $T=4.2$ К, $\mathbf{B} \parallel c$.

По результатам измерений спектров тетрагональных центров в магнитных полях, параллельных оси c , построены частотно-полевые зависимости резонансных переходов между сверхтонкими подуровнями основного дублета и двух ближайших синглетов (рис. 3.37) из анализа этих зависимостей найдены энергии синглетов Γ_2^1 и Γ_2^2 . Полученные величины (расстояния между центрами тяжести сверхтонких подуровней) составили 275 и 665 ГГц, соответственно, что согласуется с оптическими данными.

Наряду с сигналами тетрагональных центров (наиболее интенсивными) в спектрах ЭПР всех образцов обнаружены линии, отвечающие переходам синглет-синглет в четырех различных центрах более низкой симметрии с

магнитной кратностью $K_M=4$ (рис. 3.38). Найденные из измерений разности энергий синглетов в нулевом поле равны 40, 56, 126 и 190 ГГц (соответствующие центры обозначаем символами R1, R2, R3 и R4).

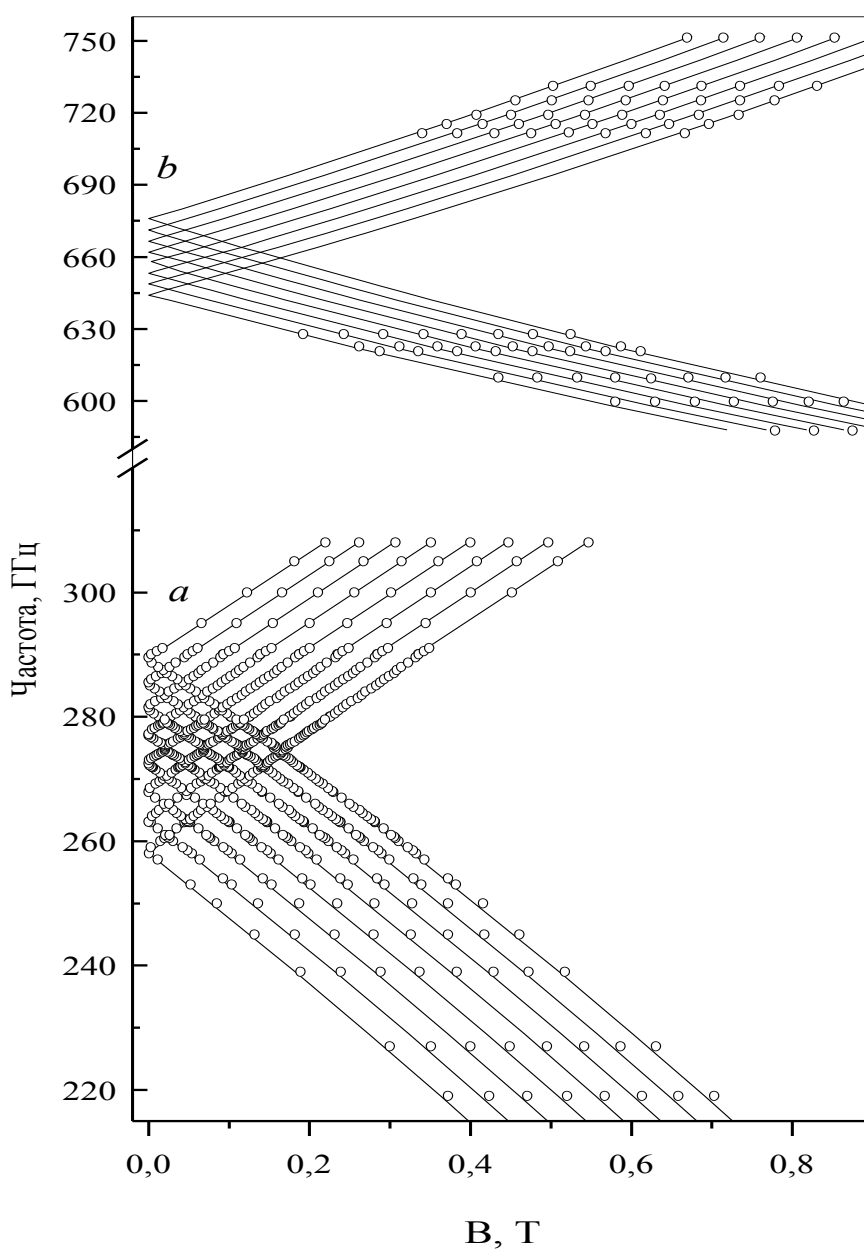


Рисунок 3.37 – Зависимость частоты резонансных переходов дублет-первый синглет (*a*) и дублет-второй синглет (*b*) от магнитного поля. Ориентация $\mathbf{B} \parallel c$. Символы – эксперимент, линии – расчет.

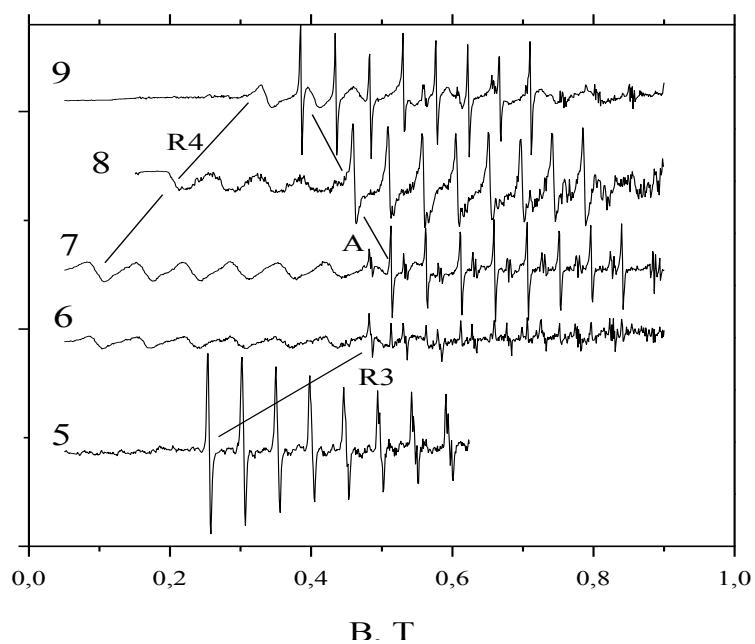
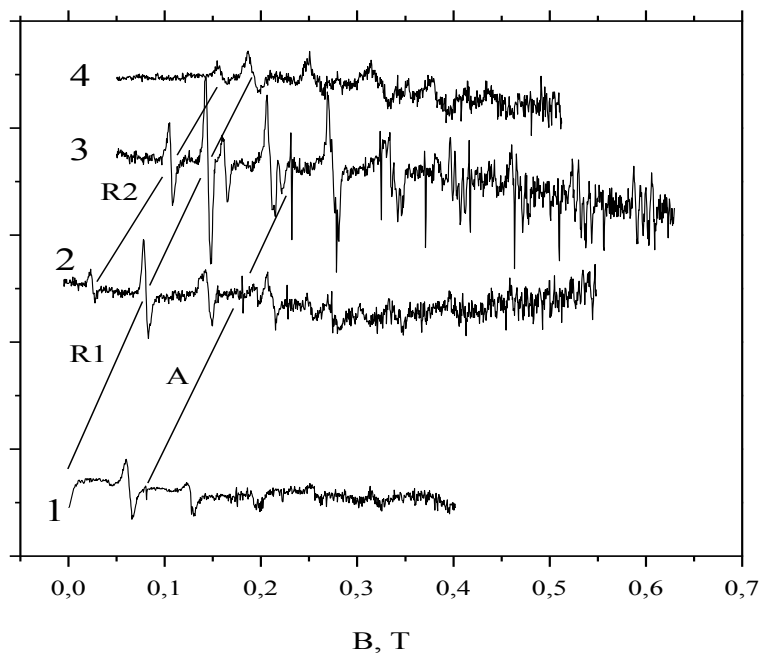


Рисунок 3.38 – Сигналы ЭПР ионов Ho^{3+} в CaWO_4 в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel c$. Частота генератора равна (1) 47.4 ГГц, (2) 66.2 ГГц, (3) 76 ГГц, (4) 82.9 ГГц, (5) 162.8 ГГц, (6) 202 ГГц, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{V}_1$; (7) 202 ГГц, (8) 208 ГГц, (9) 216.5 ГГц, $\mathbf{B} \perp \mathbf{V}_1$. А-тетрагональный центр, R1-R4 – центры низкой симметрии. Концентрация гольмия в образцах (4) 1 ат.%, (8) 0.5 ат.%, остальные спектры измерены на образце с концентрацией 0.05 ат.%. Прямые линии соединяют низкополевые компоненты спектра для каждого вида центра.

Интенсивности линий ЭПР этих центров сильно зависят от поляризации микроволнового излучения. На рис. 3.38 представлены сигналы ЭПР для разных центров в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$. соответствующие частотно-полевые зависимости резонансных переходов для центров низкой симметрии показаны на рис. 3.39. Конструкция гониометра спектрометра имела только одну степень свободы, поэтому ориентация поля \mathbf{B} относительно кристаллографической оси c образца устанавливалась с некоторой погрешностью ($\pm 2^\circ$). В случае тетрагонального центра такая погрешность практически не влияла на положение линий (частота перехода зависит линейно от $\cos(\theta)$, где θ - угол между полем \mathbf{B} и осью c). Однако сигналы от магнитно-неэквивалентных анизотропных центров низкой симметрии с увеличением магнитного поля расщеплялись т.к. увеличивалась

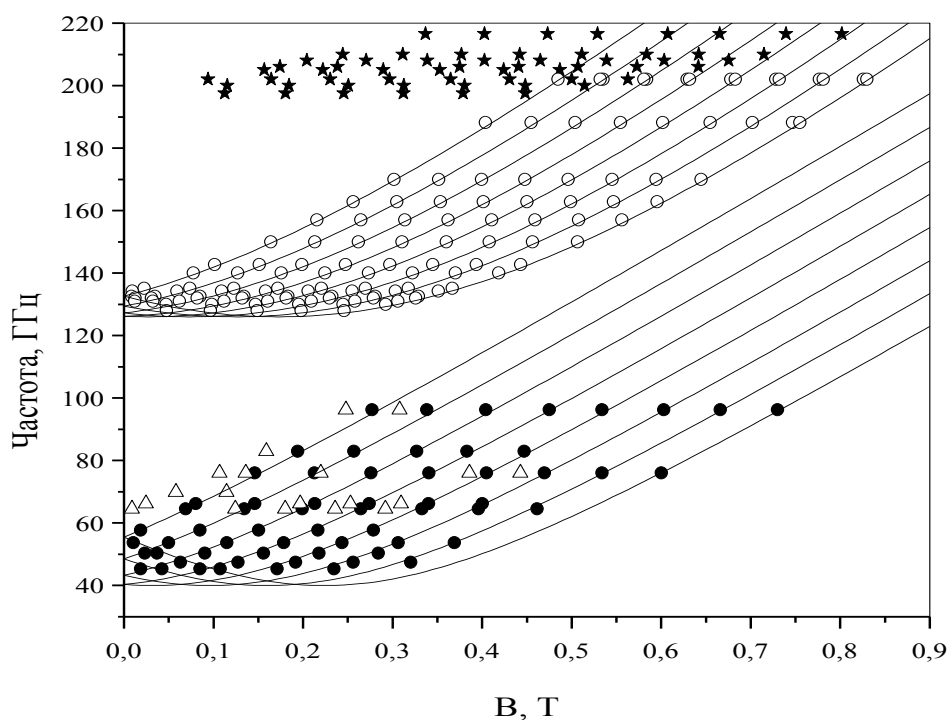


Рисунок 3.39 – Зависимость частоты резонансных переходов синглет-синглет в центрах низкой симметрии от магнитного поля. Ориентация $\mathbf{B} \parallel c$. Черные круги – R1, треугольники – R2, светлые круги – R3, звездочки – R4. Сплошные линии – результат моделирования спектров центров R1.

разрешающая способность спектрометра. Как и в спектрах кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, в спектрах $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ при отклонении магнитного поля от оси c появляются дополнительные линии вследствие смешивания электронно-ядерных состояний с различными проекциями ядерного спина.

Зависимости частот резонансных переходов (ν) между сверхтонкими подуровнями двух синглетов с относительно небольшим начальным расщеплением Δ в спектрах ЭПР центров низкой симметрии от магнитного поля \mathbf{B} можно приближенно описать выражением [120]

$$\nu = [\Delta^2 + (g\mu_B B + Am)^2]^{1/2} / 2\pi\hbar, \quad (3.16)$$

где μ_B - магнетон Бора, \hbar - постоянная Планка, g - эффективный g -фактор, A - постоянная магнитной сверхтонкой структуры, и $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$ - проекции спина ядра на направление электронного магнитного момента. В качестве примера, на рис. 3.39 представлены вычисленные зависимости $\nu(B)$ для центров R1 ($\Delta=40$ ГГц, $g=12.3$, $A=11$ ГГц) и R3 ($\Delta=126$ ГГц, $g=17.1$, $A=11.8$ ГГц). Для сравнения приведем g -фактор $g_{\parallel}=13.69$ и постоянную $A=9$ ГГц основного дублета тетрагональных центров [120].

Результаты измерений оптических спектров пропускания на Фурье-спектрометре были интерпретированы с использованием правил отбора для электрических и магнитных дипольных переходов. В тетрагональных центрах при температурах жидкого гелия заселены лишь основное и первое возбужденное состояния ионов Ho^{3+} . В кристаллографической системе координат ($x||a, y||b, z||c$) x и y компоненты электрического (\mathbf{D}) и магнитного (\mathbf{M}) дипольных моментов иона гольмия преобразуются по представлению Γ_{34} точечной группы S_4 , а компоненты D_z и M_z - по представлениям Γ_2 и Γ_1 , соответственно. В случае распространения падающего на образец излучения вдоль оси симметрии кристалла c могут наблюдаться лишь переходы из

основного дублета $\Gamma_{34}^1(^5I_8)$ на возбужденные синглеты Γ_1 и Γ_2 и из синглета $\Gamma_2^1(^5I_8)$ на возбужденные состояния Γ_{34} . Наблюдались спектры поглощения с основного мультиплета 5I_8 на мультиплеты 5I_7 , 5I_6 , 5I_5 и 5F_5 . В каждом из измеренных оптических мультиплетов число наблюдаемых линий превышало число разрешенных переходов в тетрагональных центрах. Таким образом, данные оптической спектроскопии подтверждают результаты исследований спектров ЭПР, а именно, наличие во всех образцах как тетрагональных центров ионов Ho^{3+} в позициях с нелокальной компенсацией их избыточного заряда, так и низкосимметричных центров с локальной компенсацией заряда. В частности, на рис. 3.40 представлен фрагмент спектра пропускания перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, где две близкие линии с четырехкомпонентной структурой в интервале волновых чисел $5141\text{-}5143 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к переходам в низкосимметричном центре R1, основное состояние которого - квазидублет с наименьшим по данным ЭПР спектроскопии начальным расщеплением.

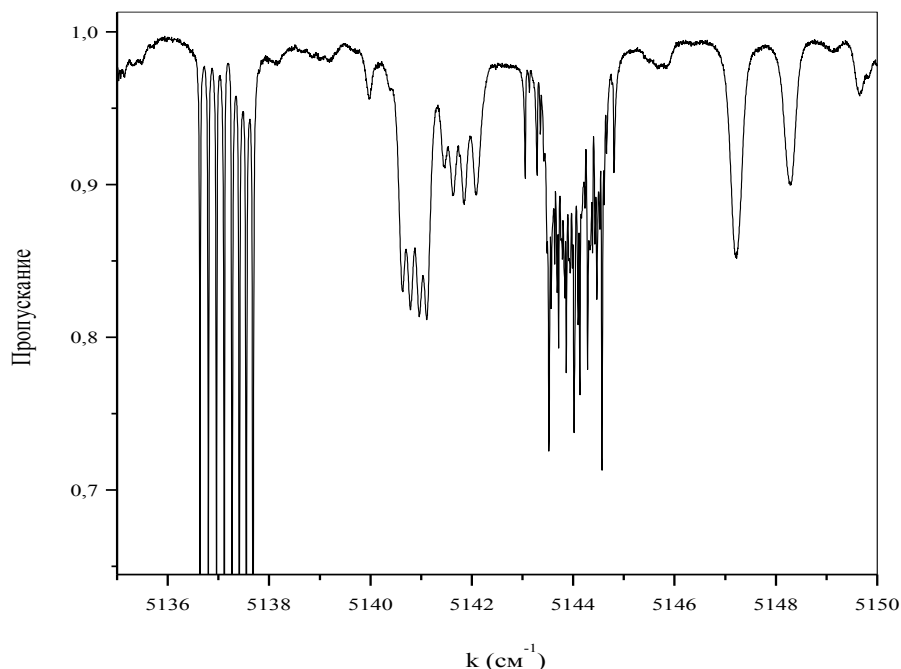


Рисунок 3.40 – Фрагмент спектра пропускания в области оптического мультиплета 5I_7 ,
 $T=3.9 \text{ К}$.

Поскольку в низкосимметричных центрах вырождение электронных состояний снимается полностью, энергии сверхтонких подуровней синглетов, квадратичные по сверхтонкому взаимодействию, малы по сравнению с шириной оптических линий, и сверхтонкая структура соответствующих линий не наблюдается. Исключение составляют центры с относительно слабым возмущением кристаллического поля регулярной решетки и, соответственно, с малой величиной расщепления дублетов Γ_{34} . Полученные из анализа спектров энергии электронных состояний ионов Ho^{3+} в тетрагональных центрах приведены в Табл. 3.3

Построенная схема уровней и измеренные полевые зависимости резонансных частот в спектрах ЭПР послужили основой для построения и определения параметров представленной ниже модели электронного строения ионов гольмия.

3.5.3. Моделирование спектров

Моделирование спектра электронно-ядерных возбуждений РЗ иона включает построение гамильтониана H незаполненной электронной $4f^N$ -оболочки в кристаллическом и магнитном полях, численную диагонализацию этого гамильтониана, проектирование оператора сверхтонкого взаимодействия и операторов магнитного и эффективного электрического дипольных моментов на подпространство нижних собственных состояний гамильтониана H с размерностью $d \leq C_{14}^N$ в интервале энергий с шириной, превышающей энергию квантов (фотонов) зондирующего электромагнитного излучения. Далее строится гамильтониан электронно-ядерной системы в пространстве с размерностью $(2I+1)d$, где I - спин ядра, посредством численной диагонализации находим энергии электронно-ядерных состояний и соответствующие волновые функции, используемые далее для вычисления матричных элементов операторов электрического и магнитного дипольных моментов, квадраты которых определяют относительные интенсивности

Таблица 3.3 – Уровни энергии (в см⁻¹) ионов Ho^{3+} в кристалле CaWO_4 .

Мультиплет Симметрия	Эксперимент		Расчет	Мультиплет Симметрия	Эксперимент		Расчет	
	Данная Работа	[119]			Данная работа	[119]		
5I_8 Γ_{34}^1	0	0	0	5I_5 Γ_{34}^1	11209.8	11213	11210	
	Γ_2^1 9.16	9	9.14		Γ_1^1 -	11215	11212	
	Γ_2^2 22.17	22	20.57		Γ_2^1 11221	11215	11225	
	Γ_1^1 -	40	46.35		Γ_1^2 11227.3	11229	11219	
	Γ_1^2 -	46	52.67		Γ_{34}^2 11230.3	11232	11218	
	Γ_{34}^2 -	70	70.7		Γ_1^3 -	11288	11281	
	Γ_1^3 -	200	202.5		Γ_{34}^3 -	11310	11303	
	Γ_2^3 -	248	265.8		Γ_2^2 -	11313	11307	
	Γ_1^4 -	254	252.7					
	Γ_{34}^3 -	262	259.9					
	Γ_{34}^4 -	284	276.9					
	Γ_1^5 -	300	274.8					
	Γ_2^4 -	325	294.9					
	5I_7 Γ_2^1	5137.2	5138		5137.8	5I_4 Γ_1^1	-	13180
Γ_{34}^1 5143.5		5145	5143.4	Γ_{34}^1 -	13253		13237	
Γ_2^2 5144.0		5145	5145.1	Γ_2^1 -	13303		13303	
Γ_1^1 5154.4		5156	5153.4	Γ_1^2 -	13308		13301	
Γ_{34}^2 5160.5		5162	5166.2	Γ_2^2 -	13308		13308	
Γ_1^2 5189.0		5188	5188.4	Γ_{34}^2 -	13388		13380	
Γ_{34}^3 5207.5		5209	5210.5	Γ_1^3 -	13499		13492	
Γ_2^3 5218.4		5218	5218.0					
Γ_2^4 5269		5271	5271.5					
Γ_{34}^4 5274		5275	5274.5					
Γ_1^3 -		5275	5276.2					
5I_6 Γ_1^1		8649.1	8661	8651.2	5F_5 Γ_2^1		15410	15420
		Γ_2^1 8650.5	8653	8651.6			Γ_{34}^1 15427.5	15425
		Γ_2^2 8657.4	8661	8661.1			Γ_1^1 15437.5	15443
	Γ_{34}^1 8658.2	8662	8655.5	Γ_1^2 15478.4		15482		
	Γ_{34}^2 8669.8	8674	8664.0	Γ_{34}^2 15544		15550		
	Γ_1^2 8675.1	8677	8671.0	Γ_2^2 15551.8		15557		
	Γ_2^3 8680.5	8683	8677.2	Γ_1^3 15568		15566		
	Γ_1^3 8751.1	8753	8751.3	Γ_{34}^3 15585		15591		
	Γ_{34}^3 8763.2	8766	8762.8					
	Γ_2^4 8773.9	8776	8773.2					

соответствующих квантовых переходов. Огибающая спектра вычисляется как сумма вкладов всех возможных переходов с заданным распределением интенсивности относительно частоты перехода. Ширина распределения варьируется с целью согласования вычисленного спектра с измеренным.

Энергии электронных состояний E_Γ и соответствующие электронные волновые функции ψ_Γ ионов гольмия получаем, используя численную диагонализацию оператора,

$$H = H_{FI} + H_{CF}. \quad (3.17)$$

Здесь H_{FI} – стандартный гамильтониан свободного иона [124] оперирующий в полном пространстве состояний 1001 электронной конфигурации $4f^{10}$, включающий спин-орбитальное взаимодействие, электростатическое взаимодействие между электронами, конфигурационное взаимодействие и релятивистские слагаемые:

$$H_{FI} = \sum_i (\zeta \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i + \alpha \mathbf{l}_i^2) + \beta \hat{G}(G_2) + \gamma \hat{G}(R_7) + \sum_k (F^k \hat{f}_k + P^k \hat{p}_k + T^k \hat{t}_k + M^k \hat{m}_k). \quad (3.18)$$

Суммирование в (3.18) проводится по $4f$ электронам с орбитальным и спиновым моментами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i , соответственно. Все расчеты, результаты которых обсуждаются ниже, были выполнены с использованием параметров $\zeta = 2133.2$, $\alpha = 18.9$, $\beta = -611$, $\gamma = 2013$, $F^2 = 93668$, $F^4 = 66113$, $F^6 = 49372$, $P^2 = 528$, $P^4 = 396$, $P^6 = 264$, $T^2 = 249$, $T^3 = 37$, $T^4 = 98$, $T^6 = -316$, $T^7 = 440$, $T^8 = 372$, $M^0 = 3$, $M^2 = 1.7$ и $M^4 = 1.1$ (в см^{-1}), полученных ранее в работе [125] из анализа спектров ионов Ho^{3+} в кристалле YPO_4 . Энергия взаимодействия $4f$ электронов, локализованных в позициях ионов Ca^{2+} , с кристаллическим полем регулярной решетки CaWO_4 в кристаллографической системе координат может быть представлена оператором

$$H_{CF} = \sum_i [B_2^0 O_2^0(i) + B_4^0 O_4^0(i) + B_4^4 O_4^4(i) + B_4^{-4} O_4^{-4}(i) + B_6^0 O_6^0(i) + B_6^4 O_6^4(i) + B_6^{-4} O_6^{-4}(i)], \quad (3.19)$$

где O_p^k ($k \leq p$) - линейные комбинации сферических тензорных операторов, определенные в работе [126], совпадающие с операторами Стивенса в базисе, построенном из собственных функций оператора момента импульса. Для согласования вычисленных зависимостей частот резонансных переходов с измеренными (см. ниже) оказалась достаточной небольшая корректировка параметров кристаллического поля B_p^k , приведенных в работе [119] (Табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Параметры кристаллического поля B_p^k (в ед. см^{-1}) в кристаллах $\text{CaWO}_4:\text{RE}^{3+}$.

$P \ k$	Yb^{3+} [127]	Er^{3+} [128]	Ho^{3+} [119]	Ho^{3+} , настоящая работа	
				II	I
2 0	242	231	218	220	220
4 0	-77	-90	-83	-80.5	-80.5
4 4	773	852	815	831	-593
4 -4	0	0	0	0	-582
6 0	-1	-0.6	-2.1	-2.345	-2.345
6 4	355	396	391.5	430	-304
6 -4	0	75	137.5	4	-304

Параметры, приведенные в столбце I в Табл. 3.4, получены из вычислений в кристаллографической системе координат с использованием модели обменных зарядов [129] с последующим варьированием, имеющим целью воспроизведение измеренных в спектрах ЭПР полевых зависимостей частот резонансных переходов между сверхтонкими подуровнями основного дублета и первого возбужденного синглета (см. рис. 3.37a). Параметры,

приведенные в столбце II в Табл. 3.4, получены в результате поворота системы координат вокруг оси $z||c$ на угол $11.12^\circ \pm 45^\circ$, они хорошо согласуются с приведенными в литературе параметрами кристаллического поля в кристаллах $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}$ [127] и $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$ [128]. Вычисленные с использованием параметров из столбца I в Табл. 3.4 энергии E_Γ подуровней мультиплетов, рассматриваемых в настоящей работе, приведены в Табл. 3.3.

С целью расчета спектра электронно-ядерных возбуждений, генетически связанных с мультиплетами 5I_J ($J=4, 5, 6, 7, 8$) и 5F_5 , вычисляем матрицы электронных операторов $L = \sum_i l_i$, $S = \sum_i s_i$, $O_p^k = \sum_i O_p^k(i)$, $O_{S_2}^k = \sum_i O_2^k(i)s_i$ в подпространстве функций ψ_Γ , относящихся к нижним 76 собственным значениям оператора (3.17). Анализ оптических спектров и спектров ЭПР сводится к численной диагонализации эффективного гамильтониана ионов Ho^{3+}

$$H_{el-n} = H_0 + H_Z + H_{HFM} + H_{HFQ} + H_{def}, \quad (3.20)$$

оперирующего в пространстве 608 (8·76) электронно-ядерных состояний. Электронный оператор H_0 представляет собой диагональную матрицу $H_{0,\Gamma\Gamma'} = (E_\Gamma + e_\Gamma)\delta_{\Gamma\Gamma'}$, в которой собственные значения оператора (3.17) были дополнены варьируемыми в пределах $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ параметрами e_Γ с целью совмещения вычисленных и измеренных огибающих спектральных линий. Оператор $H_Z = -\mathbf{MB}$ соответствует энергии взаимодействия $4f$ электронов с внешним магнитным полем (здесь $\mathbf{M} = -\mu_B(\xi\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ - магнитный момент иона, ξ - фактор орбитальной редукции). Операторы H_{HFM} и H_{HFQ} представляют магнитное и электрическое квадрупольное сверхтонкие взаимодействия, соответственно:

$$H_{\text{HFМ}} = V_M \left\{ 2\mathbf{I}\mathbf{L} + (3O_{S2,z}^0 I_z - O_{S2}^0 \mathbf{I}) + 3(O_{S2,x}^2 I_x - O_{S2,y}^2 I_y) \right. \\ \left. + 3(O_{S2,x}^{-2} I_x + O_{S2,y}^{-2} I_y) + 6(O_{S2,x}^1 I_z + O_{S2,z}^1 I_x) + 6(O_{S2,z}^{-1} I_y + O_{S2,y}^{-1} I_z) \right\}, \quad (3.21)$$

$$H_{\text{HFQ}} = VI_0 + V_{el} [O_2^0 I_0 + 3O_2^2 I_2 + 3O_2^{-2} I_{-2} + 6O_2^1 I_1 + 6O_2^{-1} I_{-1}]. \quad (3.22)$$

$$\text{Здесь } O_{S2}^k = \sum_i O_2^k(i) s_i,$$

$$V_M = \mu_B \gamma_N \hbar \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4f}, \quad V = \frac{e^2 Q (1 - \gamma_\infty)}{4I(2I-1)} \sum_L q_L \frac{3z_L^2 - r_L^2}{r_L^5}, \quad V_{el} = -\frac{e^2 Q (1 - R_Q)}{4I(2I-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4f}, \quad (3.23)$$

e - заряд протона, $\gamma_N / 2\pi = 10.14$ МГц/Т - ядерное гиромагнитное отношение, $Q = 1.35 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ [73] – квадрупольный момент ядра, $\gamma_\infty = -80$ и $R_Q = 0.1$ – факторы антиэкранирования и экранирования Штернхеймера, соответственно [95], \mathbf{r} - радиус-вектор $4f$ электрона, ожидаемая величина $1/r^3$, $\langle 1/r^3 \rangle_{4f}$, равна 8.3 ат. ед. [94], $I_0 = 3I_z^2 - I(I+1)$, $I_2 = I_x^2 - I_y^2$, $I_{-2} = I_x I_y + I_y I_x$, $I_1 = I_x I_z + I_z I_x$, $I_{-1} = I_z I_y + I_y I_z$. Первое слагаемое в правой части выражения (3.22) соответствует вкладу кристаллической решетки в градиент электрического поля на ядре иона гольмия, суммирование в выражении для параметра V распространяется на все ионы в решетке с зарядами eq_L и радиус-векторами \mathbf{r}_L относительно рассматриваемого ядра. Полученные в соответствии с определениями (3.23) величины параметров сверхтонкого взаимодействия равны $V_M = 0.01804$, $V_{el} = -0.001934$ и $V = -0.000441 (\text{см}^{-1})$ и не варьировались в настоящей работе.

Более полувека назад в работах [130, 131] было показано, что характеристики спектров ЭПР некрамерсовых РЗ ионов с двукратно вырожденным основным состоянием определяются взаимодействием с локальными деформациями кристаллической решетки. Следуя методике, использованной в [120, 130, 131], мы дополняем гамильтониан электронно-ядерной системы оператором электрон-деформационного взаимодействия H_{def} .

В большинстве ранее опубликованных работ, начиная с [130, 131], предполагалось, что имеет место нормальное (гауссовское) распределение вероятностей деформаций. Можно конкретизировать вид распределения и связать его характеристики с физическими свойствами изучаемой системы, предположив, например, что случайные деформации индуцируются точечными дефектами кристаллической решетки. Соответствующая обобщенная функция распределения случайных деформаций в упругом континууме была рассмотрена в работе [123]. В случае CaWO_4 плотность распределения случайных деформаций симметрии Γ_2 , которые расщепляют некрамерсовы дублеты Γ_{34} , $e_1 = (e_{xx} - e_{yy})/2$ и $e_2 = e_{xy}$ (здесь $e_{\alpha\beta}$ - компоненты тензора деформации в кристаллографической системе координат), имеет вид

$$g(e_1, e_2) = \frac{\gamma_d}{2\pi} (e_1^2 + e_2^2 + \gamma_d^2)^{-3/2}, \quad (3.24)$$

где ширина распределения γ_d пропорциональна концентрации дефектов [122, 123]. Гамильтониан взаимодействия ионов гольмия со случайными компонентами кристаллического поля Γ_2 симметрии имеет вид $H_{def} = V_1 e_1 + V_2 e_2$, где электронные операторы $V_\lambda = \sum_{pk} b_{\lambda,p}^k O_p^k$ определяются шестнадцатью параметрами $b_{\lambda,p}^{\pm 2}$ ($p=2,4,6$), $b_{\lambda,6}^{\pm 6}$. Мы использовали параметры определенные ранее из пьезоспектроскопического исследования кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ [118]. С целью упрощения вычислений при моделировании сигналов ЭПР мы рассматривали только два независимых варьируемых параметра B_2^2 и B_2^{-2} в операторе $H_{def} = B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} O_2^{-2}$. Введем в двумерном пространстве случайных деформаций Γ_2 симметрии цилиндрическую систему координат: $e_1 = \rho \cos \varphi$, $e_2 = \rho \sin \varphi$. В соответствии с (3.24) наиболее достоверная величина модуля деформации равна $\rho_M = \gamma_d / \sqrt{2}$. Наиболее полное учет электронно-деформационного взаимодействия проявился при моделировании огибающих линий ЭПР при антипересечениях.

Для согласования вычисленных и измеренных частотно-полевых зависимостей сигналов ЭПР (рис. 3.36) потребовалось не только скорректировать величины параметров кристаллического поля, но и ввести отличный от единицы фактор редукции орбитального момента $\xi=0.982$, соответствующий этому фактору редукции вычисленный g -фактор $g_{\parallel}=13.6924$ основного дублета практически совпадает с g -фактором, измеренным в работе [120].

3.6. Парные центры неодима в кристалле CsCdBr_3

3.6.1. Введение

Кристаллы сложных бромидов CsCdBr_3 принадлежат гексагональной симметрии D_{6h} [132]. Их кристаллическая решетка построена из параллельных цепочек октаэдров CdBr_6 , которые вытянуты вдоль тригональной оси и имеют общие грани. Ионы цезия связывают цепочки между собой в центрах полиэдров из 12 ионов Br^- . Тригональная ось является осью симметрии кристалла. При внедрении в решетку редкоземельного иона он замещает двухвалентный кадмий, причем имеется тенденция образовывать парные центры. Преимущественным образом образуются симметричные димеры со структурой Ln^{3+} – вакансия Cd^{2+} – Ln^{3+} . Также возможны несимметричные димеры типа Ln^{3+} – Ln^{3+} – вакансия Cd^{2+} и изолированные центры, где компенсатором заряда выступает вакансия Cs^+ . Симметрия парного центра D_{3d} , а локальная симметрия примесного иона C_{3v} . Расстояние между РЗ ионами в симметричном димере уменьшается по сравнению с постоянной решетки (от $c=6.722 \text{ \AA}$ до 5.94 \AA) из-за смещения в сторону вакансии. Наличие парных центров РЗ ионов в кристалле CsCdBr_3 приводит к увеличению количества электронных уровней энергии, а это в свою очередь находит практическое применение. В частности, в работе [133] сообщалось, что в кристалле

$\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}$ наблюдается ап-конверсионное излучение и преобразование частоты осуществляется на электронных уровнях несимметричного димера. Наличие нескольких типов пар и близость их энергий в ряде случаев затрудняет понимание природы оптически активных центров. В то же время для парных центров в этих кристаллах характерна тонкая структура, попадающая в рабочий диапазон высокочастотного спектрометра ЭПР. При этом спектры возбуждения одиночных и парных центров в магнитном поле проявляют специфическую сверхтонкую структуру, по которой их легко можно различить.

Ранее нами были успешно идентифицированы одиночные и парные центры некрамерсовых ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в кристаллах CsCdBr_3 [134, 135]. Содержание этих работ подробно изложено в докторской диссертации В.Ф. Тарасова [4]. Центры крамерсовых ионов Yb^{3+} оказалось возможным исследовать методами традиционной ЭПР спектроскопии [136]. В то же время димеры, образованные ионами Nd^{3+} на стандартных спектрометрах не регистрировались. Поскольку из ранних оптических измерений было известно, что для пар Nd^{3+} первый возбужденный уровень отдален от основного на 8 см^{-1} [137], что попадало в частотный интервал нашего спектрометра, мы изучили высокочастотные спектры ЭПР также и в этом кристалле.

3.6.2. Экспериментальные результаты и теоретическая интерпретация

Основной мультиплет иона $\text{Nd}^{3+} (4f^3) {}^4I_{9/2}$ в кристаллическом поле C_{3v} симметрии расщепляется на пять дублетов. Согласно оптическим измерениям [137, 138] основной дублет иона Nd^{3+} в симметричных димерах имеет симметрию $\Gamma_{56}(E_{3/2})$ и, следовательно, его поперечный g-фактор (g_{\perp}) равен нулю. Таким образом, наблюдение ЭПР основного дублета невозможно. Однако резонансные переходы на первый возбужденный дублет симметрии $\Gamma_4(E_{1/2})$ могут быть индуцированы переменным магнитным полем. Ранее

анализировались спектры, связанные с выжиганием провалов в линии резонансного перехода с основного уровня на нижний подуровень мультиплета ${}^4G_{5/2}$. При приложении слабого магнитного поля вдоль оси димера $Nd^{3+}-Nd^{3+}$ в кристалле $CsCdBr_3$ [139] были получены g-факторы соответствующих крамеровских дублетов $g_{\parallel} = g_{\perp} = 0.9$ в возбужденном (${}^4G_{5/2}$) состоянии и $g_{\parallel} = 4.2$ в основном состоянии. Расщепление основного состояния 2.73 ГГц было определено путем деконволюции формы линии поглощения перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ в спектре димера и примерно половина этого расщепления было приписано обменному взаимодействию.

Спектры высокочастотного ЭПР в кристалле $CsCdBr_3:Nd^{3+}$ регистрировались в диапазоне 205-250 ГГц. Кристаллы, выращенные методом Бриджмена, содержали 0.2% мол. и 0.5% мол. Nd. Образцы для измерений выкалывались из булы, используя плоскости спайности кристалла. Несмотря на хорошее оптическое качество образцов, было обнаружено, что они состоят из большого количества блоков с неравномерным распределением в них примесных ионов Nd^{3+} . Ширины линий и отношение сигнал/шум менялось от образца к образцу, а в некоторых кристаллах сигналы ЭПР вообще не были зарегистрированы. Из-за быстро увеличивающейся ширины линий при отклонении постоянного магнитного поля от тригональной оси наши попытки изучить анизотропию спектров оказались безуспешными. Поэтому все измерения были проведены в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$.

Чтобы теоретически описать спектры мы использовали гамильтониан димера определенный в пространстве ста состояний соответствующих парному центру Nd^{3+} мультиплета ${}^4I_{9/2}$.

$$H_D = H_{cf}(J_1) + H_{cf}(J_2) + g_J \mu_B (J_1 + J_2) B + g_J^2 \mu_B^2 (J_{x1} J_{x2} + J_{y1} J_{y2} - 2J_{z1} J_{z2}) / R^3 - A J_1 J_2 \quad (3.25)$$

Здесь J_i – угловой момент оператора i -го иона ($i=1,2$), единичный вектор z параллелен c -оси кристалла. Гамильтониан включает энергию кристаллического поля,

$$H_{cf} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 \quad (3.26)$$

зеemanовскую энергию (фактор Ланде $g_J=8/11$), магнитное диполь-дипольное взаимодействие (расстояние между ионами Nd^{3+} было принято 0.5918 нм) и изотропное обменное взаимодействие с константой взаимодействия A . Спектры ЭПР симулированы, используя собственные значения E_α и собственные вектора $|\alpha\rangle$ матрицы H_D , полученные путем численной диагонализации. Параметры кристаллического поля B_p^k и константа изотропного обмена A варьировались при подгонке частотно-полевых зависимостей. Начальные параметры кристаллического поля взяты из работы [137]. Относительные интегральные интенсивности линий ЭПР в постоянном $\mathbf{B} \parallel z$ и переменном $\mathbf{B}(t) \perp z$ магнитных полях были рассчитаны по формуле

$$W_{\alpha \rightarrow \beta}(B_x(t)) \sim |\langle \beta | J_{x1} + J_{x2} | \alpha \rangle|^2. \quad (3.27)$$

При температуре жидкого гелия по крайней мере 93% ионов Nd^{3+} находятся в основном состоянии, поэтому можно рассматривать магнитные дипольные переходы только из основного состояния. На рис. 3.41 приведен фрагмент зависимости уровней энергии нижних состояний в магнитном поле. Стрелками показаны разрешенные магнитные дипольные переходы между четырьмя нижними состояниями соответствующими дублетам Γ_{56} двух ионов неодима в димере и восемью состояниями соответствующими возбуждению одного из ионов в ближайшем дублете Γ_4 . Расчетная частотно-полевая зависимость резонансных переходов и экспериментальные точки показаны на рис. 3.42(a).

Пример наблюдаемого спектра ЭПР приведен на рис. 3.42(b). Вместо двух триплетов с относительными интенсивностями 2:1:1 и 8:4:4 (необходимо отметить, что компоненты малой интенсивности каждого триплета квазивырождены) ожидаемых из расчета (рис. 3.41), наблюдаются только две широкие линии со сравнимой пиковой интенсивностью. Такая форма сигналов может быть вызвана уширением линий из-за сильной спин-фононной релаксации электронных возбуждений.

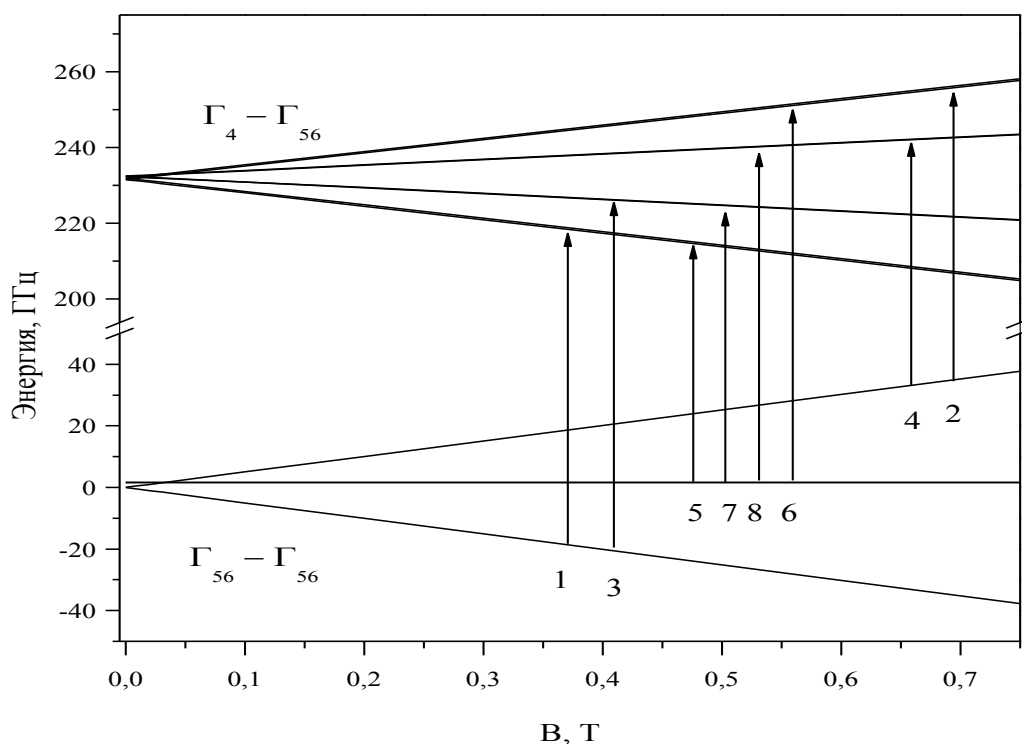


Рисунок 3.41 – Уровни энергии и разрешенные переходы в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel c$ в симметричном димере.

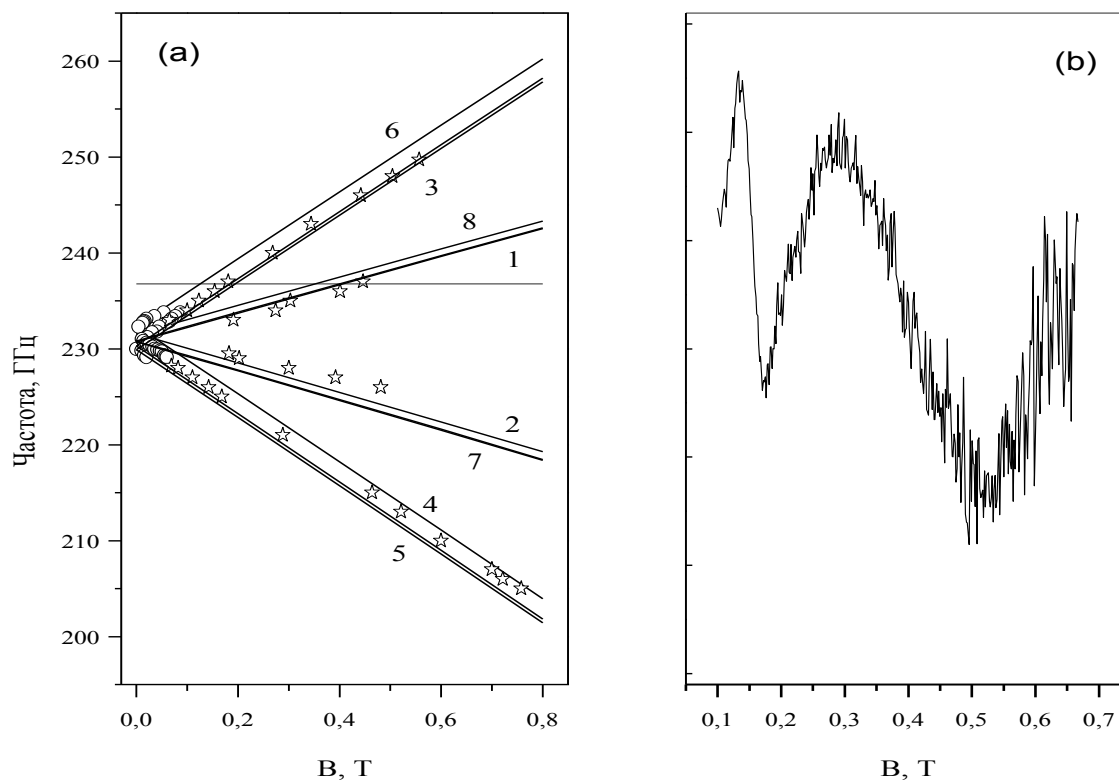


Рисунок 3.42 – (а) Частотно-полевая зависимость парного центра ионов Nd^{3+} в магнитном поле $\mathbf{B}||c$ (символы – эксперимент, линии – расчет). Цифры от 1 до 8 соответствуют резонансным переходам показанным на рис. 3.40. (b) Спектр ЭПР в $\text{CsCdBr}_3:\text{Nd}^{3+}$ (0.5 % мол.) на частоте 236.75 ГГц, отмеченный на рис. 3.41 (а).

Параметры кристаллического поля для симметричного димера, полученные подгонкой теории к экспериментальным данным представлены в Табл. 3.5. Там же для сравнения приведены параметры полученные ранее в работе [140]. Величина расщепления в нулевом магнитном поле между основным и первым возбужденным дублетами (7.7 см^{-1}) и g -фактора этих дублетов ($g_{||}=3.3$ и $g_{\perp}=0$ для основного состояния Γ_{56} ; $g_{||}=1.6$ и $g_{\perp}=2.5$ для возбужденного состояния Γ_4) рассчитанные с использованием этих параметров коррелируют с экспериментальными данными (рис. 3.42(a)). Отдельное внимание было уделено измерениям расщеплений в нулевом поле, которые несут информацию о межйонных взаимодействиях. Хотя абсолютная

погрешность спектрометра в определении частоты при измерении интерферометром Фабри-Перо составляла ± 0.5 ГГц, разрешающая способность аппаратуры позволяла проводить измерения с относительной погрешностью лучше, чем 50 МГц. 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, в отличие, например, от антиферромагнитного взаимодействия в димере Yb^{3+} [141] обменное взаимодействие между ионами неодима носит ферромагнитный характер и более чем в три раза сильнее.

Таблица 3.5 – Параметры кристаллического поля симметричного димера.

B_p^k	CsCdBr ₃ :Nd ³⁺ (симметричный димер)	
	[140]	Наши результаты
B_2^0	-102	-103.5
B_4^0	-121	-133.6
B_6^0	14.1	17.03
B_4^3	3698	4048.1
B_6^3	342	306.5
B_6^6	187	210.2

Численная диагонализация гамильтониана свободного иона Nd^{3+} в кристаллическом поле с параметрами определенными в нашей работе выполнена в базисе 364 состояний конфигурации $4f^3$. Значения уровней энергии удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными работы [137]. Расчетные спектроскопические факторы расщепления нижнего подуровня мультиплета ${}^4G_{5/2}$ составили $g_{\parallel}=0.87$ и $g_{\perp}=0.77$, что близко к экспериментальным данным [139]. Из оптических измерений [138] было установлено, что энергетический зазор между основным и первым возбужденным состоянием в асимметричном димере $\text{Nd}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ -вакансия Cd^{2+} составляет 9 см^{-1} , однако никаких дополнительных сигналов ЭПР в этом диапазоне мы не наблюдали. Также отсутствовали сигналы и на более высоких частотах, хотя поиск дополнительных линий ЭПР был осуществлен до верхней частотной границы спектрометра (850 ГГц).

3.7. Выводы по главе 3

1. В изученном кристалле $\text{KPr}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}^{3+}$ обнаружено три типа центров. Наиболее интенсивный центр с разрешенной сверхтонкой структурой приписан изолированному иону Tb^{3+} в низкосимметричной позиции с семикратным окружением ионами хлора. Определены величины РНП, значения g -фактора, константа сверхтонкой структуры, а также направление магнитного момента. Экспериментальные данные проанализированы с учетом предположения о зарядовой компенсации в виде ближайшей калиевой вакансии. Кристаллическое поле рассчитано в рамках модели обменных зарядов и расчетные значения величины магнитного момента и РНП согласуются с экспериментом. Второй спектр ЭПР состоит из сателлитных линий первого спектра. Наиболее вероятно, что он принадлежит парному центру со слабым обменным и магнитным диполь-дипольным взаимодействием между ионами тербия.

Широкая линия ЭПР представляет третий вид центра. Определена величина ее РНП, однако природа возникновения пока неясна.

2. В кристалле $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ измерен энергетический интервал между основным и первым возбужденным синглетом, определена симметрия центра и спектральные параметры.
3. В кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ наблюдались спектры ЭПР обязанные резонансным переходам между основным и первым возбужденным синглетом на возбужденный дублет, а также переходы между синглетами. Все спектры имели хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, причем никаких аномалий в распределении интенсивности или расстояния между сверхтонкими компонентами не выявлено. Экспериментальные данные, полученные методом ЭПР и методом оптической Фурье-спектроскопии высокого разрешения ИК диапазона, успешно промоделированы на основе теории кристаллического поля. При этом во внимание также были приняты магнитные дипольные и электрические квадрупольные члены в гамильтониане. Теоретические кривые частотно-полевых зависимостей спектров ЭПР хорошо согласуются с экспериментом. Согласие имеется также между расчетными и измеренными значениями штарковских расщеплений и величинами g-факторов. Получены расчетные величины энергий сверхтонких уровней. Объяснены особенности сверхтонкой структуры в оптических спектрах, т.е. нерегулярность интервалов между сверхтонкими компонентами и антибольцмановское распределение интенсивностей. Причиной аномалий является значительное влияние на форму спектров сверхтонкого взаимодействия между близко расположенными электронными уровнями, что приводит к сильному смешиванию ядерных проекций и изменению правил отбора оптических переходов.

4. По результатам исследования кристаллов LiYF_4 содержащих ионы Er^{3+} , Dy^{3+} и Ho^{3+} , и кристалла $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ можно сделать следующие выводы: Частотно-полевые зависимости резонансных переходов интерпретированы в рамках модели кристаллического поля с использованием параметров, согласующихся с данными полученными методом оптической спектроскопии. Изучение кристаллов с разным содержанием изотопов лития позволило однозначно интерпретировать тонкую структуру спектральных линий, которая связана с изотопическим беспорядком в литиевых подрешетках. Расчет изотопической структуры, основанный на учете смещения ионов фтора ближайших к изотопу ${}^6\text{Li}$ в решетке ${}^7\text{LiYF}_4$, приводит к изменению кристаллического поля на редкоземельном ионе. Интервалы изотопической структуры, полученные в результате расчета, согласуются по знаку и по порядку величины с измеренными значениями. Анализ слабых линий-сателлитов в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ показал их принадлежность парным центрам. Измеренные сдвиги сателлитов относительно линий изолированных ионов согласуются с результатами расчета, где учитывалось диполь-дипольное взаимодействие между ионами.
5. Спектроскопическое исследование кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ методом высокочастотной ЭПР спектроскопии позволило впервые обнаружить четыре низкосимметричных центра и определить их спектральные параметры. Также результатом исследования явилось измерение энергии штарковских уровней двух низколежащих синглетов тетрагонального центра. На основе полученных данных (совместно с результатами оптических измерений) получены уточненные параметры кристаллического поля.
6. В кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Nd}^{3+}$ измерено расщепление кристаллического поля между основным и первым возбужденным дублетами. Измерены

спектральные параметры спектров. Оценена константа изотропного ферромагнитного обмена симметричного димерного центра.

Глава 4. Редкоземельные кластеры во флюоритах [A14, A15, A40]

4.1. Введение

Щелочноземельные фториды обладают простой кубической решеткой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), которая представляет собой бесконечную последовательность кубов составленных из ионов фтора, а катионы занимают половину центральных позиций. В эти кристаллы легко входят трехвалентные РЗ ионы и иттрий [142]. При этом РЗ ионы (Y) занимают нормальную катионную позицию, а избыточный положительный заряд примеси в катионной позиции компенсируется внедрением в междоузлия анионной подрешетки дополнительных ионов F^- (дефекты Френкеля). При малой концентрации примеси (~ 0.01 мол. % и менее) в решетке флюорита формируются простые центры с локальной ($Ln^{3+} - F^-$, тетрагональный и/или тригональный центр) и нелокальной (Ln^{3+} , кубический центр) компенсацией заряда. При большей концентрации активатора образуются также парные центры $(Ln^{3+} - F^-)_2$ и кластеры из ионов Ln^{3+} и F^- [142, 143].

Трифториды лантанидов и иттрия обладают гигантской (до 40 мол. %) растворимостью в щелочноземельных фторидах и других соединениях со структурой флюорита. В результате рентгеноструктурных исследований монокристаллов известно, что эти нестехиометрические твердые растворы кристаллизуются с образованием кубической решетки флюорита, практически без смещения катионов из идеальных кристаллографических позиций. Образующийся избыток анионов приводит к появлению неупорядоченных дефектов в анионной подрешетке. Методом нейтронного рассеяния были определены следующие типичные дефекты этой подрешетки: вакансии V_F ; междоузельные ионы F' ($1/2, u, u$; $u = 0.37$) и F'' (v, v, v ; $v = 0.41$), смещенные относительно их нормальных позиций ($1/2, 1/2, 1/2$) в направлении оси $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ соответственно; а также ионы F''' (w, w, w ; $w = 0.31$), смещенные из

узельных позиций в направлении $\langle 111 \rangle$ [144-146]. На основании этих исследований, а также исследований методом EXAFS [147, 148] было предложено более 20 моделей кластеров [144-151]. Наиболее известные – кластеры 2:2:2 и 3:4:2 [8,9], где символы l:m:n обозначают число дефектов типа V_F , F' и F'' в одном кластере соответственно. Катионы и дефекты F''' в этих обозначениях не учитываются. Модели кластеров позволяют объяснить особенности ионной проводимости [152,153], диэлектрических потерь [154] и т.д. в активированных флюоритах. Принципиальная возможность реализации этих моделей подтверждается теоретическими расчетами [148-150]. В этих работах было рассмотрено большое число кластеров РЗ ионов во флюоритах, установлены устойчивые конфигурации дефектов, образующих кластеры, рассчитаны энергии образования кластеров. При этом необходимо заметить, что большинство из предложенных моделей кластеров основано на косвенных экспериментальных данных.

4.2. Гексамерные кластеры

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 [155]. Это было подтверждено методами электронной дифракции. Сверхструктуры были обнаружены для твердых растворов CaF_2 с трифторидами $\text{Dy} \leftrightarrow \text{Lu}$, Y (а также в природном минерале иттрофлюорита – твейтите), для SrF_2 - с трифторидами $\text{Eu} \leftrightarrow \text{Lu}$, Y и для BaF_2 - с трифторидами всего Ln ряда, кроме La [156, 157]. 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

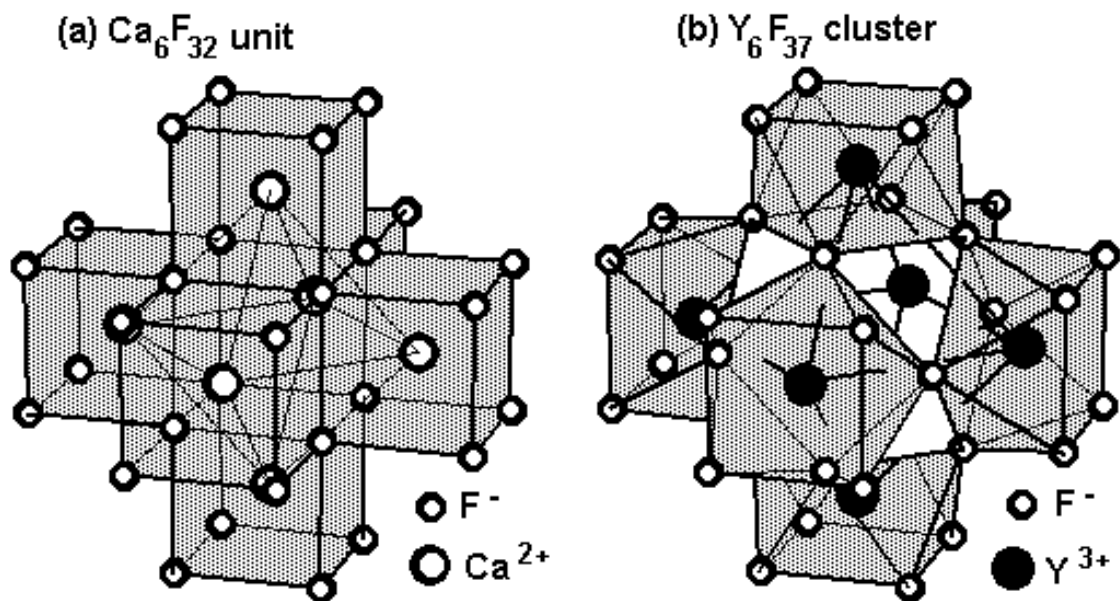


Рисунок 4.1 – Структурная единица Ca_6F_{32} (a) кристаллической решетки с внутренним кубом F_8 , замещаемая кластером Y_6F_{37} (b) с внутренним кубооктаэдром F_{12+1} в сверхструктурных твердых растворах типа иттрофлюорита.

флюорита (рис. 4.1). 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. В центрах антипризм размещены шесть образующих октаэдр катионов. При формировании сверхструктур образуются две гомологические серии, между которыми имеет место конкуренция. Во-первых, это – $M_m\text{F}_{2m+6}$ с полностью катион-упорядоченной структурой (шесть трехвалентных катионов в кластере $M_6\text{F}_{37}$) и одним междуузельным анионом, статистически распределенным в остальной “кубической” родительской структуре флюорита, во-вторых, – $M_m\text{F}_{2m+5}$ с полностью анион-упорядоченной структурой и со статистически распределенными в кластерах $M_6\text{F}_{37}$ одним двухвалентным и пятью трехвалентными катионами. Индекс m принимает значения $m = 13-19$ для твердых растворов со сравнительно высоким молярным содержанием LnF_3 (26 – 43) мол.%. однако, домены сверхструктурных фаз с высокой концентрацией

LnF_3 наблюдаются и в твердых растворах CaF_2 с содержанием YF_3 или YbF_3 уже в 5 мол. %.

Несмотря на то, что имеющиеся экспериментальные данные по EXAFS [147, 158] позволяют с большой степенью уверенности идентифицировать строение гексамерных кластеров в обсуждаемых твердых растворах, следует, однако, иметь в виду, что непосредственное определение структуры кластеров в неупорядоченной системе с помощью прямых методов рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов невозможно.

Прямую информацию о строении примесных центров в кристаллах дает метод ЭПР. Однако традиционными методами ЭПР наблюдать РЗ ионы в кластерах ранее не удавалось [142, 159]. В то же время кластеры из РЗ ионов надежно идентифицируются по оптическим спектрам поглощения в области 4f-4f электронных переходов в РЗ ионах [143, 160, 161]. Более того, при концентрации РЗ примеси ~ 1 мол.% и более, в оптических спектрах поглощения активированных кристаллов, проявляются, в основном, полосы поглощения кластеров [162]. Методом оптического детектирования, при регистрации циркулярного дихроизма оптических спектров поглощения РЗ ионов, возникающего в магнитном поле, в работах [162-164] удалось наблюдать спектры ЭПР РЗ ионов в кластерах. Нами впервые получены спектры ЭПР ионов Tm^{3+} в кластерах на высокочастотном ЭПР-спектрометре, а также традиционным методом ЭПР Q-диапазона.

Кристаллы были выращены методом Стокбаргера-Бриджмена в графитовых тиглях. Чтобы удалить следы кислорода исходные материалы высокой чистоты прокаливались с фторидом свинца. Полученный расплав использовался для выращивания монокристаллов, при росте в него также добавлялся фторид свинца.

При исследовании кристаллов методом традиционного ЭПР выяснилось, что все изученные образцы, содержащие ~ 1 мол.% и более РЗ примеси, не являются монокристаллами, а имеют мозаичную структуру и содержат

большое количество микроблоков. Этот результат был также подтвержден при исследовании кристаллов на рентгеновском дифрактометре. Многочисленные попытки вырастить монокристаллические кристаллы типа иттрофлюорита окончились неудачей.

4.3. Спектры ЭПР редкоземельных кластеров

Спектры ЭПР парамагнитных РЗ ионов в кластерах из диамагнитных ионов исследовались на спектрометре E-12 Varian в Q-диапазоне на частоте микроволнового поля ~ 37 ГГц (измерения выполнены к.ф.-м.н., н.с. КФТИ КазНЦ РАН Фазлижановым И.И.) и на высокочастотном ЭПР спектрометре в области частот 65-100 ГГц. Первоначально спектры ЭПР от редкоземельных кластеров в образцах, содержащих тулий, были зарегистрированы на высокочастотном ЭПР-спектрометре в параллельных полях ($B_0 \parallel B_1$), когда направление постоянного магнитного поля совпадало или было близко к направлениям $\langle 100 \rangle$ кристалла. 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 . Использовались образцы с приблизительными размерами 10x10x10 мм. После определения величины g-фактора и оценки значения РНП, был вычислен диапазон магнитных полей, где следовало ожидать появление линий ЭПР на стандартном спектрометре Q-диапазона. В дальнейшем эти линии были обнаружены и на спектрометре Varian, где были проведены измерения угловых зависимостей спектров ЭПР. Это позволило использовать образцы меньших размеров и, следовательно, уменьшить количество микроблоков. Для обеспечения условия параллельных полей кристалл вместо установки в середину резонатора (в котором возбуждалась мода TE_{012}) приклеивался к его дну, где для ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$ выполнялось соотношение ($B_0 \parallel B_1$). При этом

увеличение размера образца приводило к увеличению диэлектрических потерь, а уменьшение к ослаблению сигнала ЭПР. Путем поиска приемлемого компромисса для спектрометра Varian исследуемые кристаллы имели размеры порядка $4 \times 2 \times 0.5$ мм. Такие тонкие пластины выкалывались из булы по плоскостям спайности (111), причем по качеству поверхности пластины отбирались кристаллы с меньшей блочностью.

На рис. 4.2 представлен вид спектра ЭПР кристалла CaF_2 (Y 5%, Tm 0.1%) в ориентации $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{B}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ измеренный на высокочастотном спектрометре на частоте 100 ГГц. Зависимость частоты резонансных переходов от величины магнитного поля (рис. 4.3) для ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ была измерена для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Y}(1\%),\text{Tm}(0.05\%)$ и $\text{SrF}_2:\text{Lu}(3\%),\text{Tm}(0.1\%)$.

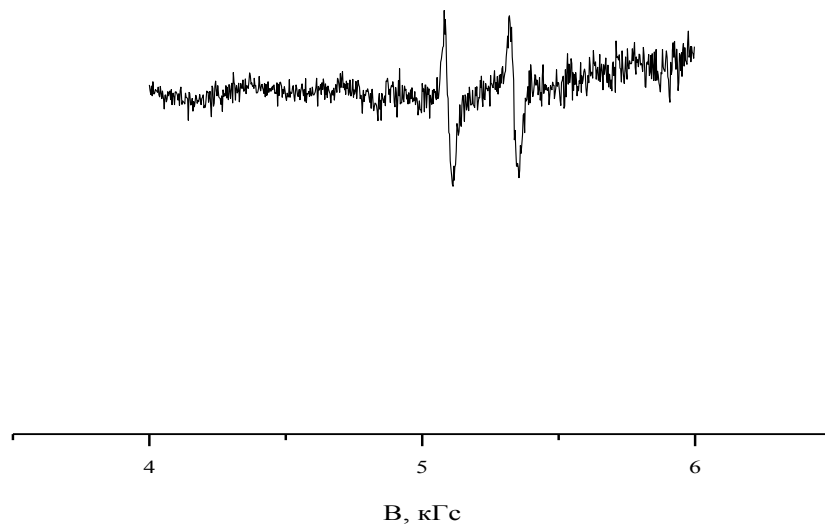


Рисунок 4.2 – Сигнал ЭПР иона Tm^{3+} в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.05}\text{Tm}_{0.001}$ на частоте 100 ГГц.
 $T=4.2$ К, $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{B}_0 \parallel \langle 100 \rangle$.

Поскольку вблизи ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$ угловая зависимость слабая, то сигналы от микроблоков сливались в одну линию, хотя для измерения частотно-полевой зависимости спектров ЭПР и были использованы большие кристаллы с большим количеством микроблоков. Однако при измерении угловых зависимостей спектров ЭПР проблема отсутствия монокристалличности проявлялась на всех исследуемых образцах. В качестве примера на рис. 4.4 приведен вид спектров ЭПР, измеренных на спектрометре

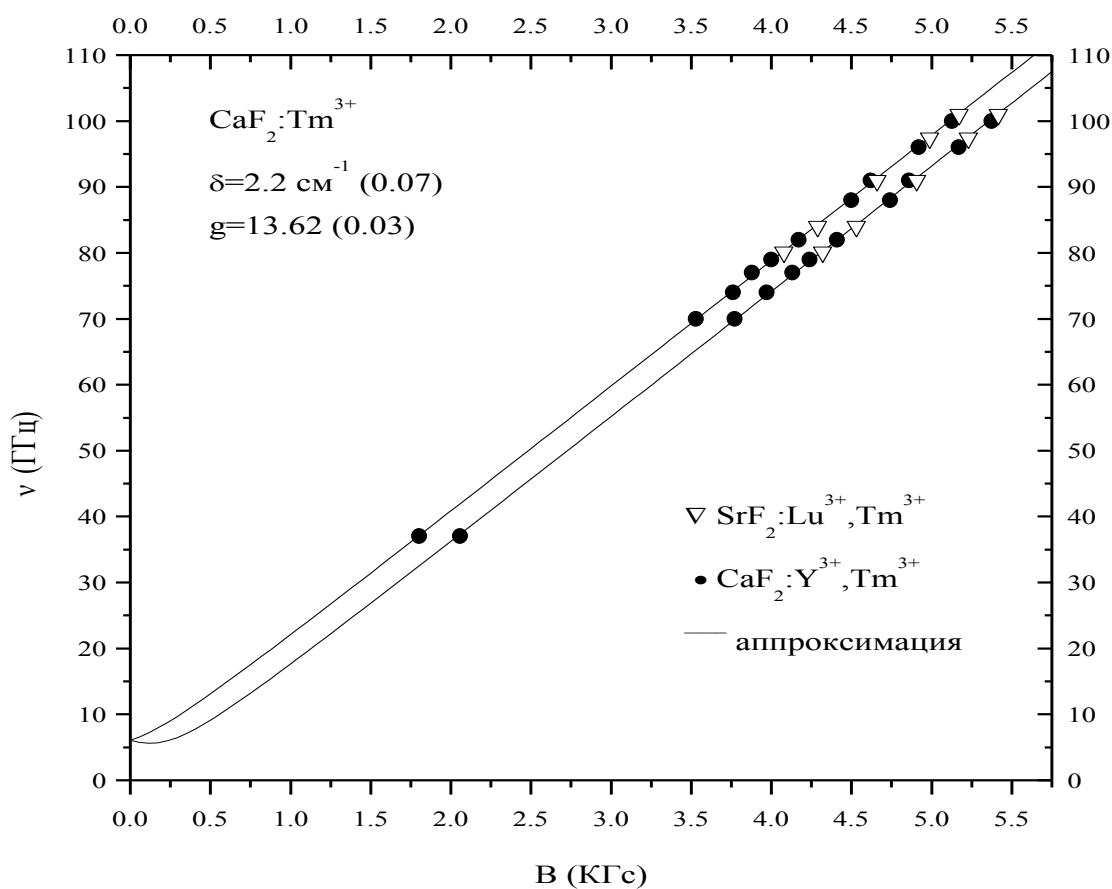


Рисунок 4.3 – Зависимость резонансной частоты дублета Tm³⁺ в кластерах CaF₂:(Y 1 мол.%), Tm(0.05 мол.%) и SrF₂:Lu (3 мол.%), Tm (0.1 мол.%) от внешнего магнитного поля.

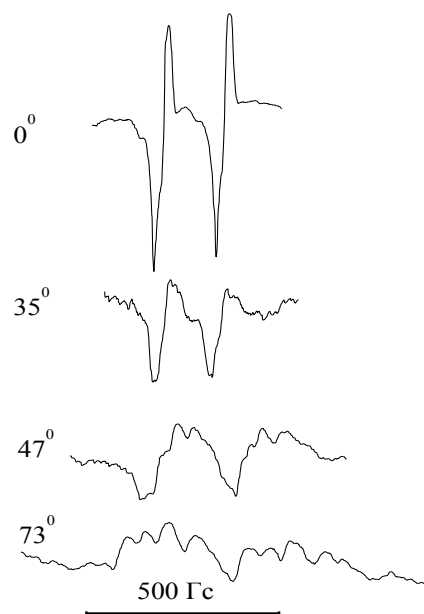


Рисунок 4.4 – Эволюция спектра ЭПР иона Tm^{3+} при увеличении угла между направлением $\langle 100 \rangle$ и постоянным магнитным полем в кристалле $CaF_2:Y_{0.01}Tm_{0.0005}$, демонстрирующая блочность образцов. Частота 37 ГГц.

Varian при разных углах отклонения оси. Существование микроблоков было подтверждено также измерениями на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. (Измерения выполнены н.с. КФТИ КазНЦ РАН Шустовым В.А.). На рис. 4.5 представлен фрагмент дифрактограммы демонстрирующий порядка 10 микроблоков на поверхности ($\sim 4 \times 2$ мм) того же образца, на котором измерялась угловая зависимость спектров ЭПР (рис. 4.4, рис. 4.6). В этом эксперименте детектор дифрактометра устанавливался так, чтобы измерять рефлекс (111) на угле $2\Theta = 35.82^\circ$ (FeK_α). Вращение держателя образца, которое обычно используется для усреднения, было выключено. Рентгеновская дифрактограмма записывалась путем наклона образца с шагом $\delta\Theta = 0.02^\circ$.

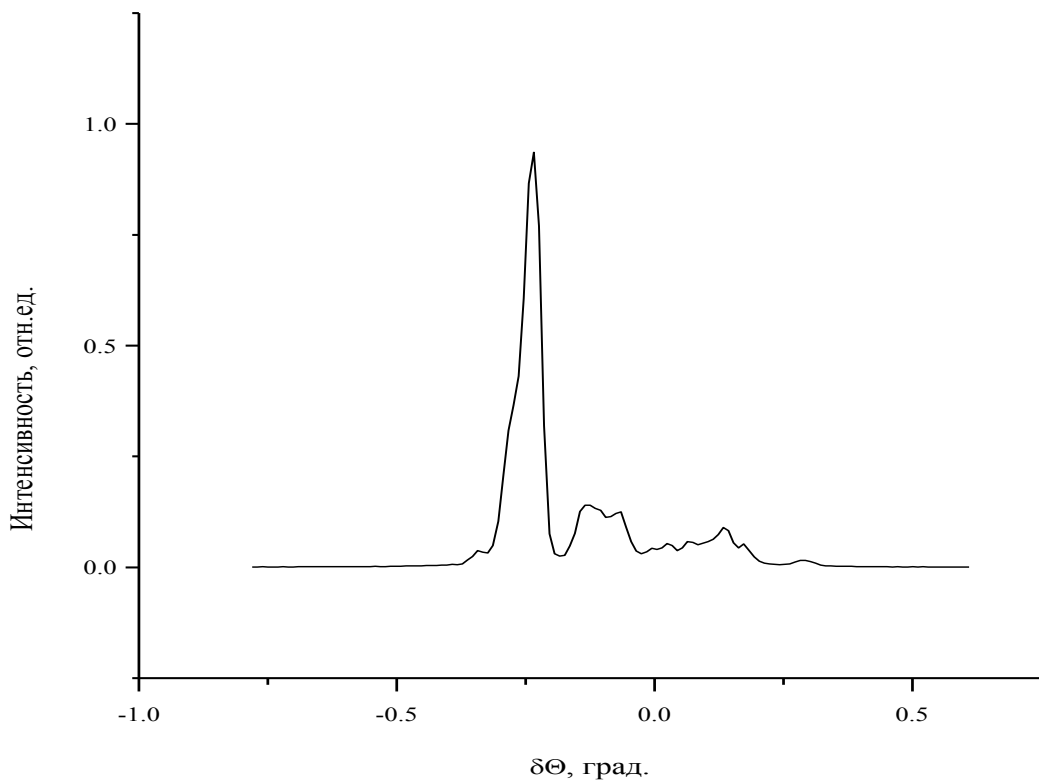


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма кристалла $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.01}\text{Tm}_{0.0005}$ демонстрирующая блочность на плоскости (111).

График угловой зависимости спектров ЭПР с учетом сигналов от всех регистрируемых микроблоков при вращении в кристалла в плоскости (111) представлен на рис. 4.6. Для наглядности на график нанесены только низкополевые компоненты сверхтонкой структуры. График свидетельствует о существовании в кристалле трех магнитно-неэквивалентных тетрагональных центров тулия.

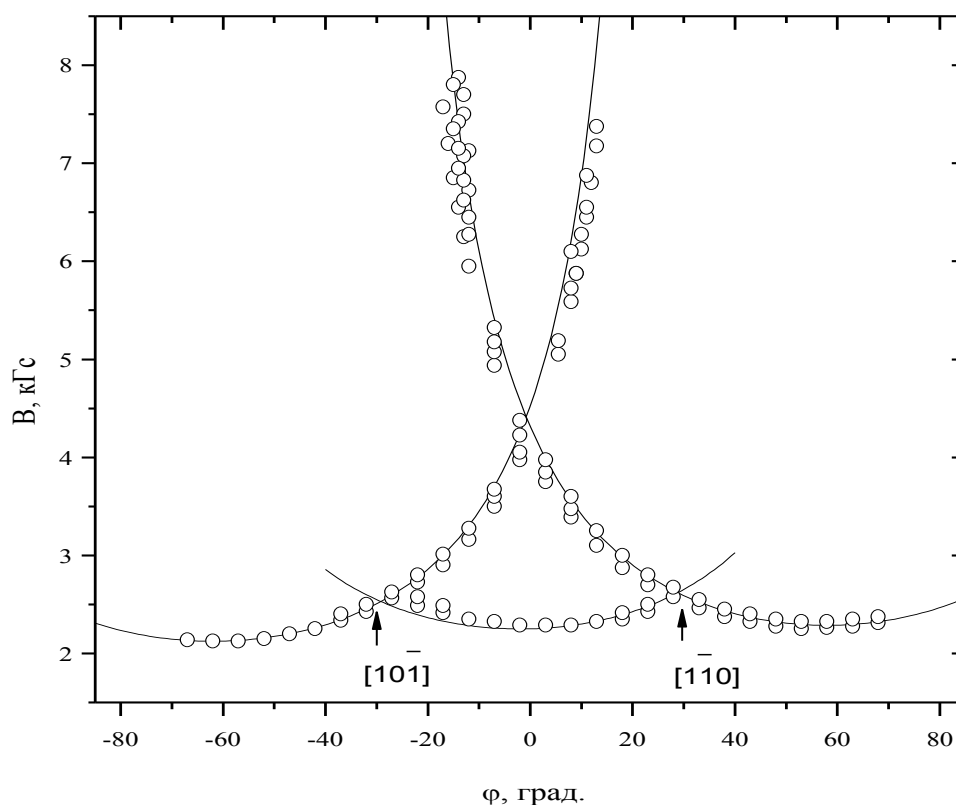


Рисунок 4.6 – Угловая зависимость спектров ЭПР иона Tm^{3+} в кристалле $CaF_2:Y_{0.01}Tm_{0.0005}$. Вращение в плоскости (111). Частота 37 ГГц. Точки – эксперимент, линии – расчет.

4.4. Расчет спектров ЭПР

Расчет полученных результатов производился с учетом предположения, что основной некрамерсовый дублет иона Tm^{3+} удален от других возбужденных штарковских уровней. Как указывалось ранее (см. гл. 3), в таком случае поведение некрамерсового дублета в магнитном поле определяется только величиной g_{\parallel} , а перпендикулярный g -фактор равен нулю. Спин-гамильтониан основного дублета ($S=1/2$, $I=1/2$) записывается в следующем виде:

$$H = \Delta S_z + g_{\parallel} \mu_B S_z B_{0z} + A_{\parallel} S_z I_z, \quad (4.1)$$

где Δ – величина РНП дублета, A_{\parallel} – константа СТВ, B_{0z} – магнитное поле вдоль направления g_{\parallel} . Для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.01}\text{Tm}_{0.0005}$ из измерений в ориентации $V \parallel \langle 100 \rangle$ были получены следующие спектральные параметры $A_{\parallel} = 244 \pm 2$ Гс, $g_{\parallel} = 13.62 \pm 0.03$ и $\Delta = 0.2 \pm 0.07$ см⁻¹. Используя эти параметры и принимая в расчет небольшое ($\sim 4^\circ$) отклонение плоскости вращения от плоскости (111), связанное с погрешностью прибора, были построены теоретические угловые и частотно-полевые зависимости, которые изображены на рис. 4.4 и рис. 4.6 сплошной линией.

Хотя присутствие микроблоков в образце подтверждается измерениями на рентгеновском дифрактометре, расщепление резонансных линий тулия может быть также вызвано понижением тетрагональной симметрии и соответствующим увеличением числа магнитно-неэквивалентных центров в кластере. Это может быть связано со смещением атома фтора из центра кубооктаэдра, взаимодействием с соседними кластерами и т.д. Однако на основании наших измерений мы можем подтвердить только простую модель трех магнитно-неэквивалентных тетрагональных центров иона Tm^{3+} в кластерах, характеризуемую единственным g -фактором (g_{\parallel}) и разориентацией микроблоков внутри телесного угла в несколько градусов.

4.5. Теоретическое рассмотрение модели кристаллического поля гексамерного кластера

Теоретическое рассмотрение модели гексамерного кластера, включающее расчет кристаллического поля и определение спектроскопических параметров основного состояния, сделаны в УрГУ проф. А.Е. Никифоровым с сотрудниками. Рассмотрим кратко основные положения выполненного

моделирования. Образование кластера сопровождается значительной перестройкой кристаллической структуры как внутри кластера R_6F_{37} ($R=Lu, Y$), так и в кристаллической матрице. 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. [165-167]. Центром дефектной области полагалось междоузельное положение, занятое ионом фтора. Из минимума энергии кристалла находились равновесные положения ионных остовов и оболочек ионов дефектной области. Энергия кристалла с внедренным кластером при этом записывается следующим образом:

$$E=1/2 \sum_i \sum_{j(\neq i)} V_{ij} + 1/2 \sum_i k_i l_i^2, \quad (4.2)$$

где в первом слагаемом учитываются взаимодействия пар ионов, а во втором записана энергия взаимодействия остова и оболочки на отдельном ионе (l_i -сдвиг оболочки i -го иона относительно его остова). В парный потенциал V_{ij} входит кулоновское взаимодействие, борн-майеровское отталкивание и притяжение за счет ванн-дер-вальсовых сил. Потенциалы R-F аппроксимировались потенциалом $Gd^{3+}-F^-$, а их параметры взяты из работы [166]. Из результатов расчетов следовало, что можно ограничиться дефектной областью из 12-14 координационных сфер, что составляет около 250 ионов. Во всех рассмотренных кристаллах (CaF_2 , BaF_2 и SrF_2) релаксация приводила к образованию устойчивой конфигурации из кластера R_6F_{37} и ионов окружения. В результате релаксации 12 ионов фтора, образующие ближайшее окружение центрального иона фтора, притягивались к ионам R_6 , увеличивая кубоктаэдр в размерах. Дефектная область, где наблюдались слабые искажения структуры,

ограничивалась ~ 12 сферами от центра кластера, а наиболее значимые дипольные моменты индуцировались на ионах F^- .

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 различными величинами оснований (рис. 4.7). Если пренебречь атомом фтора в полости кубооктаэдра, то ближайшее окружение РЗ иона в кластере представляет собой искаженную квадратную антипризму с симметрией C_{4v} . Для расчета взаимодействия РЗ иона с кристаллическим полем использовался гамильтониан [48]:

$$H_{CF} = \sum_{p=2,4,6} \sum_{q=0}^p B_{pq} O_p^q = \sum_{p=2,4,6} \alpha_p \sum_{q=0}^p B_p^q O_p^q, \quad (4.3)$$

где α_p - параметры Стивенса, O_p^q – эквивалентные операторы, а B_p^q определяют силу взаимодействия $4f$ -электронов РЗ иона с кристаллическим окружением. Параметры КП были получены в рамках модели обменных зарядов [75].

По результатам расчета получено согласие с экспериментом. Рассчитанный g -фактор иона Tm^{3+} резко анизотропен: $g_{||}$ имеет значение, близкое к максимально возможному, а $g_{\perp} = 0$. Основной вклад в аксиальное поле в кластерах определяется параметром $B_{20} = \alpha_2 B_2^0$, причем параметр B_2^0 в кластерах имеет отрицательную величину. В данном случае параметр Стивенса $\alpha_2 > 0$, а матричные элементы спиновых операторов O_2^0 имеют максимальные значения для электронных уровней с максимальным значением проекции магнитного момента $J_z = \pm J$. Поэтому определяющий вклад в волновую функцию основного состояния РЗ иона в кластере вносит дублет $|\pm J\rangle$, для которого можно ожидать предельную анизотропию g -фактора: $g_{||} = 2Jg_J$ и $g_{\perp} = 0$. Для правильной сжатой антипризмы ($a=3.07 \text{ \AA}$, $b=2.07 \text{ \AA}$, $b < a$) ($B_2^0 = -561.27$, $B_4^0 = -69.01$, $B_6^0 = 27.17$) основной терм 3H_6 расщепляется на дублеты $\pm M$ и

один синглет $M=0$. Основной дублет $|\pm 6\rangle$ отделен энергетическим зазором 381.7 см^{-1} от следующего дублета, поэтому критерий применимости спин-гамильтониана хорошо выполняется. Недиагональные параметры КП осуществляют примесь волновых функций с другими проекциями магнитного

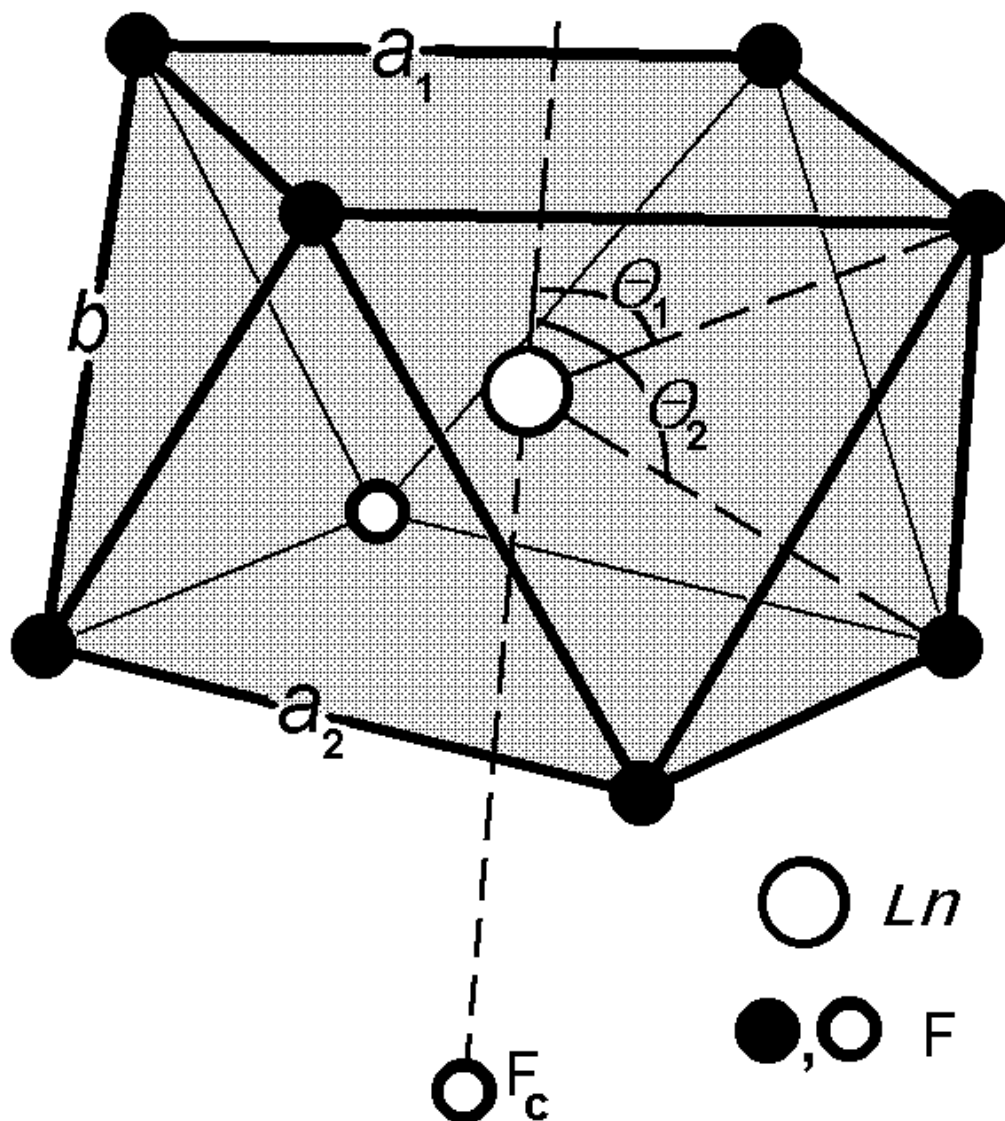


Рисунок 4.7 – Координационный полиэдр (8 + 1) анионов локального окружения Ln иона в гексамерном кластере: искаженная квадратная антипризма + ион фтора F_c в полости кубооктаэдра. В гексамерном кластере $a_1 > a_2 > b$ и симметрия антипризмы C_{4v} .

момента. Расчет показывает, однако, что g -фактор остается резко анизотропным. Для иона Tm^{3+} ненулевые величины B_4^4 , B_6^4 приводят к расщеплению дублета $|\pm 6\rangle$. Основным уровнем становится синглет с волновой функцией $\psi_1=0.701(|-6\rangle + |6\rangle) + 0.072(|-2\rangle + |2\rangle)$, а возбужденный синглет имеющий волновую функцию $\psi_2=0.701(|-6\rangle + |6\rangle) - 0.072(|-2\rangle + |2\rangle)$ отстоит от него на $\Delta=0.9 \text{ см}^{-1}$. Между этими синглетами возможны магнитные дипольные переходы, которые и были зарегистрированы методом ЭПР. Расчетные значения g -факторов для синглетов ψ_1 и ψ_2 равны: $g_{\parallel} = 13.8$ и $g_{\perp} = 0$.

Таким образом, возможность наблюдения спектров ЭПР связана с образованием кластеров и особенностью кристаллического поля на РЗ ионе. В простых кубических и тетрагональных центрах иона Tm^{3+} основным уровнем является синглет с далеко отстоящим от него возбужденным состоянием, поэтому спектр ЭПР простых центров во флюорите не наблюдается.

4.5. Выводы по главе 4

1. Впервые методом ЭПР получен сигнал от ионов тулия в гексамерном кластере типа Ln_6F_{37} , определены спектральные параметры спектров.
2. Расчеты параметров кристаллического поля, сделанные с учетом того, что ближайшим локальным окружением иона Tm^{3+} в кластере является квадратная антипризма из ионов фтора, объясняют аномально высокое экспериментальное значение g -фактора.

Глава 5. Исследование антипересечений электронно-ядерных уровней в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ [A11, A13, A18, A23, A25, A28-A30, A36, A39]

5.1. Введение

Изучение пересечений и антипересечений уровней энергии и связанных с этим эффектом проблем проводится с 30-х годов прошлого века. Имеется обширная литература по этому вопросу. В частности, пересечение электронных термов двухатомных молекул рассмотрено в книге Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица «Квантовая механика» [168]. Одним из проявлений эффекта является поведение зеемановских подуровней в магнитном поле. Обзор по пересечениям и антипересечениям атомных уровней и их применению в атомной спектроскопии сделан В.Г. Показаньевым и Г.В. Скродским в журнале Успехи Физических Наук в 1972 г. [169].

В последние годы отмечен повышенный интерес к антипересечениям и связанным с ними проблемам в связи с изучением молекулярных магнитов. Наиболее известными такими соединениями являются кристаллы $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, и $\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6$, которые в литературе обычно обозначают как $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ и Fe_8 соответственно. Представляя собой макроскопические системы с регулярной структурой, они демонстрируют скачки на петле гистерезиса, связанные с квантовым туннелированием между спиновыми состояниями [170, 171]. Изучаются вопросы спиновой динамики и особенности релаксации молекулярных магнитов [172, 173]. Внимание к молекулярным магнитам связано с их возможным использованием для вычислений в квантовых компьютерах и в качестве перспективных элементов памяти [174, 175]. Молекула $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ содержит четыре иона Mn^{4+} ($S=3/2$) и восемь ионов Mn^{3+} ($S=2$), причем через ионы кислорода осуществляется суперобмен, так что основное состояние имеет спин равный $S=10$. Имея

симметрию S_4 , уровни энергии молекулы в нулевом магнитном поле расщеплены на 10 дублетов и один синглет (рис. 5.1). При этом в пределах одного кристалла каждая молекула слабо связана с другой, поскольку

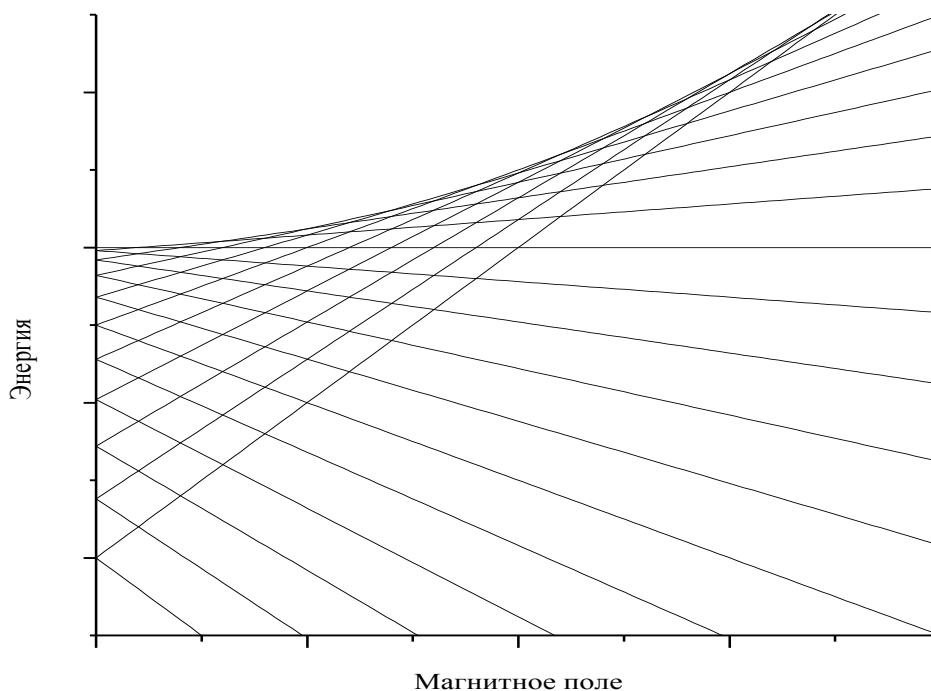


Рисунок 5.1 – Зависимость уровней энергии от магнитного поля в соединении Mn_{12} -ac.

расстояния между ионами марганца соседних молекул составляет по крайней мере 7 \AA . С одной стороны наличие большой спиновой проекции предполагает наличие большого магнитного момента, что является достоинством соединения, но перемагничивание, например, из состояния $|m_s=+10\rangle$ в состояние $|m_s=-10\rangle$ не может быть произведено дипольным резонансным переходом, поскольку $\Delta m_s=20$. Фактически состояния с максимальными проекциями отделены между собой потенциальным барьером. Однако, поскольку в магнитном поле спиновые подуровни пересекаются, то есть возможность осуществлять управление такой системой используя значения магнитных полей, где энергии разных спиновых проекций совпадают. В

конечном итоге такое изменение проекции является процессом туннелирования, через потенциальный барьер. При изучении процессов туннелирования важны разные характеристики системы: ширина энергетической щели, времена релаксации, типы релаксационных механизмов, вид волновых функций вблизи зазора и вдали от него и т.д. Совокупность явлений, сопровождающих антипересечение состояний подобных макромолекул, подробно обсуждается. Предпринимается также поиск новых систем. Можно отметить двухядерные гетерокомплексы фталоцианинов содержащих РЗ ионы. Их отличительной особенностью является симметрия близкая к аксиальной. Это приводит к тому, что основное состояние редкоземельного иона практически полностью представлено лишь одной проекцией главного квантового числа. Например, для соединения содержащего Y и Dy волновые функции основного дублета имеют вид $0.99|11/2\rangle + 0.08|3/2\rangle + 0.03|-5/2\rangle$ и $0.99|-11/2\rangle + 0.08|-3/2\rangle + 0.03|5/2\rangle$. [176]. Возбужденный уровень представленный в основном проекциями $|\pm 13/2\rangle$ отделен энергетическим зазором в 12 см^{-1} . Таким образом, также достигается большой магнитный момент и его стабильное состояние. В то же время управление системами, включающими в себя редкоземельные ионы, возможно при помощи антипересечения электронно-ядерных подуровней. РЗ ионы с большими магнитными моментами в основном состоянии, а это, прежде всего, ионы второй половины РЗ ряда (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+}), обладают устойчивыми изотопами с ненулевым ядерным спином. Поэтому процессы туннелирования, рассмотренные выше для систем с ионами группы железа, возможны и здесь на сверхтонких подуровнях основного дублета.

В последние годы оказалось, что использование редкоземельных ионов не ограничено молекулярными комплексами и изучение процессов квантового туннелирования и смежных проблем могут проводиться на кристаллах. Скачки на петле гистерезиса при низких температурах были обнаружены в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ [177]. В отличие от молекулярных комплексов $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ и Fe_8 ,

электронные спины РЗ ионов в кристаллах сильно связаны с ядерными спинами, что заставляет по-новому рассматривать проблему. Последовал ряд работ связанный с изучением процессов квантовой динамики на сверхтонких подуровнях. Была подробно изучена фазовая диаграмма $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ [178,179] и процессы кросс-релаксации ионов Ho^{3+} [180]. В магнитных полях, где имело место антипересечение подуровней изучалось температурное поведение спин-решеточной релаксации T_1 ионов ^{19}F [181]. Спиновая динамика изучалась также методами мюонной спектроскопии [182].

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.

Спектроскопические свойства кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ рассмотрены в гл. 3. В связи с этим рассмотрим здесь поведение основного дублета в магнитном поле, ограничиваясь слагаемыми первого порядка по зеемановскому и сверхтонкому взаимодействиям и не учитывая вкладов, обусловленных квадрупольным сверхтонким взаимодействием и деформациями решетки. Энергии сверхтонких подуровней основного дублета тетрагональных центров можно представить в виде $E_m^\pm = \pm(g_{\parallel}\mu_B B + Am)/2$. Эти подуровни пересекаются в магнитных полях $B_{m,\Delta m} = -A(2m + \Delta m)/2g_{\parallel}\mu_B$, удовлетворяющих условию $E_m^+ = E_{m+\Delta m}^-$. Наибольший интерес представляют так называемые антипересечения, когда Δm -четное число, и пересекающиеся подуровни расталкиваются либо сверхтонким взаимодействием, смешивающим волновые функции дублета и ближайших синглетов, если $\Delta m = \pm 2, \pm 4, \pm 6$, либо взаимодействием со случайными кристаллическими полями Γ_2 симметрии в случае $\Delta m = 0$. Поскольку в области антипересечений, когда напряженность внешнего магнитного поля близка к $B_{m,\Delta m} = kA/2g_{\parallel}\mu_B$, $k=1, 3, 5, 7$,

в спектре возбуждений ионов Ho^{3+} появляются щели, форма сигналов ЭПР в этих областях зависит от соотношений между шириной линий и величинами щелей.

5.2. Антипересечения, вызванные СТВ в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$

Как было сказано выше основным уровнем гольмия в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ является некрамерсовый дублет. Первый возбужденный синглет удален от него на 6.8 см^{-1} . Сверхтонкое взаимодействие между дублетом и синглетом во втором порядке теории возмущений приводит к антипересечениям электронно-ядерных подуровней. Максимальные зазоры появляются между подуровнями с $\Delta m = m - m' = 2$ [$m, m' = -3/2, 1/2$ (см. рис. 5.2); $-5/2, -1/2$; и $-7/2, -3/2$]. Эти зазоры могут быть оценены с помощью выражения

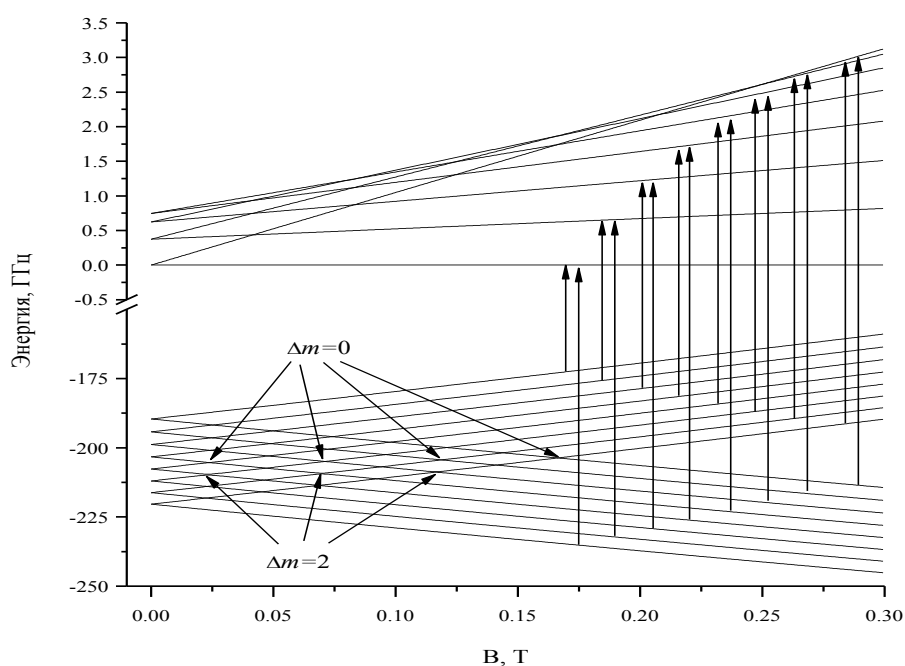


Рисунок 5.2 – Сверхтонкая структура основного дублета и первого возбужденного синглета мультиплета $^5\text{I}_8$ иона Ho^{3+} в LiYF_4 . $\text{B} \parallel c$. Вертикальные стрелки показывают разрешенные магнитные дипольные переходы. Δm – означает разность между ядерными z-компонентами в точках антипересечения.

$$\varepsilon_m^{(+2)} = 2 \left| \sum_k \frac{\langle 1, m | AJ_+ I_- / 2 | \Gamma_2^k, m+1 \rangle \langle \Gamma_2^k, m+1 | AJ_+ I_- / 2 | 2, m+2 \rangle}{E(\Gamma_2^k) - E(\Gamma_{34})} \right|. \quad (5.1)$$

Из приведенного выражения можно вычислить ожидаемые величины зазоров (0.3-0.4 ГГц), которые меньше ширин линий для $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1%), но сравнимы с ширинами линий в образце содержащем 0.1% Ho^{3+} . 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. И действительно, мы наблюдали специфические изменения форм линий ЭПР в области антипересечения электронно-ядерных подуровней.

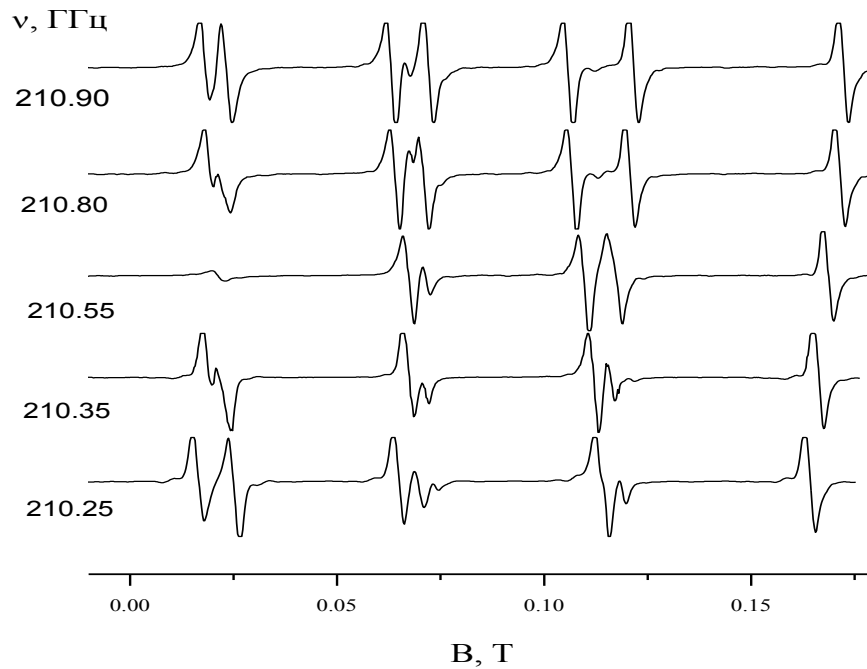


Рисунок 5.3 – Спектры ЭПР в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) в области антипересечения $\Delta m=2$. ($B\parallel c$).

На рис. 5.3 представлены спектры ЭПР в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) в области антипересечения $\Delta m=2$ при ориентации кристалла $B\parallel c$. Из рисунка

видно, что низкополевая сверхтонкая компонента практически исчезает на частоте 210.55 ГГц. В двух других точках антипересечения линии ЭПР имеют сложную форму. Детальная теоретическая зависимость величины резонансных переходов между дублетом и синглетом от магнитного поля была получена путем численной диагонализации гамильтониана (3.10) и показана на рис. 5.4.

Пронумеруем собственные значения гамильтониана (3.10) в порядке возрастания энергии при фиксированном значении магнитного поля (рис. 5.2.) Тогда четыре верхних кривых на рис. 5.4 соответствуют переходам с антипересекающихся 6-го и 7-го уровня дублета на верхние подуровни электронного синглета (22 и 23 [$I_z=-3/2, 1/2$], 21 и 24 [$I_z=-5/2, -1/2$], 20 и 24 [$I_z=-7/2, -3/2$] в областях I, II и III соответственно). Интегральная интенсивность каждого перехода варьируется монотонно вдоль кривой от нулевой величины (w) до максимальной (s) или наоборот: интенсивный переход трансформируется в слабый. Для симуляции формы линии ЭПР рассмотрено два механизма уширения: гауссово распределение частот резонансных переходов (в частности, из-за случайных деформаций кристаллического поля) с дисперсией δ^2 и лоренцево распределение локальных магнитных полей с шириной на половине высоты 2σ . Теоретическая форма линии, зависящая от магнитного поля B на частоте ν представлялась выражением

$$f_\nu(B) \sim \sum_{B_k} \sum_{i,j} |\langle j | J_x | i \rangle|^2 (n_i - n_j) \nu_{ji}(B_k) \frac{\exp(-(\nu_{ji}(B_k) - \nu)^2 / 2\delta^2)}{(B - B_k)^2 + \sigma^2}. \quad (5.2)$$

Здесь первое суммирование производится по магнитным полям B_k варьируемым с шагом 0.1 мТ, вторая сумма взята по всем переходам с частотами $\nu_{ji}(B_k)$ между нижними 24 электронно-ядерными подуровнями иона No^{3+} в поле B_k , n_i – населенность i -го подуровня. Величины $\delta=0.075$ ГГц и $\sigma=1.185$ мТ были найдены при подгонке. Ширина распределения магнитного поля согласуется с ожидаемым изменением локального магнитного поля из-за

сверхтонкого взаимодействия между примесными ионами гольмия и ядерными магнитными моментами соседних ионов F^- . На рис. 5.5 для сравнения представлены интегральные линии ЭПР в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) с частотным шагом 50 МГц и вычисленные по формуле (5.2) линии поглощения на тех же частотах. Получено хорошее согласие теории и эксперимента.

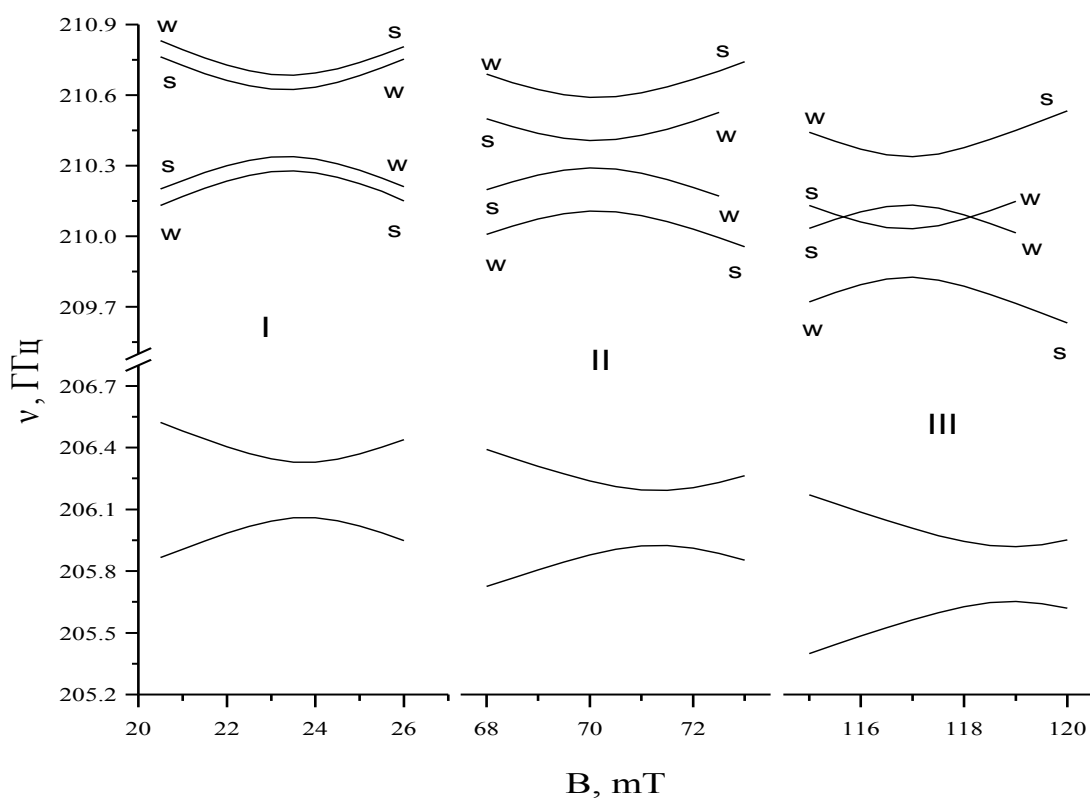


Рисунок 5.4 – Расчетные зависимости величины резонансных переходов от магнитного поля вблизи точек антипересечения $\Delta m=2$ (верхние 4 кривые) и $\Delta m=0$ (нижние две кривые).

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. Вычисленные энергетические щели

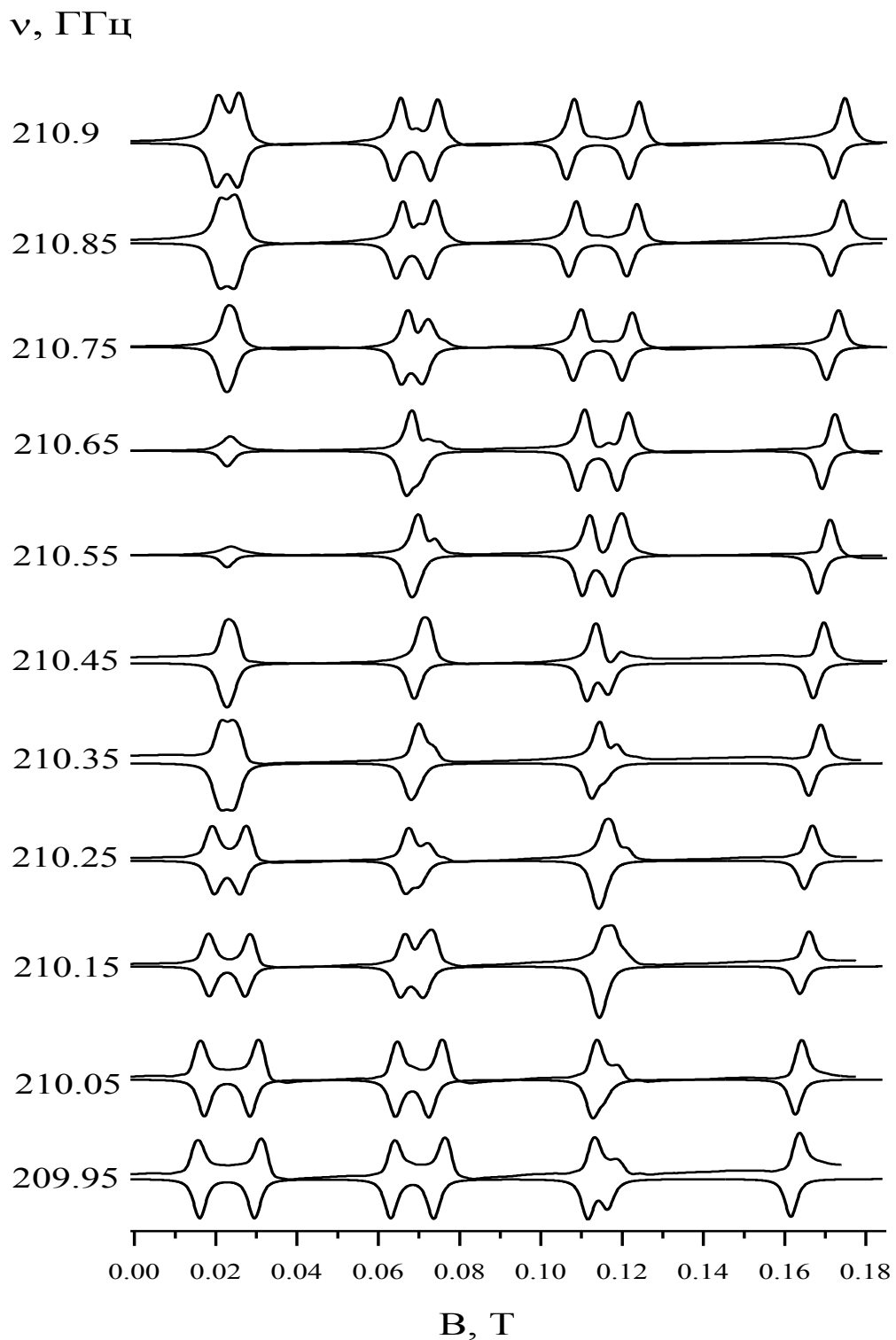


Рисунок 5.5 – Интегральные сигналы ЭПР в ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) (верхние кривые) и вычисленные линии поглощения в районе антипересечений $\Delta m=2$ ($B\parallel c$).

(300 и 203 МГц) на двух других антипересечениях являются достаточно большими. Как видно из рис. 5.5 сигналы в этих точках уширяются, но не исчезают. Такое поведение сигналов легко находит объяснение, если принять во внимание увеличение расщепления подуровней верхнего синглета с магнитным полем. На рис. 5.4 показано, что вместо одного широкого зазора между резонансными частотами в районе I, имеется три или два узких зазора в районе II и III, которые плохо разрешаются в измеренных спектрах. Необходимо отметить, что в образце с естественным содержанием изотопов лития ($\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%)) интенсивность не изменяется столь сильно в точках антипересечения из-за изотопической структуры.

5.3. Антипересечения, вызванные случайными деформациями в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$

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. 5.6).

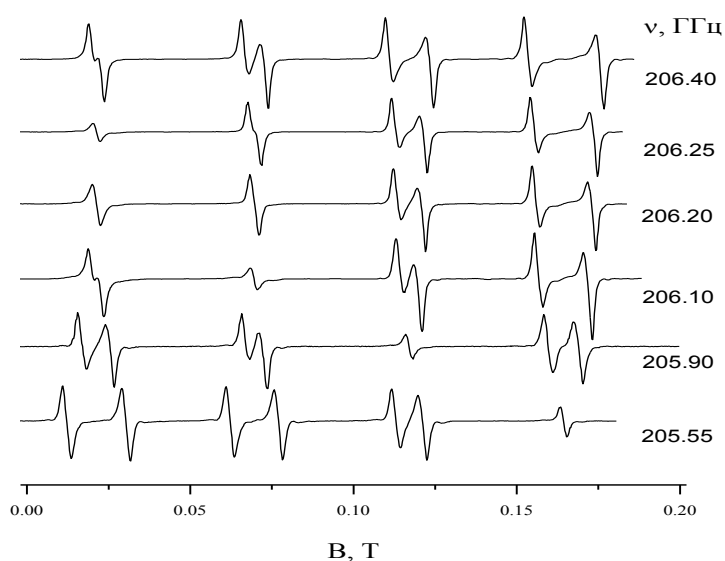


Рисунок 5.6 – Спектры ЭПР в кристалле $^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) в области антипересечения $\Delta m=0$. $B\parallel c$.

Механизм образования этих щелей совершенно иной, чем в случае $\Delta m=2$. Зазоры в области пересечения уровней $\Delta m=0$ индуцируются случайными деформациями кристаллического поля симметрии Γ_2 .

$$H_{cf}(\Gamma_2^1) = \alpha B_2^2 O_2^2 + \beta B_4^2 O_4^2 + \gamma(B_6^2 O_6^2 + B_6^6 O_6^6) \quad (5.3)$$

$$H_{cf}(\Gamma_2^2) = \alpha B_2^{-2} \Omega_2^2 + \beta B_4^{-2} \Omega_4^2 + \gamma(B_6^{-2} \Omega_6^2 + B_6^{-6} \Omega_6^6). \quad (5.4)$$

Предположим нормальное распределение вероятности для матричных элементов (5.3) и (5.4) $a_1 = \langle 1 | H_{cf}(\Gamma_2^1) | 2 \rangle$, $a_2 = \langle 1 | H_{cf}(\Gamma_2^2) | 2 \rangle$ в базисе волновых функций основного дублета $|1\rangle$ и $|2\rangle$:

$$dW(a_k) \sim \exp(-a_k^2/2\delta_{cf}^2) da_k \quad (k=1,2) \quad (5.5)$$

с одинаковой дисперсией δ_{cf} для простоты. В точках пересечения электронно-ядерных состояний $|1\rangle |I_z=m\rangle$, $|2\rangle |I_z=m\rangle$, где магнитное поле равно $B_m = -Am/g\mu_B$, расщепление между этими состояниями равно $2\Delta = 2(a_1^2 + a_2^2)^{1/2}$. Распределение расщеплений имеет вид $dW(\Delta) \sim \Delta \exp(-\Delta^2/2\delta_{cf}^2) d\Delta$, а плотность распределения имеет максимум, когда $\Delta = \delta_{cf}$. Таким образом, измеренные величины энергетических зазоров определяют дисперсию случайных деформаций кристаллического поля. В частности, если принять во внимание только квадрупольную компоненту случайных деформаций, то можно оценить среднеквадратичные величины $\langle (B_2^2)^2 \rangle^{1/2} \approx 1 \text{ см}^{-1}$, $\langle (B_2^{-2})^2 \rangle^{1/2} = 0$, или $\langle (B_2^{-2})^2 \rangle^{1/2} \approx 0.6 \text{ см}^{-1}$, $\langle (B_2^2)^2 \rangle^{1/2} = 0$. Более детальное сравнение интегрированных сигналов ЭПР с расчетными формами линий поглощения на частотах близких к антипересечениям $\Delta m=0$ (рис. 5.7) дает возможность определить эффективные параметры кристаллического поля $B_2^2 = \mp 0.4525$,

$B_2^{-2} = \pm 0.4752 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть использованы в описании дополнительных зазоров. Соответствующие расчетные частотно-полевые зависимости в области трех $\Delta m=0$ ($m=m' = -1/2, -3/2, -5/2$) антипересечений представлены на нижних кривых рис. 5.4. Необходимо отметить, что низкосимметричные компоненты кристаллического поля определенные выше практически не воздействуют на зазоры в области антипересечений $\Delta m=2$.

Ромбическое кристаллическое поле (уравнения (5.3) и (5.4)) разрешает магнитные дипольные переходы между зеемановскими подуровнями основного дублета при коллинеарной взаимной ориентации постоянного и переменных магнитных полей. Согласно работе [120] наиболее вероятная величина зазора 2Δ , 900 МГц, соответствующая пиковой интенсивности линий ЭПР в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$, который имеет ту же структуру, что и LiYF_4 , существенно превышает зазор найденный в нашей работе. Это может быть связано с гетеровалентным замещением Ca^{2+} на Ho^{3+} (в нашем случае замещение изовалентно), что приводит к увеличению низкосимметричных компонент кристаллического поля.

Наблюдение антипересечений в области $\Delta m=0$ и полученная информация о дисперсии и низкосимметричных параметрах кристаллического поля важна для интерпретации динамики низкотемпературной намагниченности кристаллов LiYF_4 с примесью гольмия. Полагая ту же дисперсию параметров компонент моноклинного кристаллического поля, можно оценить эффективный угол наклона локальной оси S_4 от кристаллографической c -оси (0.01 радиан).

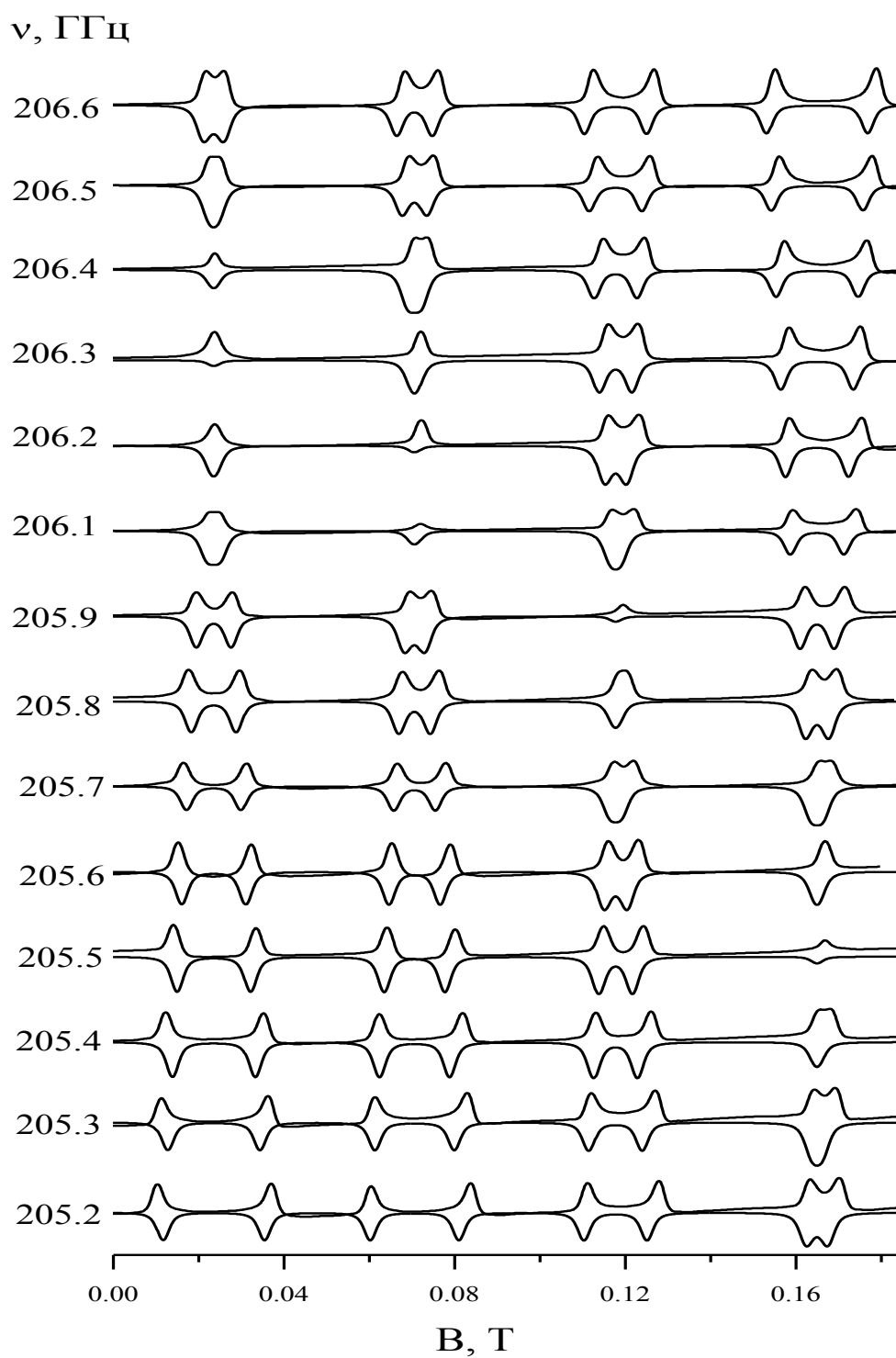


Рисунок 5.7 – Интегральные сигналы ЭПР в ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1%) (верхние кривые) и вычисленные линии поглощения в районе антипересечений $\Delta m=0$ ($B\parallel c$).

5.4. Антипересечения в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$

Как уже отмечалось кристалл шеелита (CaWO_4) изоструктурен кристаллу LiYF_4 . При внедрении в шеелит примеси гольмия система электронных уровней также схожа, хотя энергетические интервалы между штарковскими уровнями отличаются. При исследовании явления антипересечений электронно-ядерных подуровней важным является удаленность первого возбужденного синглета от основного дублета. В кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ этот интервал равен 9.16 см^{-1} (6.8 см^{-1} в $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$). 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 $\Delta m=0$. На рис. 5.8 и рис. 5.9 представлены спектры ЭПР в соответствующих частотных интервалах для кристалла с концентрацией гольмия $0.05 \text{ ат.}\%$. Линии ЭПР оказались асимметричны, что согласуется с результатами измерений спектров, соответствующих переходам между компонентами дублета [120]. Однако 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 (см. рис. 5.8), 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%). При приближении линий к точке антипересечений ($\Delta m=0$) интенсивности обоих сигналов уменьшаются. В частности, спектры ЭПР измеренные на частотах 275.2 ГГц и 274.2 ГГц демонстрируют увеличение и уменьшение соответственно интенсивности линий с увеличением магнитного поля.

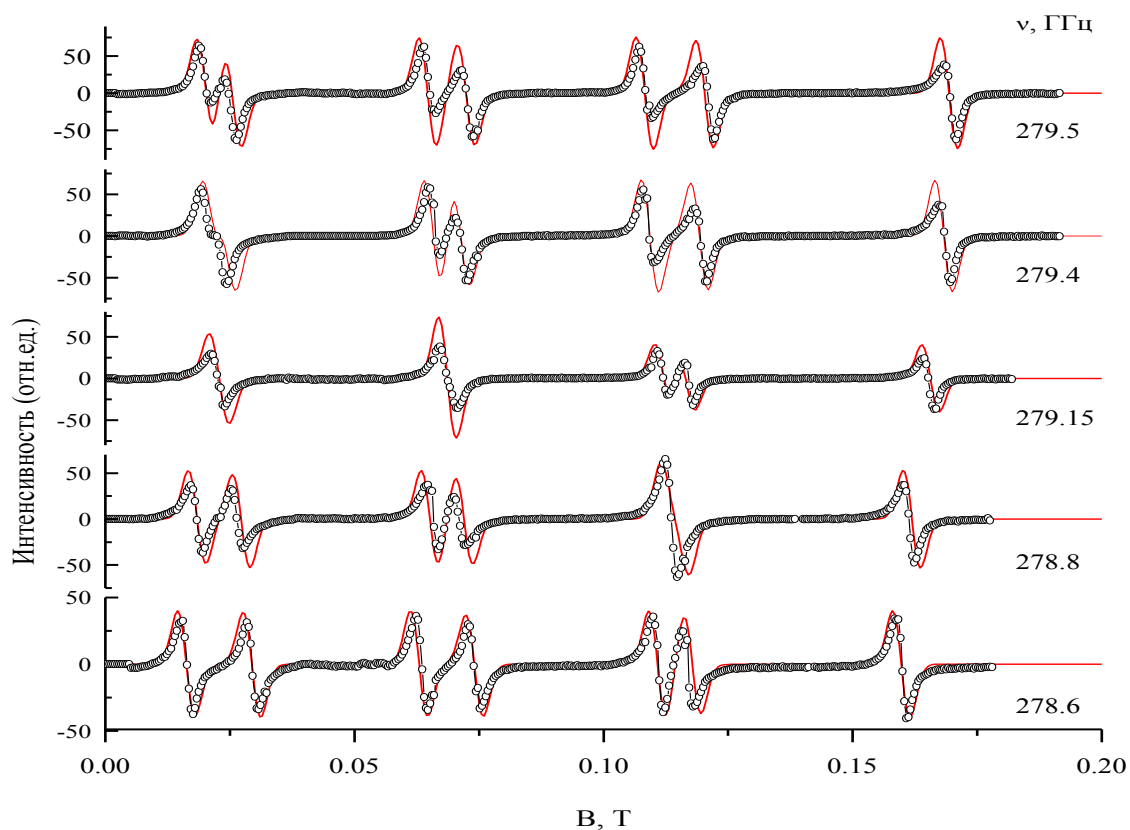


Рисунок 5.8 – Спектры ЭПР $\text{CaWO}_4:\text{Ho}$ (0.05%) в области антипересечений $\Delta m=2$. ($\mathbf{B}||c$).

Точки–эксперимент, линии–расчет.

В интервалах изменения частоты и магнитного поля, где электронно-ядерные уровни пересекаются без существенного взаимодействия (Δm равно нечетному числу), поведение спектров ЭПР подобно изменениям, наблюдавшимся при антипересечениях с $\Delta m=2$.

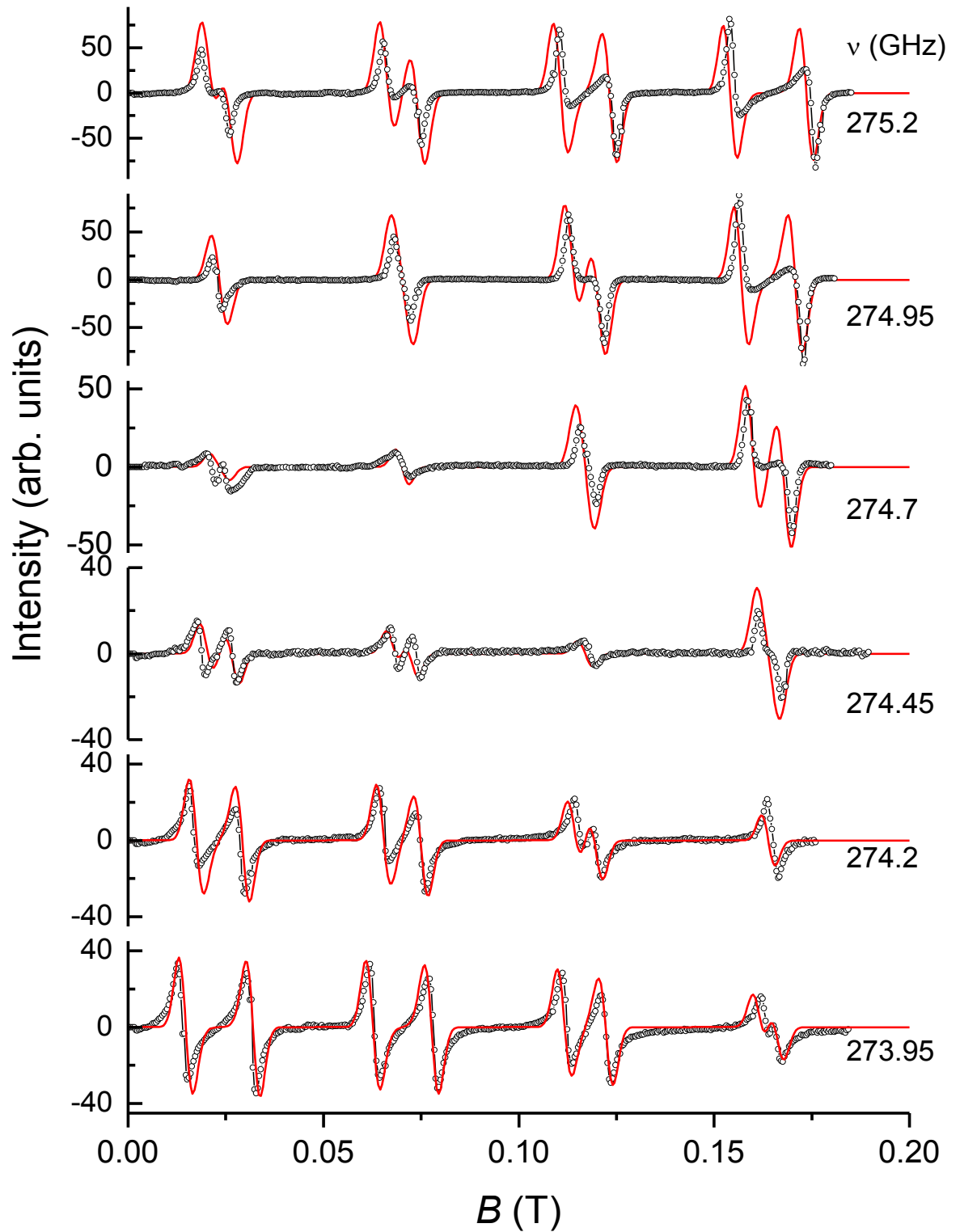


Рисунок 5.9 – Измеренные (точки) и вычисленные (сплошные линии) спектры ЭПР кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.05%) в области антипересечений сверхтонких подуровней основного дублета с $\Delta m=0$ ($\mathbf{B}\parallel c$).

Форма линий ЭПР, соответствующих резонансным переходам между сверхтонкими подуровнями основного дублета и первого возбужденного синглета в магнитном поле $B||c$, вычислялась как производная спектра поглощения в магнитном поле. Огибающая вычислялась с помощью выражения, сходного с формулой (5.2).

$$I(B) = \int dB' \left\langle \sum_{jk} \sum_{\alpha=x,y} |\langle \Gamma_{2k}^1 | M_{\alpha} | \Gamma_{34j}^1 \rangle|^2 (N_j - N_k) \frac{\exp[-(2h\nu - E_{kj}(B'))^2 / 2\delta^2]}{(B - B') - \Delta B^2} \right\rangle \quad (5.6)$$

Здесь учтены внутренние распределения резонансных частот и магнитных полей, $E_{kj} = E_k - E_j$, индексы $j=1-16$ и $k=1-8$ нумеруют сверхтонкие подуровни дублета и синглета с энергиями E_k и E_j и населенностями N_k и N_j соответственно. Символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по функции распределения случайных деформаций (гл. 3), а именно

$$\langle A \rangle_e = \frac{\gamma_d}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\rho d\rho}{(\rho^2 + \gamma_d^2)^{3/2}} \int_0^{2\pi} A(\rho, \varphi) d\varphi, \quad (5.7)$$

где $A(\rho, \varphi)$ рассчитывалось путем численной диагонализации гамильтониана (гл. 3) для фиксированных значений ρ и φ и магнитного поля варьируемого с шагом 5 Гс. Величины параметров δ и ΔB , которые определяют ширину компонент сверхтонкой структуры, и γ_d (ширина функции распределения случайных деформаций), определялись из сравнения измеренных и расчетных спектров.

Рассчитанный энергетический зазор 0.232 ГГц между сверхтонкими подуровнями основного дублета с ядерными проекциями $m=-3/2$ и $m'=1/2$ примерно 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 cm^{-1}) и LiYF_4 (6.8 cm^{-1}). Этот интервал стоит в

знаменателе формулы (5.1), которая определяет величину зазора для случая антипересечений в области $\Delta m=2$. 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 $\Delta m=2$. Огибающие линий ЭПР, вычисленные с помощью параметров $\delta = 0.075$ ГГц, $\Delta B=8.5$ Гс и $\gamma_d = 0$ хорошо воспроизводят измеренные сигналы в области антипересечений $\Delta m=2$. Здесь величина δ имеет то же значение, как и для $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. Ширина распределения магнитного поля ΔB меньше, чем в LiYF_4 , где в локальные магнитные поля вносит вклад магнитные моменты ядер фтора. Рассчитанные формы линий ЭПР практически не изменяются, если ширина функции распределения деформаций не превышает 10^{-4} . Некоторые отличия в поведении интенсивностей линий ЭПР в области антипересечений $\Delta m=2$ в полях $B_{-3/2,2}$ и $B_{-5/2,2}$, $B_{-7/2,2}$ (рис. 5.8) вызваны неразрешенной структурой сигналов соответствующих переходам с различной интенсивностью между подуровнем основного дублета и восьми сверхтонкими подуровнями синглета с малым но конечным сверхтонким расщеплением 0.04 см^{-1} (см. рис. 5.4).

После фиксирования параметров δ и ΔB мы нашли ширину функции распределения случайных деформаций $\gamma_d = 6 \cdot 10^{-5}$ в $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.05%) путем подгонки измеренных спектров ЭПР в области антипересечения $\Delta m=0$ к расчетной огибающей по формуле (5.6). Как можно было ожидать, в случае гетеровалентного замещения случайные деформации сильнее, чем для изовалентного даже в образце с меньшей концентрацией примесных ионов. В частности, $\gamma_d = 4.2 \cdot 10^{-5}$ в изоструктурном кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1 ат.%) [122].

В соответствии с функцией распределения (3.24) наиболее вероятная абсолютная величина деформаций симметрии Γ_2 это $\rho_M = \gamma_d / \sqrt{2}$. Мы определяем наиболее вероятное расщепление сверхтонких подуровней в области антипересечения $\Delta m=0$ как усредненную по углу удвоенную абсолютную величину матричного элемента электрон-деформационного взаимодействия.

$$\Delta E(\Gamma_{34}) = \frac{\gamma_d}{\pi\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} |\langle + | V_1 \cos \varphi + V_2 \sin \varphi | - \rangle| d\varphi, \quad (5.8)$$

где $|\pm\rangle$ - электронные волновые функции подуровней дублета в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel c$. Используя параметры электрон-деформационного взаимодействия из работы [118] из уравнения (5.8) получаем $\Delta E_M(\Gamma_{34}) = 186 \gamma_d \text{ см}^{-1}$. В образце $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.05 ат.%) с шириной функции распределения представленной выше, соответствующая щель 0.36 ГГц в магнитном поле $B_{m,\Delta m=0}$ сравнима с шириной линии и существенно меньше расщепления 0.9 ГГц, которое было использовано в работе [120] для описания спектров ЭПР в образце $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1 %). Тем не менее, как видно из рис. 5.9, интенсивности линий ЭПР в $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.05 ат.%) существенно уменьшаются в области антипересечений $\Delta m=0$.

Необходимо отметить, что форма линий ЭПР в области антипересечений в изоструктурном LiYF_4 анализировалась в предположении фиксированных величин расщепления основного дублета. В рамках такого упрощенного подхода оставались необъясненными некоторые специфические особенности спектров (в частности, сильная асимметрия линий ЭПР). Использование специфической функции распределения случайных деформаций позволило получить лучшее согласие теории с экспериментом.

5.5. Выводы по главе 5

1. Впервые в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ измерены величины энергетических зазоров в области антипересечения электронно-ядерных подуровней основного дублета вызванных вторым порядком сверхтонкого взаимодействия.
2. В кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ обнаружены и измерены энергетические щели, обязанные своим возникновением случайным деформациям кристаллического поля. На основе модели, предполагающей нормальное

распределение деформаций, оценены величины низкосимметричных компонент кристаллического поля.

3. По результатам измерений в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ сделан вывод, что энергетические щели антипересечений вызванных сверхтонким взаимодействием малы по сравнению с ширинами линий. На основе теоретического моделирования формы линий ЭПР определены величины энергетических зазоров.
4. Для кристалла шеелита антипересечения, вызванные случайными деформациями смоделированы на основе функции распределения, учитывающей симметрию кристалла. Симуляция спектров ЭПР в области антипересечений вызванных случайными деформациями позволила получить параметры распределения и величины низкосимметричных компонент кристаллического поля.

Заключение

1. В высокочастотном ЭПР спектрометре, созданном при участии автора, и имеющего частотный диапазон 65-535 ГГц проведена модернизация позволившая проводить измерения спектров ЭПР в диапазоне частот 37-850 ГГц. Разработана конструкция для наблюдения спектров ЭПР при оптическом возбуждении и подтверждена ее работоспособность.
2. Методом высокочастотной ЭПР-спектроскопии исследованы полупроводниковые кристаллы с примесью переходных ионов. В кристаллах $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$, $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$, $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ впервые обнаружены и исследованы центры двухвалентного хрома тетрагональной и ромбической симметрии. 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 . Сделано предположение, что отсутствие лазерного эффекта на тройных соединениях связано с дополнительными центрами некрамерсовых ионов.
3. В диэлектрических кристаллах с примесью хрома идентифицированы и исследованы разные валентные состояния.
 - 3.1. Установлено, что в кристалле литий-скандиевого германата, ион Cr^{3+} входит в октаэдрическую позицию с симметрией C_s , а ион Cr^{4+} в позицию кислородного тетраэдра. Получен набор спектральных параметров. Сделан сравнительный анализ германата и его структурного аналога – форстерита.
 - 3.2. В кристалле синтетического форстерита измеренные спектры иона Cr^{4+} подтвердили известные данные независимым методом.
 - 3.3. Для примесных ионов Cr^{2+} в кристаллах CaF_2 и CdF_2 уточнены и исправлены имеющиеся в литературе результаты.

4. В кристаллах синтетического и природного форстерита определена энергетическая структура нижних спиновых уровней иона Fe^{2+} в октаэдрических позициях M1 и M2. Определены параметры эффективного спинового гамильтониана. Измерено катионное упорядочение ионов Fe^{2+} в позициях M1 и M2.
5. Исследован ряд кристаллов с ванфлековским парамагнетизмом представляющих интерес для практических приложений.
 - 5.1. В кристалле $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}^{3+}$ идентифицирован центр изолированного иона тербия в искаженном октаэдре, определены параметры спин-гамильтониана и параметры кристаллического поля. Обнаружены линии от парных центров.
 - 5.2. В кристалле $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ измерен энергетический интервал между основным и первым возбужденным синглетом иона тулия, измерено направление главных магнитных осей, определены параметры эффективного спин-гамильтониана.
 - 5.3. В кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ определен энергетический интервал от основного синглета до возбужденного дублета и измерен его g-фактор. Высокочастотные спектры ЭПР использованы при объяснении особенностей известных оптических спектров. Расчет параметров кристаллического поля позволил получить согласие теоретических и экспериментальных данных.
6. В кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$, $\text{LiYF}_4:\text{Dy}^{3+}$, $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$, $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ уточнены энергетические интервалы между нижними штарковскими уровнями примесных парамагнитных центров, тетрагональной симметрии, а в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ впервые обнаружены четыре низкосимметричных центра иона Ho^{3+} . Обнаружены парные центры гольмия в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 . На основе расчета кристаллического поля получен набор параметров, позволивший теоретически объяснить совокупность экспериментальных результатов.

7. В кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$, $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в спектрах высокочастотного ЭПР обнаружена структура линий, обязанная изотопическому беспорядку в литиевой подрешетке.
8. В кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Nd}^{3+}$ измерен энергетический интервал между основным и возбужденным дублетом в парном центре симметричного димера. Сделана оценка константы изотропного ферромагнитного обмена симметричного димера.
9. В кристаллах твердых растворов со структурой флюорита получены сигналы ЭПР от иона Tm^{3+} в гексамерном кластере. Измерены спектральные параметры. Показано, что ближайшим окружением иона тулия является квадратная антипризма.
10. В кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ измерены величины энергетических щелей в области антипересечений электронно-ядерных подуровней основного дублета. Для антипересечений вызванных сверхтонким взаимодействием и случайным деформациями сделаны теоретические расчеты, позволившие смоделировать наблюдаемые спектры.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков, которые оказывали помощь при выполнении работы. В.Ф. Тарасову за сотрудничество при создании спектрометра и обсуждении результатов по синтетическому форстериту и кристаллам флюоритов, М.М. Зарипову и В.А. Уланову за сотрудничество и рост кристаллов при исследовании флюоритов, И.И. Фазлижанову за проведение измерений на ЭПР спектрометре Varian. В.А. Шустову за проведение рентгенографических работ. Особая благодарность Б.З. Малкину (КФУ) за постановку задач, связанных с антипересечением, и проведение большинства теоретических расчетов кристаллов с РЗ примесями, а также

другим сотрудникам КФУ – А.А. Галееву за проведение измерений на ЭПР спектрометрах X- и Q-диапазонов, С.Л. Кораблевой за предоставление образцов, Н.М. Хасановой за расчеты спектров ЭПР в литий-скандиевом германате. С.А. Климину, М.Н. Поповой и Е.П. Чукалиной (Институт спектроскопии РАН) за проведение измерений в оптическом диапазоне, А.Е. Никифорову (УрФУ) за постановку задачи связанной с гексамерными кластерами и проведение (совместно с сотрудниками) теоретических расчетов, В.И. Соколову (ИФМ УроРАН), А.Г. Охримчуку (ИОФ РАН), В.В. Бадикову (Кубанский госуниверситет) за предоставление образцов.

Список сокращений

- A - константа магнитного сверхтонкого взаимодействия.
- B - внешнее магнитное поле.
- B_1 - микроволновое магнитное поле.
- B_p^q - параметры гамильтониана кристаллического поля.
- D, E - параметры эффективного спинового гамильтониана второго порядка.
- I - квантовое число спина ядра.
- \mathbf{I} - оператор ядерного спина.
- J - квантовое число полного углового момента электронной оболочки.
- \mathbf{J} - оператор полного углового момента электронной оболочки.
- S - спин парамагнитного центра.
- T - абсолютная температура.
- T_1 - время продольной парамагнитной релаксации.
- T_2 - время поперечной парамагнитной релаксации.
- АЦП - аналого-цифровой преобразователь.
- ИК – инфракрасный.
- ЛОВ – лампа обратной волны.
- РЗ – редкоземельный
- РНП – расщепление в нулевом поле.
- СТВ – сверхтонкое взаимодействие
- СТС – сверхтонкая структура
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

Список литературы

1. Широкополосный СММ радиоспектрометр для изучения поглощения твердых тел при температуре жидкого гелия / Е.А. Виноградов, Н.А. Ирисова, Т.С. Мандельштам, Т.Ф. Шмаонов // ПТЭ. – 1967. – № 5. – С. 192-194.
2. Резонансное поглощение иона V^{3+} в корунде на длине волны 1.21 мм / Е.А. Виноградов, Н.А. Ирисова, Т.С. Мандельштам, и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1966. – Т.4, № 9. – С. 373-376.
3. Исследование ЭПР иона Dy^{2+} в CaF_2 при $T= 4.2$ К в диапазоне волн 1.7-2.35 мм / Е.А. Виноградов, Г.А.Зверева, Н.А. Ирисова и др. // ФТТ.– 1969. – Т. 11, № 2. – С. 335-338.
4. Тарасов, В.Ф. Субмиллиметровая ЭПР спектроскопия примесных парамагнитных ионов в диэлектрических кристаллах: дис...доктора физико-математических наук : 01.04.11 / Тарасов В.Ф. – Казань, 2002. – 286 с.
5. Серия широкодиапазонных генераторов малой мощности миллиметрового и субмиллиметрового диапазона волн / М.Б. Голант, Р.Л. Виленская, Е.А. Зюзина и др. // ПТЭ. – 1965. – № 4. – С. 136-139.
6. O'Shea, D.C. Elements of modern optical design / D.C. O'Shea. – N.Y.: Wiley-Interscience Publication, 1985. – 402 p.
7. Антипин, А.А. Парамагнитный резонанс и спин-решеточная релаксация ионов Tb^{3+} в монокристаллах SrF_2 . / А.А. Антипин, Л.Д. Ливанова, Л.Я. Шекун // ФТТ. – Т. 10, № 5. – С. 1286-1291.
8. Измерения на миллиметровых и субмиллиметровых волнах: Методы и техника / Р.А. Валитов, С.Ф. Дюбко, Б.И. Макаренко и др.; Под ред. Р.А. Валитова, Б.И. Макаренко. – М.: Радио и связь, 1984.–296 с., ил.

9. Висмутовые лазеры и усилители, работающие в области 1.3 мкм / Е.М. Дианов, С.В. Фирстов, В.Ф. Хопин и др. // Квантовая электроника. – 2008.–Т. 38, № 7. – С. 615-617.
10. Goovaerts, E. Electron-spin-resonance and optical study of the $\text{Bi}^0(6p^3)$ center in KCl / E. Goovaerts, S.V. Nistor, D. Schoemaker // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 42. – P. 3810-3817.
11. Ahmad, I. High-frequency electron paramagnetic resonance of the hole-trapped antisite bismuth center in photorefractive bismuth sillenite crystals / I. Ahmad, V. Marinova, E. Goovaerts // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 033107 (4 pages).
12. Георгобиани, А.Н. Широкозонные полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$: оптические и фотоэлектрические свойства и перспективы применения / А.Н. Георгобиани, С.И. Радущан, И.М. Тигиняну // ФТП. – 1985. – Т. 19, № 2. – С. 193-212.
13. Kim Y.-S. Optical absorption of Co^{2+} ions with S_4 symmetry in $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$ / Y.-S. Kim, C.-D. Kim, W.-T. Kim // J. Korean Phys. Soc. – 2002. – Vol. 40. – P. 952-955.
14. Cr^{2+} -doped zinc chalcogenides as efficient widely tunable mid-infrared lasers / R.H. Page, K.I. Shaffers, L.D. Deloach et al. // IEEE J. Quantum Electron. – 1997. – Vol. 33. – P. 609-619.
15. Vallin, J.T. EPR of Cr^{2+} in II-VI lattices / J.T.Vallin, G.D.Watkins // Phys. Rev. B. – 1974. – Vol. 9. – P. 2051-2072.
16. Krebs, J.J. EPR of Cr^{2+} ($3d^4$) in gallium arsenide: Jahn-Teller distortion and photoinduced charge conversion / J.J. Krebs, G.H. Stauss // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol. 16. – P. 971-972.
17. Electron paramagnetic resonance of Cr^{2+} and Cr^{4+} ions in CdGeAs_2 crystals / N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton et al. // J. Appl. Phys. – 2003. –Vol. 94. – P. 7567-7570.

18. Experimental and theoretical X-ray K-spectra of sulfur of zincblende-based compounds AgGaS_2 – CdGa_2S_4 – InPS_4 / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.A. Dubeiko et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – Vol. 63. – P.227-231
19. Kuang, X.-Y. EPR theoretical investigation of substitution site and local lattice structure of tetragonal Cr^{2+} in cadmium thiogallate / X.-Y. Kuang, X.-M. Tan, K.-W. Zhou // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 432. – P. 218-221.
20. Electron-paramagnetic-resonance and fluorescence-line-narrowing measurements of the lasing center in Cr-doped forsterite / K.R. Hoffman, J. Casas-Gonzalez, S.M. Jacobsen, W.M. Yen // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 44. – P. 12589-12592.
21. Bravo, D. The EPR technique as a tool for the understanding of laser systems. The case of Cr^{3+} and Cr^{4+} ions in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / D. Bravo, F.J. Lopez // *Opt. Mat.* – 1999. – Vol. 13. – P.141-145.
22. Hoskins, R.H. Observation of Cr^{4+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / R.H. Hoskins, B.H. Soffer // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 133. – P. A490-A493.
23. High-frequency EPR-spectroscopy of $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Fe}$ crystal / G.S. Shakurov, V.G. Thomas, D.A. Fursenko, E.S. Zhukova, B.P. Gorshunov // *Resonances in Condensed Matter: Abstracts of International Conference, Kazan, Russia, June 21-25 2011.* – Kazan: University press, 2011. – P. 83
24. Brandt, G. ESR and analysis of the ternary semiconductors CuAlS_2 CuInS_2 and AgGaS_2 / G. Brandt, A. Rauber, J. Schneider // *Sol. St. Com.* – 1973. –Vol. 12. – P. 481-483.
25. von Bardeleben, H.J. EPR characterization of optical-quality AgGaS_2 grown from the melt / H.J. von Bardeleben, A. Goltzene, C.Schwab // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – Vol. 32. – P. 741-744.
26. EPR study of a Cr^+ center in a tetrahedral compound with "built-in" uniaxial distortion: AgGaS_2 / H.J. von Bardeleben, C. Schwab, R.S. Feigelson, R.K. Route // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* – 1984. – Vol. 17. – P. 4201-4206.

27. von Bardeleben, H.J. Electron paramagnetic resonance study of Co^{2+} in AgGaS_2 / H.J. von Bardeleben, C. Schwab, R.S. Feigelson // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1982. – Vol. 15. – P. 5269-5273.
28. Electron paramagnetic resonance of Ni^+ impurities in AgGaSe_2 / L.E. Halliburton, N.C. Giles, P.G. Schunemann, T.M. Pollak // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 556-558.
29. Tan, X-M Theoretical investigations of substitution site and local structure distortion for tetragonal Cr^{2+} ion in $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}^{2+}$ compound / Xiao-Ming Tan, Kang-Wei Zhou // Material Science and Engineering B. – 2014. – Vol. 138. – P. 34-38.
30. Electron paramagnetic resonance of Cr^{2+} in 4- and 8-coordinated crystals / M. de Wit, A.R. Reinberg, W.C. Holton, T.L. Eastle // Bull. Am. Phys. Soc. – 1965. – Vol. 10. – P. 329.
31. High-magnetic-field EPR of Cr-based diluted magnetic semiconductors / M.E.J. Boonman, W. Mac, A. Twardowski et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 5358-5368.
32. Heavy Cr doping of ZnSe by molecular beam epitaxy / B.L. Vanmil, A.J. Ptak, L. Bai et al. // J. Electron. Mater. – 2002. – Vol. 31. – P. 770-775.
33. Зарипов, М.М. Ян-Теллеровские ионы хрома в кристаллах SrF_2 : изучение методом ЭПР в диапазоне 9.3-300 ГГц / М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов и др. // ФТТ. – 1995. – Т. 37, № 3. – С. 806-813.
34. Парамагнитные комплексы двухвалентного хрома в кристаллах BaF_2 : изучение методом ЭПР в диапазоне 9.3-300 ГГц / М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров // ФТТ. – 1996. – Т. 38, № 2. – С. 452-459.
35. Baker, J.M. Paramagnetic resonance of impurities in CaF_2 / J. M. Baker, W. Hayes, D. A. Jones // Proc. Phys. Soc. – 1959. – V. 73. – P. 942-945.

36. Chromium-doped CdF_2 crystals by ESR spectroscopy / R. Jablonski, M. Domanska, B. Krukowska-Fulde, T. Niemyski, // *Mat. Res. Bull.* – 1973. – Vol. 8. – P. 749-756.
37. Oliete, P.B. Continuous-wave and pulsed EPR studies of Cr^{2+} defects in CaF_2 / P.B. Oliete, V.M. Orera, P.J. Alonso // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol.53. – P. 3047.
38. Growth and characteristics of $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Ti}$ crystal / Li Shenjun, Liu Lin, Wang Zulun et al. // *Journal of Crystal Growth.* – 1994. – Vol. 139. – P. 327-331.
39. Rager, H. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite, Mg_2SiO_4 / H. Rager // *Phys. Chem. Minerals.* – 1977. – Vol. 1. – P. 371-378.
40. Michoulier, J. Resonance paramagnetique electronique de l'ion Mn^{2+} dans un monocristal de forsterite / J. Michoulier, J.M. Gaite, B. Maffeo // *C. R. Acad. Sc. Paris.* – 1969. – Vol. 269. – P. 535-538.
41. Chatelain, A. Electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} in forsterite (Mg_2SiO_4) / A.Chatelain, R.A. Weeks // *J. Chem. Phys.* – 1973. – Vol. 58. – P. 3722-3726.
42. Gaite, J.M. Environment of Fe^{3+} at the M2 and Si sites of forsterite obtained from EPR / J.M. Gaite, S.S. Hafner // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80. – P. 2747-2751.
43. Gaite, G.M. Electron paramagnetic resonance study of Fe^{3+} at M1 position in forsterite / G.M. Gaite, H. Rager // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – Vol. 9. – P. 10033-10039.
44. Rager, H. Electron paramagnetic resonance and polarized optical absorption spectra of Ni^{2+} in synthetic forsterite / H. Rager, S. Hosoya, G. Weiser // *Phys. Chem. Minerals.* – 1988. – Vol. 15. – P. 383-389.
45. Тарасов, В.Ф. ЭПР спектроскопия некрамеровских ионов группы железа в синтетическом форстерите в дальнем инфракрасном диапазоне / В.Ф. Тарасов, Г.С.Шакуров // *Оптика и спектроскопия.* – 1996. – Т. 81, № 6. – С. 962-965.

46. Shakurov, G.S. High-frequency tunable EPR spectroscopy of Cr^{3+} in synthetic forsterite / G.S. Shakurov, V.F. Tarasov // *Appl. Magn. Reson.* – 2001. – Vol. 21. – P. 597-605.
47. Whitmore, M.H. Electron paramagnetic resonance spectroscopy of tetrahedral Cr^{4+} in chromium-doped forsterite and akermanite / M.H. Whitmore, A. Sacra, D.J. Singel // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98. – P. 3656-3664.
48. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
49. Плеохроизм и поляризованная люминесценция кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ / Б.И. Денкер, В.В. Воронов, Л.И. Ивлева и др. // *ДАН.* – 1990. – Т. 310, № 1. – С. 75-78.
50. Langford, J.I. Powder pattern program / J.I. Langford // *J. Appl. Cryst.* – 1971. – Vol. 4. – P. 259-260.
51. Langford, J.I. The accuracy of cell dimensions determined by Cohen's method of least squares and the systematic indexing of powder data / J.I. Langford // *J. Appl. Cryst.* – 1973. – Vol. 6. – P. 190-196.
52. Lutterotti, L. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction / L. Lutterotti // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. B.* – 2010. – Vol. 268. – P. 334-340
53. Tarantino, S.C. Strain and local heterogeneity in the forsterite-fayalite solid solution / S.C. Tarantino, M.A. Carpenter, M.C. Domeneghetti // *Phys. Chem. Minerals.* – 2003. – Vol. 30. – P. 495-502.
54. Santoro, R.P. Magnetic properties of Mn_2SiO_4 and Fe_2SiO_4 / R.P. Santoro, R.E. Newnham, S. Nomura // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – Vol. 27. – P. 665-666.
55. Doerfler, R. Unified interpretation of Mossbauer and other experiments on the ferrous ions in $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ with a ligand field model / R. Doerfler // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1987. – Vol. 20. – P. 2533-2542.

56. Rudowicz, C.Z. Microscopic spin Hamiltonian study of Fe^{2+} ion in Iron(II) Ammonium Sulphate Hexahydrates $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / C.Z. Rudowicz, Sun J. P.Y. // Research Report: City Polytechnic of Hong Kong. – 1992. – Article number AP-92-13. – P. 1-31.
57. Laser action in chromium-doped forsterite / V. Petricevic, S. K. Gayen, R. R. Alfano et al. // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 52. – P. 1040-1042.
58. Shakurov, G.S. High-frequency tunable EPR spectroscopy of Cr^{3+} in synthetic forsterite / G.S. Shakurov, V.F. Tarasov // Appl. Magn. Reson. – 2001. – Vol. 21. – P. 597.
59. БЫКОВ, А.Б. Выращивание монокристаллов $\text{LiScGeO}_4\text{-Cr}^{3+}$ методом кристаллизации из раствора в расплаве / А.Б. Быков, Г.В. Канунников, А.Л. Братусь // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 270-273.
60. Near-infrared laser operation of Cr^{3+} centers in chromium-doped LiInGeO_4 and LiScGeO_4 crystals / M. Sharonov, V. Petricevic, A. Bykov, R. R. Alfano // Opt. Lett. – 2005. – Vol. 30. – P. 851-853.
61. Comparative electronic paramagnetic resonance study of Fe^{3+} and Gd^{3+} ions in monoclinic zirconia / G. Bacquet, J. Dugas, C. Escribe et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1974. – Vol. 7. – P. 1551-1563.
62. Forbes, C.E. Analysis of the spin-Hamiltonian parameters for Cr^{3+} in mirror and inversion symmetry sites of alexandrite ($\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BeO}_4$). Determination of the relative site occupancy by EPR / C.E. Forbes // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79. – P. 2590-2599.
63. Electron paramagnetic resonance and ENDOR studies of Cr^{3+} – Al^{3+} pairs in forsterite / L.V. Bershov, J.-M. Gaite, S.S. Hafner, H. Rager // Phys. Chem. Minerals. – 1983. – Vol. 9. – P. 95-101.
64. Shakurov, G.S. Submillimeter EPR of non-Kramers impurity centers in synthetic forsterite / G.S. Shakurov, V.F. Tarasov // Proceedings of SPIE. – 1997. – Vol. 3176. – P. 25-29.

65. Тарасов, В.Ф. Особенности широкополосной ЭПР спектроскопии синглетных магнитных состояний в малых магнитных полях / В.Ф. Тарасов // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. 68, № 5. – С. 370-375.
66. Salikhov, K.M. Peculiar manifestation of the dipole-dipole interaction between non-Kramers paramagnetic centers as studied by tunable high-frequency EPR spectroscopy / K.M. Salikhov, V.F. Tarasov // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2005. – Vol. 43. – P. S221-S228.
67. Спектроскопическое исследование активированных эрбием кристаллов двойного хлорида калия-свинца $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$. I. Оптические спектры и релаксация возбужденных состояний ионов эрбия в кристаллах двойного хлорида калия-свинца / А.М. Ткачук, С.Э. Иванова, Л.И. Исаенко и др. // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 95, № 5. – С. 772-791.
68. Visible luminescence in $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ crystal / R. Balda, M. Voda, M. Al-Saleh, J. Fernandez // Journal of Luminescence. – 2002. – Vol. 97. – P. 190-197.
69. Dynamics of the infrared-to-visible upconversion in an Er^{3+} -doped KPb_2Cl_5 crystal / A.J. Garcia-Aveda, R. Balda, J. Fernandez et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 75. – P. 165116 (1-11).
70. Nemova, G. Laser cooling of solids / G. Nemova, R. Kashyap // Rep. Prog. Phys. – 2010. – Vol. 73. – P. 086501 (20 pages).
71. Вировец, А.В. Изучение кристаллической структуры KPb_2Cl_5 / А.В.Вировец, Д.Ю. Наумов, А.А. Меркулов и др. // Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: труды V междунар. конф., 10-14 сент. 2001. – Александров: ВНИИСИМС, 2001.– С. 83-86.
72. Локализация ионов гадолиния в кристаллах RbPb_2Cl_5 / В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Н. Ивачев и др. // ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 1175-1178.
73. McCausland, M.A.H. Nuclear magnetic resonance in rare earth metals / M.A.H. McCausland, I.S. Mackenzie // Adv. Phys. – 1979. – Vol. 28. – P. 305-456.
74. Спектроскопическое исследование активированных неодимом кристаллов двойного хлорида калия-свинца $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Nd}^{3+}$ / А.М. Ткачук, С.Э.

- Иванова, Л.И. Исаенко и др. // Оптика и спектроскопия. –2002. – Т. 92, № 1.– С. 89-101.
75. Malkin, B.Z. Crystal field and electron-phonon interaction in rare-earth ionic paramagnets / B.Z. Malkin // Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. – Amsterdam.: Elsevier, 1987. – P. 13-49.
76. Spectroscopic Characterization of Er-doped KPb_2Cl_5 laser crystals / N.W. Jenkins, S.R. Bowman, S. O'Connor, et al. // Opt. Mater. – 2003. –Vol. 22. – P. 311-320.
77. Жеглов, Е.П. Изучение методом ЭПР обменно-связанных пар Co^{2+} в изоморфном ряду монокристаллов двойных сульфатов / Е.П. Жеглов, М.М. Зарипов, Ю.М. Рыжманов // ФТТ. – 1992. – Т. 34, № 8. – С. 2487-2492.
78. Okhrimchuk, A.G. Population dynamics of the $^7\text{F}_5$ level of Tb^{3+} ions doped in the KPb_2Cl_5 crystal / A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, E.M. Dianov, N.V. Lichkova, V.N. Zagorodnev, E. Sorokin, I. Sorokina // International Quantum Electronic Conference: Technical Digest, 22-27 June 2002. – Moscow State University, 2002. – P. 113.
79. Yan, R.X. Down/Up conversion in Ln^{3+} doped YF_3 nanocrystals / R.X. Yan, Y.D. Li // Advanced Functional Materials. – 2005. – Vol. 15. – P. 763-770.
80. Study of the temperature dependence of the structure KY_3F_{10} / K. Fries, H. Kruger, V. Kahlenberg et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 2677-2687.
81. Diode-pumped $\text{Pr}^{3+}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ red laser / P. Camy, L.L. Doulan, R. Moncorge et al. // Opt. Lett. – 2007. – Vol. 32. – P. 1462-1464.
82. Dong, Y. All-solid-state blue laser pumped $\text{Pr}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ – BBO ultraviolet laser at 305 nm / Y. Dong, S.T.Li, X.H. Zhang // Laser Phys. Lett. – 2012. – Vol. 9. – P. 116-119.

83. Investigation of Pr-doped fluoride crystals as possible white-light emitters / A. Toncelli, L. Bonelli, R. Faoro et al. // *Opt. Mater.* – 2009. – Vol. 31. – P. 1205-1209.
84. Design and achieving mechanism of upconversion white emission based $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ tri-doped KY_3F_{10} nanocrystals / T. Pang, W. Cao, M. Xing et al. // *Opt. Mater.* – 2011. – Vol. 33. – P. 485-489.
85. Ytterbium sensitization in $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for silicon solar cell efficiency enhancement / D. Serrano, A. Braud, J.-L. Doulan et al. // *Opt. Mater.* – 2011. – Vol. 33. – P. 1028-1031.
86. Hehlen, M.P. Crystal-field effects in fluoride crystals for optical refrigeration / M.P. Hehlen // *Proc. SPIE.* – 2010. – Vol. 7614. – P. 761404 (12 pages).
87. Investigations of the EPR parameters for Sm^{3+} ions in KY_3F_{10} and LiYF_4 crystals. / D. Hui-Ning, Z. Wen-Chen, W. Shao-Yi, T. Sheng // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biol. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 60. – P. 489-492.
88. Спин-решеточная релаксация редкоземельных ионов в монокристаллах KY_3F_{10} / В.А. Иваньшин, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, Ш.И. Ягудин // *ФТТ.* – 1986. – Т. 28, № 8. – С. 2580-2582.
89. Transferred hyperfine interaction and zero-field-splitting of the Gd^{3+} ion in KY_3F_{10} / A.M. Debaud-Minorel, M. Mortier, J.Y. Buzare, J.Y. Gesland // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 95. – P. 167-171.
90. Оптические спектры и спин-решеточная релаксация ионов в кристалле KY_3F_{10} / Р.Ю.Абдулсабиров, А.В. Винокуров, В.А. Иваньшин и др. // *Оптика и спектр.* – 1987. – Т. 63, № 1. – С. 97-101.
91. Малкин, Б.З. Субмиллиметровая спектроскопия ванфлековских парамагнетиков в параллельных полях / Б.З. Малкин, В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров // *Письма в ЖЭТФ.* – 1995. – Т. 62, № 10. – С. 789-793.
92. Chukalina, E.P. Manifestation of hyperfine interaction in optical spectra of $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ / E.P. Chukalina, D.S. Putalev, M.N. Popova // *Physics Letters A.* – 2011. – Vol. 375. – P. 3205-3207.

93. Crosswhite, H.M. Parametric model for f -shell configurations. I. The effective-operator Hamiltonian / H.M. Crosswhite, H. Crosswhite // J. Opt. Soc. Am. B. – 1984. – Vol. 1. – P. 246-254.
94. Абрагам, А Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: в 2 т. / А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. – Т. 1-2.
95. Gupta, R.P. Sternheimer shielding-antishielding: rare earth ions / R.P. Gupta, S.K. Sen // Phys. Rev. A. – 1973. – Vol. 7. – P. 850-858.
96. Mujaji, M Spectroscopy and crystal-field analysis of $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ / M. Mujaji, J.P.R. Wells // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. –Vol. 21. – P. 255402 (6 pages).
97. Sattler, J.P. Electron-Paramagnetic-Resonance Spectra of Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} in Lithium Yttrium Fluoride / J.P. Sattler, J. Nemanich // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 4. – P. 1-5.
98. Brown, R. Energy levels of Er^{3+} in LiYF_4 / R.Brown, K.G. Roots, W.A. Shand // J. of Phys. C. – 1969. – Vol. 2. – P. 593-602.
99. High-Efficiency Room Temperature $2.06 \mu\text{m}$ Laser Using Sensitized $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ / E. P. Chicklis, C. S. Naiman, R. C. Folweiler et al. // Appl. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 19. – P. 119-121.
100. Спин-решеточная релаксация и поляризация ядер в примесных монокристаллах $\text{RE}^{3+}-\text{YLiF}_4$ / А.А. Антипин, Б.Н. Казаков, С.Л. Кораблева и др. // Изв. Вузов. Физика. – 1978. – № 9. – С. 93-99.
101. ЭПР и спин-решеточная релаксация редкоземельных ионов в монокристаллах LiLuF_4 / Р.Ю. Абдулсабиров, А.А. Антипин, С.Л. Кораблева и др. // Изв. Вузов. Физика.– 1988. – № 2. – С. 24-27.
102. Laursen, I. Paramagnetic resonance of Tb^{3+} in $\text{LiY}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{F}_4$ / I. Laursen, L.M. Holmes // J. Phys. C. – 3765. – Vol. 7. – P. 3765-3769.
103. Submillimeter resonance spectroscopy of Ho^{3+} in lithium yttrium fluoride / J. Magarino, J. Tuchendler, J.P. D’Haenens, A, Linz // Phys. Rev. B. –1976. – Vol. 13. – P. 2805-2808.

104. EPR experiments in LiTbF_4 , LiHoF_4 and LiErF_4 at submillimeter frequency / J. Magarino, J. Tuchendler, P. Beauvillain, I. Laursen // *Phys.Rev. B.* –1980. – Vol. 21. – P.18-28.
105. Isotope structure in optical spectra of $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ / N.I. Agladze, M.N. Popova, G.N. Zhizhin et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – Vol. 66. – P. 477-480.
106. Штарковская структура спектра иона Dy^{3+} в кристаллах LiYF_4 / М.П. Давыдова, С.Б. Зданович, Б.Н. Казаков и др. // *Оптика и спектроскопия.* – 1977. –Т. 42, № 3. – С. 577-578.
107. Fine structure of spectral lines in $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ due to isotopic disorder in lattice / E.P. Chukalina, M.N. Popova, S.L. Korableva, R.Yu. Abdulsabirov // *Phys. Lett. A.* – 2000. – Vol. 269. – P. 348-350.
108. Изотопические сдвиги в спектрах кристаллов $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ вызванные изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке / М.Н. Попова, С.А. Климин, Е.П. Чукалина и др. // *Оптика и спектроскопия.* – 2004. – Т. 97, № 1. – С. 57-62.
109. Agladze, N.I. Hyperfine structure in optical spectra of $\text{LiYF}_4\text{-Ho}$ / N.I.Agladze, M.N. Popova // *Solid State Commun.* – 1985. – Vol. 55. – P. 1097-1100.
110. Изотопические эффекты в структуре решетки, в колебательных и оптических спектрах кристаллов ${}^6\text{Li}_x{}^7\text{Li}_{1-x}\text{YF}_4:\text{Ho}$ / Н.И. Агладзе, М.А. Корейба, Б.З. Малкин и др. // *ЖЭТФ.* – 1993. – Т. 104, № 6 – С. 4171-4184.
111. Isotope structure in optical spectra of $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ / N.I. Agladze, M.N. Popova, G.N. Zhizhin et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1991.–Vol. 66. – P. 477.
112. Malkin, B.Z. Theory of isotopic effects in the optical spectra of lanthanide ions in crystals / B.Z. Malkin, S.K. Saikin // *Proc. SPIE.* – 1996. – Vol. 2706. – P. 193-201.
113. Theory of the magnetic phase diagram of LiHoF_4 / P.B. Chakraborty, P. Heneilus, H. Kjonsberg et al. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 144411 (14 pages).

114. Агладзе, Н.И. Межионное взаимодействие в оптических спектрах кристалла $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ / Н.И. Агладзе, М.Н. Попова // Препринт ИСАН. №22 – Троицк: Институт спектроскопии, 1987. – 33 с.
115. Басиев, Т.Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии / Т.Т. Басиев // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 8. – С. 1354-1358.
116. Rare-earth solid-state qubits / S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk et al. // Nature Nanotechnology. – 2007 – Vol. 2. – P. 39-42.
117. Coherent spin manipulation in $\text{Yb}^{3+}:\text{CaWO}_4$ at X- and W-band EPR frequencies / R.M. Rakhmatullin, I.N. Kurkin, G.V. Mamin et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 172408 (4 pages).
118. Cross-relaxation and phonon bottleneck effects on magnetization dynamics in $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ / S. Bertaina, B. Barbara, R. Giraud et al. // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 184421 (13 pages).
119. Wortman, D.E. Ground-term energy levels of triply ionized holmium in calcium tungstate / D.E. Wortman, D. Sanders // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 53. – P. 1247-1257.
120. Kirton, J. Paramagnetic Resonance of Trivalent Holmium Ions in Calcium Tungstate / J. Kirton // Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 139. – P. A1930-A1933.
121. Гринберг, Е.С. Поглощение энергии электромагнитного и звукового полей низкой частоты некрамерсовыми ионами Ho^{3+} в монокристалле CaWO_4 / Е.С. Гринберг, А.В. Дуглав, Б.И. Кочелаев // ЖЭТФ. – 1982. – Т. 82, № 3. – С.888-899.
122. High-resolution optical spectroscopy of Tm^{3+} ions in LiYF_4 : Crystal-field energies, hyperfine and deformation splittings, and the isotopic structure / S.A. Klimin, D.S. Pytalev, M.N. Popova et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 045113 (9 pages).
123. Random lattice deformation in rare-earth doped hexafluoroelpasolites: High-resolution optical spectroscopy and theoretical studies / B.Z. Malkin, D.S.

- Pytalev, M.N. Popova et al. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 86. – P. 134110 (10 pages).
124. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 / W.T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 90. – P. 3443-3457.
125. Rare-earth energy levels and magnetic properties of HoPO_4 and ErPO_4 / C.-K. Loong, L. Soderholm, J.P. Hammonds et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1993. – Vol. 5. – P. 5121-5140.
126. Simulation of magnetic and magnetoelastic properties of $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in paramagnetic phase / V.V. Klekovkina, A.R. Zakirov, B.Z. Malkin, L.A. Kasatkina // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2011. – Vol. 324. – P. 012036 (13 pages).
127. Investigation of the optical spectra and EPR parameters in $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}$ / Wen-Chen Zheng, Hui-Ning Dong, Xiao-Xuan Wu, Sheng Tang // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2004. – Vol. 60. – P. 3169-3171.
128. Bernal, E. Optical Spectrum and Magnetic Properties of Er^{3+} in CaWO_4 / E. Bernal // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 55. – P. 2538-2549.
129. Малкин, Б.З. Кристаллическое поле в одноосных сжатых кристаллах $\text{MeF}_2:\text{TR}$ / Б.З. Малкин, З.И. Иваненко, И.Б. Айзенберг // *ФТТ.* – 1970. – Т. 12, № 7. – С. 1873-1880.
130. Nuclear spin of ^{241}Pu / B. Bleaney, P.M. Llewellyn, M.H.L. Pryce, G.R. Hall // *Phil. Mag.* – 1954. – Vol. 45. – P. 991-992.
131. Baker, J.M. Paramagnetic Resonance in Some Lanthanone Ethyl Sulphates / J.M. Baker, B. Bleaney // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1958. – Vol. A245. – P. 156-174.
132. McPherson, G.L. Structures of CsMgBr_3 , CsCdBr_3 and CsCdI_3 - diamagnetic linear chain lattice / G.L. McPherson, A.M. McPherson, J.L. Altwood // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1980. – Vol. 41. – P. 495.

133. Neukum, J. Spectroscopy and upconversion of CsCdBr₃:Pr³⁺/ J. Neukum, N. Bodenschatz, J. Heber // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 3536-3546.
134. Субмиллиметровые спектры электронно-ядерных возбуждений в кристаллах CsCdBr₃:Ln³⁺ (Ln=Tm, Ho) / В.Ф.Тарасов, Г.С.Шакуров, Б.З. Малкин и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 65, № 7. – С. 535-540.
135. Submillimeter EPR spectroscopy of lanthanide compounds: Pair centers of Ho³⁺ in CsCdBr₃ / B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, V.F. Tarasov et. al. // J. Alloys Comp. – 1998. – Vol. 275-277. – P. 209-213.
136. EPR and optical spectra of Yb³⁺ in CsCdBr₃: Charge transfer effects on energy level structure of Yb³⁺ in the symmetrical pair centers / B.Z. Malkin, A.M. Leushin, A.I. Iskhakova et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 7063-7070.
137. Barthem, R.B. Spectroscopic analysis of Nd³⁺ pairs in CsCdBr₃ / R.B. Barthem, R. Buisson, R.L. Cone // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 91. – P. 627-632.
138. Bartout, C. Strongly coupled Nd³⁺ ion pairs in CsCdBr₃: Optical properties and energy transfer / C. Bartout, R.B. Barthem // J. Luminesc. – 1990. – Vol. 46 – P. 9-15.
139. Ramaz, F. Measurements of the Nd³⁺ ion pair interaction and Zeeman effect in CsCdBr₃:Nd³⁺ using spectral holeburning / F. Ramaz, J.C. Vial, R.M. Macfarlane // J. Luminesc. – 1992. – Vol. 53. – P. 244-246.
140. Optical characterization and electronic energy-level structure of Er³⁺ -doped CsCdBr₃ / J.R.Quagliano, N.J. Cockroft, K.E. Gunde, F.S. Richardson // J. Chem. Phys. – 1996. –Vol. 105. – P. 9812-9822.
141. Mehta, V Ytterbium-ion pairs in Yb:CsCdBr₃: ion-ion interaction and the electronic ground state investigated by electron paramagnetic resonance spectroscopy / V. Mehta, D. Gourier // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 4567-4578.
142. Crystals with the Fluorite Structure / ed. by W. Hayes. – Oxford: Claredon Press, 1974. – 448 p.

143. Moore, D.S. Laser spectroscopy of defect chemistry in $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ / D.S. Moore, J.C. Wright // *J. Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 74. – P. 1626-1636.
144. Laval, J.P. Short-range order in heavily doped $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$ fluorites: A powder neutron diffraction study / J.P. Laval, A. Mikou, B. Frit // *Solid State Ionics.* – 1988. – Vol. 28-30. – P. 1300-1304.
145. Laval, J.P. Short-range order in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ solid solutions: 1:0:3 or 1:0:4 clusters ? / J.P. Laval, A. Abaous, B. Frit // *J. Solid State Chem.* – 1989. – Vol. 81. – P. 271-277.
146. Catlow, C.R.A. The defect structure of anion excess CaF_2 / C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, J. Corish // *J. Sol. State Chem.* – 1983. – Vol. 48. – P. 65-76.
147. Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS / C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greeves, L.M. Moroney // *Nature (London).* – 1984. – Vol. 312. – P. 601-603.
148. Defect structure of doped CaF_2 at high temperatures. / C.R. A. Catlow, A.V. Chadwick, J. Corish et al. // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39. – P. 1897-1907.
149. Defect aggregation in anion-excess fluorites. Dopant monomers and dimmers // C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Jacobs, S.H. Ong // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 25. – P. 6425-6438.
150. Defect aggregation in anion-excess fluorites II: Clusters containing more than two impurity atoms. / P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs // *J. Sol. State Chem.* – 1984. – Vol. 51. – P. 159-169.
151. Fedorov, P.P. Association of point defects in non-stoichiometric $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ fluorite-type solid solutions / P.P. Fedorov // *Butll. Soc. Catalana Cienc. Fiz., Quim., Mat.*–1991.–Vol. 12. – P. 349-381.
152. Ionic conductivity studies of heavily rare earth doped fluorites / A. Archer, A.V. Chadwick, I.R. Jack, B. Zegrini // *Solid State Ionics.* – 1983. – Vol. 9-10. – P. 505-510.
153. Specific features of ion transport in nonstoichiometric $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ phases (R=La,Y) with the fluorite-type structure / A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin,

- P.P. Fedorov, B.P. Sobolev // Solid State Ionics. – 1989. – Vol. 31. – P. 253-268.
154. Clustering in rare-earth doped alkaline earth fluorides (dielectric relaxation) / G.G. Andeen, J.J. Fontanella, M.G. Wintersgill et al. // J. Phys. C. – 1981. – Vol. 14. – P. 3557-3574.
155. New phases with fluorite-derived structure in $\text{CaF}_2(\text{Y,Ln})\text{F}_3$ systems / P.P. Fedorov, O.E. Izotova, V.B. Alexandrov, B.P. Sobolev // J. Solid State Chem. – 1974. – Vol. 9. – P. 368-374.
156. Sobolev, B. P. The Rare-Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Material Science of Multicomponent Metal of Fluoride Crystals / B.P. Sobolev; Institut d'Estudis Catalans.– Barselona. 2001.– 459 p.
157. Bevan, D.J.M. Crystal structure of tveitite, ordered yttrifluorite mineral / D.J.M. Bevan, J. Strahle, O. Greiss // J. Solid State Chem. – 1982. – Vol. 44. – P. 75-81.
158. Short-range order in the anion excess fluorite-related $\text{Ca}_{0.68}\text{La}_{0.32}\text{F}_{2.32}$ solid solutions: EXAFS study of the Ln^{3+} environment // J.P. Laval, A. Abaous, B. Frit, A. Le Bail // J. Solid State Chem. – 1990. – Vol. 85. – P. 133-143.
159. Secemski, E. Comments on the evidence for cubic sites of trivalent rare-earth ions in fluorites crystals / E. Secemski, W. Low // J. Chem. Phys. –1976. – Vol. 64. – P. 4240-4242.
160. Воронько, Ю.К. Оптические центры Er^{3+} в кубических кристаллах типа флюорита / Ю.К. Воронько, А.А.Каминский, В.В. Осико // ЖЭТФ. –1966. – Т. 50, № 1. – С. 15-22.
161. Воронько, Ю.К. Оптические центры и взаимодействие ионов Yb^{3+} в кубических кристаллах флюорита / Ю.К. Воронько, В.В. Осико, И.А. Щербаков // ЖЭТФ. – 1969. – Т. 56, № 1. – С.151-159.
162. Казанский, С.А. Кластеры ионов III группы в активированных кристаллах типа флюорита / С.А. Казанский, А.И. Рыскин // ФТТ. –2002. – Т. 44, № 8. – С. 1356-1366.

163. Казанский, С.А. Существование областей со сверхструктурой в кристаллической решетке твердого раствора $(\text{CaF}_2)_{1-x}(\text{ErF}_3)_x$ при $x \geq 0.001$ / С.А. Казанский // Письма в ЖЭТФ. – 1983. – Т. 38, № 9. – С. 430-433.
164. Казанский, С.А. Оптически детектируемый ЭПР кластеров из редкоземельных ионов и иттрия в кристаллах типа флюорита / С.А. Казанский // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 89, № 4 – С. 1258-1268.
165. Catlow, C.R.A. Computer simulation of solids / C.R.A. Catlow, M. Dixon, W.C. Macrodt.– Berlin: Springer, 1982. – 130 p.
166. Local structure of Gd^{3+} impurity center at cubic sites in fluorites / V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin et al. // Appl. Magn. Reson. – 1998. – Vol. 14. – P. 37-49.
167. Никифоров, А.Е. Локальная структура примесных центров Gd^{3+} и Eu^{2+} в кристалле CdF_2 / А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 9. – С. 1588-1592.
168. Ландау, Л.Д. Квантовая механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматгиз, 1963. – 702 с.
169. Показаньев, В.Г. Пересечение и антипересечение атомных уровней и их применение в атомной спектроскопии / В.Г. Показаньев, Г.В. Скроцкий // УФН. – 1972. Т. 107, № 4. – С. 623-656.
170. Friedman, J.R. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules / J.R. Freidman, M.P. Sarachik, J. Tejada et al. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – P. 3830-3833.
171. Sangregorio, C. Quantum tunneling of the magnetization in an iron cluster nanomagnet / C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen et al. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 87. – P. 4645-4648.
172. Sorace, L. Photon-assisted tunneling in a Fe_8 single-molecule magnet / L. Sorace, W. Wernsdorfer, C. Thirion et al. // Phys. Rev. B. –2003. –Vol. 68. – P. R220407 (4 pages).

173. Macia, F. Spin dynamics in single-molecule magnets combining surface acoustic waves and high-frequency electron paramagnetic resonance / F. Macia, J. Lawrence, S. Hill et al. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 020403 (4 pages).
174. Leuenberger, M.N. Quantum computing in molecular magnets / M.N. Leuenberger, D. Loss // *Nature (London).* – 2001. – Vol. 410. – P. 789-793.
175. Tejada, J. Magnetic qubits as hardware for quantum computers / J. Tejada, E.M. Chudnovsky, E. del Barco et al. // *Nanotechnology.* – 2001. – Vol.12. – P. 181-186.
176. Ishikawa, N. Determination of ligand-field parameters and f-electronic structures of hetero-dinuclear phthalocyanine complexes with a diamagnetic yttrium (III) and paramagnetic trivalent lanthanide ion / N. Ishikawa, T. Iino, Y. Kaizu // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Vol. 106. – P. 9543-9550.
177. Giraud, R. Nuclear spin driven quantum relaxation in $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ / R. Giraud, W Wernsdorfer, A.M. Tkachuk et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol.87. – P. 057203 (4 pages).
178. Schechter, M. Significance of the hyperfine interactions in the phase diagram of $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ // M. Schechter, P. C. E. Stamp // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 267208 (4 pages).
179. Schechter, M. Derivation of the low- T phase diagram of $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$: a dipolar quantum Ising magnet // M. Schechter, P. C. E. Stamp // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – P. 054438 (17 pages).
180. Giraud, R. Quantum dynamics of atomic magnets: cotunneling and dipolar-based tunneling / R. Giraud, A.M. Tkachuk, B. Barbara // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – P. 257204 (4pages).
181. Graf, M. J. Probing spin dynamics and quantum relaxation in $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ via ^{19}F NMR / M. J. Graf, A. Lascialfari, F. Borsa et al. // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 024403 (8 pages).

182. Graf, M. J. Muon spin rotation studies of spin dynamics at avoided level crossings in $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ / M. J. Graf, J. Lago, A. Lascialfari et al. // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99. – P. 267203 (4 pages).

Список публикаций по теме диссертации**Статьи в журналах**

- A1. Tarasov, V.F. Submillimetre EPR spectrometer / V. F. Tarasov, **G. S. Shakurov** // *Appl. Magn. Reson.* – 1991.– Vol. 2. – P. 571-576.
- A2. 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.
- A3. **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.
- A4. Низкоэнергетические возбужденные состояния ионов 3d-переходных металлов в селениде цинка / А.Т. Лончаков, С.М. Подгорных, В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, **Г.С. Шакуров** // *ФТТ.* – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1610-1613.
- A5. 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.
- A6. **Shakurov, G.S.** High-Frequency Tunable EPR of Fe^{2+} in the Natural and Synthetic Forsterite / **G.S. Shakurov**, T.A.Shcherbakova, V.A.Shustov // *Appl. Magn. Reson.* – 2011. – Vol. 40. – P. 135-145.
- A7. 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.
- A8. Multifrequency EPR study of Cr^{3+} ions in LiScGeO_4 / А.А. Galeev, N.M. Khasanova, С. Rudowicz, **G.S. Shakurov**, А.В. Bykov, G.R. Bulka, N.M. Nizamutdinov, V.M. Vinokurov // *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, M.N. Popova, **G.S. Shakurov**, B.Z. Malkin, S.L. Korableva // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 86. – P. 115124 (9 pages).
- A11. Direct Measurements of Anticrossings of the Electron-Nuclear Energy Levels in $LiYF_4:Ho^{3+}$ 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 $CaWO_4:Ho^{3+}$ single crystal / **G.S. Shakurov**, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, A.M. Tkachuk // *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, A.E. Nikiforov, A.Yu. Zaharov, M.Yu. Ougrumov, **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, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский, А.И. Рыскин, **Г.С. Шакуров** // *ФТТ.* – 2005. – Т. 47, № 8. – С. 1381-1385.
- A16. NMR, high-frequency EPR and magnetization studies of $YF_3:Tm^{3+}$ 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).

Труды конференций

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, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, S.B. Orlinsky, R.M. Rakhmatullin, **G.S. Shakurov**, V.F. Tarasov, R. Demirbilek, J. Heber // Proceedings of SPIE. – 2002. – Vol. 4766 – P. 279-271.

A18. Оптическая и высокочастотная ЭПР-спектроскопия электронно-ядерных возбуждений в кристаллах $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ / **Г.С. Шакуров**, Е.П. Чукалина, М.Н. Попова, Б.З. Малкин, А.М.Ткачук // Оптика и спектроскопия конденсированного состояния: Материалы XX Всероссийской конференции, Краснодар, Россия, 14-20 сентября 2014. – Краснодар: КубГУ, 2014. –С. 62-65.

A19. **Шакуров, Г.С.** Тетрагональные и ромбические центры двухвалентного хрома в тройных полупроводниковых соединениях с решеткой халькопирита / **Г.С. Шакуров**, А.Г. Аванесов, С.А. Аванесов // Оптика и спектроскопия конденсированного состояния: Материалы XV Всероссийской конференции, Краснодар, Россия, 20-26 сентября 2009. – Краснодар: КубГУ, 2009. –С. 115-118.

A20. Submillimeter EPR of Non-Kramers Ions / V. F Tarasov, **G. S. Shakurov**, B. Z. Malkin, V. A. Ulanov, M. M. Zaripov, // Modern applications of EPR/ESR: Proceedings of the 1-st Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, Hong Kong, Chine, 20-24 January 1997. – Hong-Kong, 1997. – P. 358-365.

A21. **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.

Статья в книге

A22. 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.

Тезисы конференций

A23. **Shakurov, G.S** Study of the electron-nuclear levels anticrossings of Ho^{3+} ion in CaWO_4 crystal by tunable high-frequency EPR spectroscopy / G.S.Shakurov, B.Z.Malkin, E.P. Chukalina, M.N.Popova // Magnetic Resonance: fundamental research and pioneering applications: Abstracts book of Intern. Conf. MR-70, Kazan, Russia, 23-27 June 2014. – Kazan: Kazan University Press, 2014. – P. 60.

A24. Savinkov, A.V. EPR, NMR and magnetization studies in $\text{YF}_3:\text{Tm}$ and TmF_3 / A.V.Savinkov, **G.S.Shakurov**, S.L.Korableva, A.V.Dooglav, B.Z.Malkin V.V.Klekovkina, M.S.Tagirov, H.Suzuki, K.Matsumoto, S.Abe. // Resonances in Condensed Matter: Abstracts book of Intern. Conf., Kazan, Russia, 21-25 June 2011. – Kazan: Kazan University Press, 2011. – P. 115.

A25. **Шакуров, Г.С.** Особенности резонансных переходов в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}$ / Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн: Сборник тезисов VIII семинара, Н. Новгород, Россия, 1-4 марта 2011 г. – Н. Новгород: ИПФ РАН, 2011. – С. 90.

A26. **Shakurov, G.S.** Terahertz EPR-spectroscopy of Fe^{2+} ions in the natural and synthetic forsterite / **G.S. Shakurov**, T.A. Shcherbakova, V.A. Shustov // Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions: Abstract book of XIV-th Intern. Conf., St.-Petersburg, Russia, 18-21 October 2010. – St. Petersburg: ITMO, 2010. – P.134.

A27. **Shakurov, G.S.** Tunable high frequency EPR spectroscopy of impurity RE³⁺ ions in LiYF₄ and LiLuF₄ crystals. / **G.S. Shakurov**, B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, S.L. Korableva // International Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions: Abstract book of XIII-th Intern. Conf., Irkutsk, Listvyanka, Russia, 9-13 July 2007. – Irkutsk: Institute of Geochemistry, 2007. – P. 119.

A28. Konovalov, A.A. Tunable High-Frequency EPR Spectroscopy of Non-Kramers Impurity Ions in Solids / A.A. Konovalov, **G.S. Shakurov**, V.F. Tarasov. // Modern Development of Magnetic Resonance: Abstract book of Intern. Conf. MDMR., Kazan, Russia. 24-29 September 2007. – Kazan: Published by Zavoisky Physical-Technical Institute, 2007. – P. 5.

A29. **Шакуров, Г.С.** Высокочастотная перестраиваемая ЭПР спектроскопия кристаллов LiYF₄ и LiLuF₄ активированных редкоземельными ионами / **Г.С. Шакуров**, Б.З. Малкин, М.В. Ванюнин, С.Л. Кorableва // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции, Краснодар, Россия, 30 сентября - 6 октября 2007 г. – Краснодар: КубГУ, 2007. – С. 32.

A30. Popova, M. Characterization of Ho³⁺ pairs in LiYF₄ and LiLuF₄ by high resolution spectroscopy / M. Popova, S. Klimin, D. Pytalev, **G. Shakurov**, B. Malkin, M. Vanyunin, R. Abdulsabirov, S. Korableva // Physics of Optical Materials and Devices: Abstract book of Intern. Conf., Herceg Novi, Montenegro, September 2006. – Vinca: Institute of Nuclear Sciences, 2006. – P. 66.

A31. Галлеев, А.А. ЭПР Cr⁴⁺ в кристалле LiScGeO₄ / А.А. Галеев, Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, С. Rudowicz, **Г.С. Шакуров** // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Тезисы докладов XII Всероссийской конференции, Краснодар, Россия, 1-7 октября 2006 г. – Краснодар: КубГУ, 2006. – С. 93.

A32. **Shakurov, G.S.** Studies of Isotopic Disorder in ⁷Li_x⁶Li_{1-x}YF₄:Ho³⁺ Crystals by High Frequency EPR / **G.S. Shakurov**, B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin // Asia-Pacific

EPR/ESR Symposium: Book of abstracts 5th APES Symposium, Novosibirsk, Russia, 24-27 August 2006. – Novosibirsk: Publishing House “Sibirskoe Nauchnoe Izdatelstvo”, 2006. – P. 75.

A33. А.Т.Лончаков, С.М.Подгорных, В.М.Соколов, Н.Б.Груздев, **Г.С.Шакуров** Низкоэнергетические возбужденные состояния ионов 3d переходных металлов в селениде цинка. VII Российская конференция по физике полупроводников Москва-Звенигород, Россия, 18-23 сентября 2005 г. – Москва: ФИАН, 2005. – С. 277.

A34. Low-energy excited states of 3d transition metal ions in zinc selenide / A.T. Lonchakov, S.M. Podgornykh, V.I. Sokolov, N.V. Gruzdev, **G.S. Shakurov** // Physics of Laser Crystals: Abstract Book of 2nd Intern. Conf., Yalta, Ukraine, 25-30 September 2005. – Yalta, 2005.– P. SC4.

A35. Высокочастотный ЭПР кристаллов $KPb_2Cl_5:Tb$, Er и $KPb_2Br_5:Er$ / **Г.С. Шакуров**, Б.З. Малкин, Е.П. Жеглов, Л.Н. Бутвина, А.Г. Охримчук, Н.В. Личкова, В.Н. Загороднев // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Тезисы докладов XI семинара совещания, Краснодар, Россия, 18-23 сентября 2005 г. – Краснодар: КубГУ, 2005. – С. 16.

A36. Измерение антипересечений электронно-ядерных уровней в кристалле $LiYF_4:Ho$ / **Г.С. Шакуров**, Б.З. Малкин, М.В. Ванюнин, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, В. Barbara // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Тезисы докладов XI семинара совещания, Краснодар, Россия, 18-23 сентября 2005 г. – Краснодар: КубГУ, 2005. – С. 15.

A37. Аванесов, А.Г. Ромбические и аксиальные центры Cr^{2+} в $AgGaS_2$ и $AgGaSe_2$ / А.Г. Аванесов, В.В. Бадиков, **Г.С. Шакуров** // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Тезисы доклада X семинара-совещания, Краснодар, Россия, 6-11 июня 2004 г. – Краснодар: КубГУ, 2004. – С.73.

A38. Низкосимметричные центры Tb^{3+} в кристалле KPb_2Cl_5 / **Г.С. Шакуров**, Б.З. Малкин, А.Р. Закиров, Л.Н. Бутвина, А.Г. Охримчук, Н.В. Личкова, В.Н. Загороднев // Оптика и спектроскопия конденсированных сред; Тезисы X

семинара-совещания, Краснодар, Россия, 6-11 июня 2004.– Краснодар: КубГУ, 2004. – С.74.

A39. **Shakurov, G.S.** Submillimeter EPR spectra in $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ and Direct Measurement of Anticrossings of Electron-Nuclear Energy Levels / **G.S. Shakurov**, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin // Modern development of magnetic resonance: Abstract book of Intern. Conf., Kazan, Russia, 15-20 August 2004. – Kazan: Published by Zavoisky Physical-Technical Institute, 2004. – P. 159.

A40. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites / A.E. Nikiforov, A.Yu. Zakharov, M.Yu. Ugrumov, S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, **G.S. Shakurov** // Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare-earth and transition metal ions: Abstract book of XII Intern. Conf., Ekaterinburg, Russia, 22-25 September 2004. – Ekaterinburg: UPI, 2004. – P. 53.

A41. **Shakurov, G.S.** Tetragonal and rhombic centers of Cr^{2+} in AgGaS_2 , AgGaSe_2 and CdGa_2S_4 crystals / **G.S. Shakurov**, A.G. Avanesov, V.V. Badikov // Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstract book of XII Intern. Conf., Ekaterinburg, Russia, 22-25 September 2004. – Ekaterinburg: UPI, 2004. – P. 135.

A42. **Шакуров, Г.С.** Высокочастотный ЭПР ионов Cr^{2+} в CdGa_2S_4 . / Г.С. Шакуров, А.Г. Аванесов, В.В. Бадиков // XXXIII Совецание по физике низких температур: Тезисы докладов секций Q и L, Екатеринбург, Россия, 17-20 июня 2003 г. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2003. – С. 266.

A43. Spectra and dynamic of optical, millimeter and microwave excitation in $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ and $\text{CsCdBr}_3:\text{Nd}^{3+}$ monocrystals / M.R. Gafurov, A.I. Iskhakova, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, S.B. Orlinsky, R.M. Rakhmatullin, **G.S. Shakurov**, V.F. Tarasov, R. Demirbilek, J. Heber // Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstract book of XI Intern. Conf., Kazan, Russia, 24-28 September 2001. – Kazan: Kazan University Press, 2001. – P. 142.

- A44. Millimeter EPR study of Cr:LiScGeO₄ / **G.S. Shakurov**, G.R. Bulka, A.A. Galeev, A.B. Bykov, C. Rudovicz // Asia-Pacific EPR/ESR Symposium: Book of Abstract 2nd APES Symposium, Hangzhou, Chine, 31 October – 4 November 1999. – Hangzhou: Zhejiang University, 1999. – P. 151.
- A45. Submillimeter EPR spectroscopy of lanthanide compounds / B.Z. Malkin, R.Y. Abdulsabirov, A.I. Iskhakova, S.L. Korableva, V.F. Tarasov. **G.S. Shakurov**, J. Heber, M. Altwein // International Conference on f-Elements: Abstract book of Intern. Conf., Paris, France, 14-18 September 1997. – Paris, 1997. – P. 155.
- A46. Tarasov, V.F. Submillimeter EPR of non-Kramers ions / V.F. Tarasov, **G.S. Shakurov** // Asia-Pacific EPR/ESR Symposium: Book of Abstract 1st APES Symposium. Hong-Kong, Chine, 20-24 January 1997. – Hong-Kong: City University of Kong-Hong, 1998 – P. 13.
- A47. Zaripov M. Jahn-Teller divalent chromium complexes of fluorite structure / M. Zaripov, V. Ulanov, V. Tarasov, **G. Shakurov** // International Symposium on Electrons and Vibrations in Solids and Finite Systems: Abstract book of XIII Intern. Conf., Berlin, Germany, 24-29 August 1996. – Berlin, 1996. – P. Imp. 4.2.
- A48. Submillimeter EPR Spectroscopy of the Van-Vleck Paramagnets / V.F. Tarasov, **G.S. Shakurov**, B.Z. Malkin, C.A. Hutchison Jr. // Rare-Earth Research Conference: Abstract book of International Conference, Duluth, Minnesota, USA, 7-12 July 1996. – P.75.
- A49. Tarasov, V.F. Non-Kramers Cr and Fe ions in synthetic forsterite / V.F. Tarasov, **G.S.Shakurov** // Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstract book of X Intern. Conf., St-Petersburg, Russia, 3-7 July 1995.– St-Petersburg, 1995. – P. 220-221.
- A50. Tarasov, V.F High-resolution far-infrared spectroscopy of the low energy levels of Cr in synthetic forsterite. / V.F. Tarasov, **G.S. Shakurov** // Tunable Solid State Lasers'94: Abstract book of the International Conference, Minsk, Belarus, 26-29 September 1994. – Minsk: Institute of Molecular and Atomic Physics, 1994. – P. 24.

A51. Tarasov, V.F. EPR $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ in submillimeter region / V.F. Tarasov, **G.S. Shakurov** // XXVII Congress AMPERE: Extended abstracts of the congress, Kazan, Russia, 21-28 August 1994. – Kazan: Published by Zavoisky Physical-Technical Institute, 1994. – P. 519-520.

A52. Zaripov, M.M. Study of divalent chromium complexes in crystals of fluorite structure by EPR method / M.M. Zaripov, V.F. Tarasov, V.A. Ulanov, **G.S. Shakurov** // XXVII Congress AMPERE: Extended abstracts of the congress, Kazan, Russia, 21-28 August 1994. – Kazan: Published by Zavoisky Physical-Technical Institute, 1994. – P. 537.