

Электронный парамагнитный резонанс и люминесценция хрома в кристаллах германата кальция

© О.Н. Горшков, Е.С. Демидов, С.А. Тюрин, А.Б. Чигинева, Ю.И. Чигиринский

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия

E-mail: ett@phys.unn.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 24 апреля 2001 г.)

Наблюдалась люминесценция монокристаллов $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ вблизи длины волны $1.3 \mu\text{m}$ при возбуждении полупроводниковым $1 \mu\text{m}$ лазером вплоть до 573 К. При $T < 110$ К обнаружен спектр ЭПР, идентифицированный как принадлежащий замещающим германий ионам Cr^{4+} . Определены компоненты g -тензора и его главных осей. В отличие от ионов Cr^{4+} в форстерите в германате кальция этот примесный центр в меньшей степени нарушает симметрию кристалла. Обнаруженное отклонение от закона Кюри в температурной зависимости ЭПР, так же как и ранее для примесных $3d$ -ионов в алмазоподобных полупроводниках, объясняется переходом в возбужденное состояние (ВС) с малой энергией активации. Гигантская эффективная кратность вырождения ВС объясняется наведением мягких фононных мод кристалла при возбуждении дефекта.

Кристаллы германата кальция Ca_2GeO_4 , легированные хромом, являются перспективным материалом для создания лазеров ближнего ИК диапазона. Германат кальция выгодно отличается от своего изоструктурного аналога — форстерита (Mg_2SiO_4) — тем, что близость ионных радиусов Cr и Ge (0.41 и 0.39 \AA соответственно [1]) обеспечивает преимущественное растворение хрома с зарядовым состоянием Cr^{4+} как замещающей германий примеси. В то же время в кристаллах форстерита хром может замещать как магний в двух разных положениях в элементарной ячейке, так и кремний и наблюдается в трех зарядовых состояниях: $2+$, $3+$ и $4+$ [1–4]. Кроме того, высокоэффективная для лазерного излучения полоса фотолюминесценции от переходов ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ ионов Cr^{4+} в германате кальция попадает как раз в окно наибольшей прозрачности стекловолокна около $1.3 \mu\text{m}$, в то время как в форстерите этот переход имеет место около $1.1 \mu\text{m}$. В результате на кристаллах $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ была достигнута 10% эффективность лазерного излучения с применением 0.8 – $1 \mu\text{m}$ накачки полупроводниковыми лазерными диодами [1].

Из данных оптической спектроскопии известно, что в Ca_2GeO_4 ионы хрома находятся преимущественно в зарядовом состоянии $4+$, что обусловлено, как отмечено выше, близостью ионных радиусов хрома и германия. Вместе с тем к настоящему времени не были выполнены исследования по определению зарядовых состояний хрома в этом материале с использованием других методов. Настоящее сообщение посвящено совместно исследованию ЭПР и фотолюминесценции монокристаллов $\text{Cr}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ при температурах 55 – 600 К. До температуры 573 К наблюдалась такая же, как в [1], люминесценция вблизи длины волны $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$, связанная с внутрицентровыми переходами $3d$ -оболочки иона Cr^{4+} . Обнаружен ЭПР-спектр, тонкая структура которого позволила идентифицировать его как принадле-

жащий ионам Cr^{4+} . Изучены угловые и температурные зависимости спектра ЭПР. Обнаружены возбужденные состояния центров Cr^{4+} с аномально большими эффективными кратностями вырождения, подобные тем, что ранее наблюдались для $3d$ -примесей группы железа в алмазоподобных полупроводниках [5,6].

1. Методика эксперимента

Измерения проводились на монокристаллических образцах $4 \times 4 \times 1.5 \text{ mm}$, вырезанных из слитков Ca_2GeO_4 , выращенных как из расплава, не легированного намеренно, так и из расплава, содержащего около $0.5 \text{ wt.}\%$ окиси хрома. Ребра прямоугольных образцов были ориентированы параллельно кристаллографическим осям a , b и c кристалла. Нелегированные кристаллы прозрачны, бесцветны, легированные — прозрачны и имеют изумрудно-зеленый цвет.

Спектры ЭПР снимались на трехсантиметровом спектрометре [7] на частоте $\nu = 9.34 \cdot 10^9 \text{ Hz}$. Для калибровки магнитного поля использовались эталоны — порошок $\text{MgO}:\text{Mn}$ или соль Фреми [6]. Для калибровки интенсивности использовался эталон из толченого порошка кремния с g -фактором 2.0055 . Образец в стеклянном сосуде Дюара помещался в пучность магнитного поля прямоугольного TE_{103} резонатора, в другую пучность помещался эталон. Измерение угловых зависимостей ЭПР проводилось в криостате [8] с охлаждением жидким азотом. Предварительные исследования показали, что температура кипения жидкого азота слишком велика, чтобы достигнуть насыщения концентрации парамагнитных центров Cr в основном состоянии. За счет испарения азота при его откачке удалось понизить температуру до 55 К. Затем после прекращения откачки образец постепенно нагревался. Температурные зависимости спектров ЭПР снимались при 30 s периодической

развертке. Для измерений использовалась калиброванная медь-константановая термопара из проволок диаметром 0.05 mm, спай которых были приклеен к образцу нитролаком. Погрешность измерения температуры не превышала 3 К. Записывались как спектр поглощения ЭПР, так и его первая производная. Даже при самых низких температурах измерения производились в условиях незаметного насыщения спектра ЭПР СВЧ-мощностью.

Наличие четырехвалентного хрома в кристаллах $\text{Ca}_2\text{GeO}_4(\text{Cr})$ определялось также по спектрам фотолюминесценции. Измерения производились на установке, собранной на базе спектрометра МДР-23, в интервале температур 77–600 К. Накачка осуществлялась на длине волны $0.98 \mu\text{m}$ двухваттным полупроводниковым гетероструктурным GaInPAs инжекционным лазерным диодом.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В кристаллах Ca_2GeO_4 без хрома люминесценция не обнаружена. В кристаллах, легированных хромом, наблюдалась интенсивная люминесценция в диапазоне длин волн $\lambda = 1.1\text{--}1.6 \mu\text{m}$. На рис. 1 и 2 показаны спектры люминесценции кристаллов $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$ при различных температурах. Как видно из рис. 1, при температуре жидкого азота спектр излучения в исследованных кристаллах имеет тот же вид, что и в [1]. Хорошо различимы как идентифицированная в [1] нульфононная, так и сопровождаемые фононами линии переходов ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$, расщепленных почти тетраэдрическим кристаллическим полем состояний $3d^2$ -оболочки ионов Cr^{4+} . При комнатной температуре (кривая 1 на рис. 2), как и в [1], спектр сглаживается, становится ближе к колоколообразному с максимумом около $1.25 \mu\text{m}$. Небольшой провал в интенсивности около $1.38 \mu\text{m}$ вызван поглощением молекулами воды. Кроме того, наблюдалась люминесценция при температурах выше комнатной (кривые 2–4 на рис. 2). При этом максимум свечения смещался

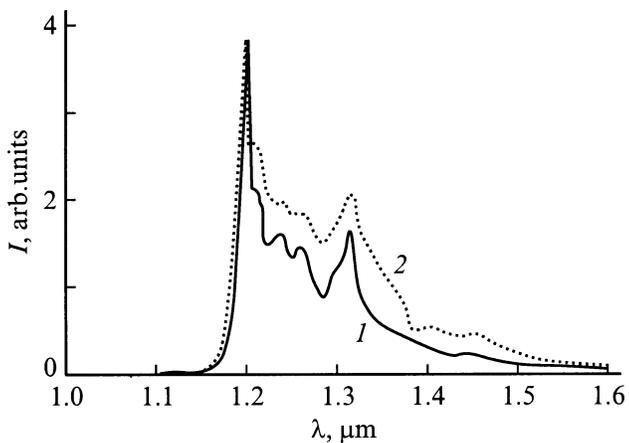


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции кристаллов $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$ при 77 К: 1 — спектр из [1], 2 — спектр нашего кристалла.

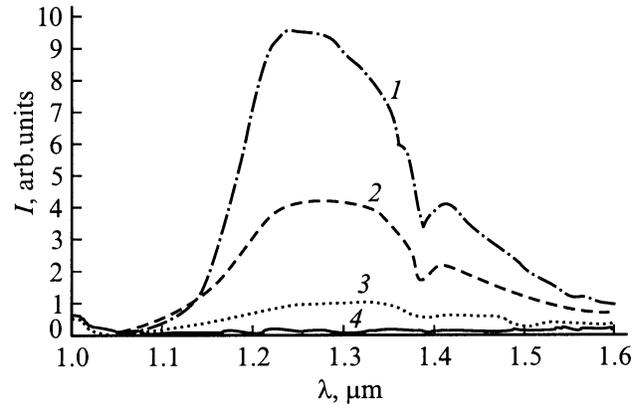


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$ при повышенных температурах: 1 — 293, 2 — 373, 3 — 473, 4 — 573 К.

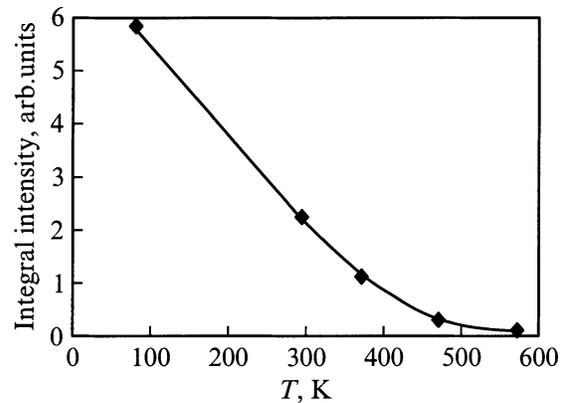


Рис. 3. Температурная зависимость интеграла интенсивности люминесценции в диапазоне длин волн $1.1\text{--}1.6 \mu\text{m}$ в кристаллах $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$.

ближе к $1.3 \mu\text{m}$. Люминесценция практически исчезала при $T \sim 600 \text{ K}$. На рис. 3 показана температурная зависимость интеграла интенсивности люминесценции в диапазоне длин волн $1.1\text{--}1.6 \mu\text{m}$. Видно, что спад люминесценции замедляется при $T \approx 350 \text{ K}$. Отношение интенсивностей при 77 и 293 К несколько превышает обратное отношение этих температур.

В нелегированных кристаллах Ca_2GeO_4 не было обнаружено при $T \geq 55 \text{ K}$ какое-либо резонансное парамагнитное поглощение в диапазоне изменения магнитного поля от нуля до 7000 G на пределе чувствительности ЭПР-спектрометра (около $5 \cdot 10^9 \text{ spin/G}$). В кристаллах, легированных хромом, при $T < 110 \text{ K}$ хорошо наблюдался спектр ЭПР, состоящий из двух линий тонкой структуры, положение которых зависело от ориентации кристалла. Одинаковая температурная зависимость линий указывает на их принадлежность одному и тому же парамагнитному центру. Близость с точностью до третьего знака фактора спектроскопического расщепления g линий к чисто спиновому g -фактору свободно-

го электрона означает, что орбитальный момент парамагнитного центра либо равен нулю, либо заморожен кристаллическим полем. Наличие двух линий тонкой структуры означает, что спин парамагнитного центра $S = 1$, что соответствует центрам с двумя электронами с параллельными спинами. Это позволяет утверждать, что наблюдавшийся в $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$ спектр ЭПР принадлежит ионам Cr^{4+} с $3d^2$ -оболочкой в синглетном состоянии $^3A_2(e^2)$ с двумя электронами на отщепленном кристаллическим полем e -уровне по аналогии с ионами Cr^{4+} в форстерите [2].

Кроме двух интенсивных линий наблюдалась неразрешенная, наложенная на них структура линий с более чем на порядок меньшей амплитудой. По-видимому, она связана со сверхтонким взаимодействием изотопов Cr^{53} с известным [9] ненулевым ядерным спином $3/2$ и содержанием изотопов в естественной смеси 9.55%. При понижении температуры возрастала асимметрия в интенсивных линиях тонкой структуры, вероятно, из-за особенностей спин-решеточной релаксации и спиновой диффузии. Однако это явление, так же как и попытки разрешить сверхтонкую структуру, нуждаются в дополнительных исследованиях и будут обсуждены в другой публикации.

На рис. 4 показаны угловые зависимости положения линий ЭПР Cr^{4+} при 80 К. По этим данным были вычислены параметры g -тензора

$$g = \begin{bmatrix} 1.9275 & 0 & 0 \\ 0 & 1.9528 & 0 \\ 0 & 0 & 1.9851 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

оси которого определяются по отношению к осям кристалла единичными векторами

$$a_{1g} = \begin{bmatrix} 0.967 \\ -0.254 \\ -0.018 \end{bmatrix}, \quad a_{2g} = \begin{bmatrix} 0.249 \\ 0.926 \\ 0.283 \end{bmatrix}, \quad a_{3g} = \begin{bmatrix} -0.055 \\ -0.278 \\ 0.959 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Рис. 4 и (1) отображают типичный для парамагнитных ионов хрома в кристаллах сдвиг g -фактора в сторону меньших значений по отношению к $g = 2.0023$ свободного электрона. Направляющие косинусы (2) осей g -тензора показывают, что эти оси отклоняются от осей кристалла не больше чем на 15° в отличие от Cr^{4+} в форстерите, где отклонение, по данным [3], достигает 43° . Это означает, что большая близость ионных радиусов Cr^{4+} и Ge^{4+} в Ca_2GeO_4 по сравнению с Cr^{4+} и Si^{4+} в форстерите приводит к меньшему нарушению тетраэдрической симметрии и искажению кристаллической решетки вблизи примесного иона хрома в германате кальция. Здесь, по-видимому, немаловажно также, что ион германия имеет $3d$ -оболочку, в то время как у иона кремния ее нет, т.е. ионы хрома и германия более согласованы по радиальному распределению электронной плотности. Линии тонкой структуры ЭПР, согласно рис. 4, практически не расщепляются при вращении кристалла, когда он вращается в плоскости bc , т.е. когда

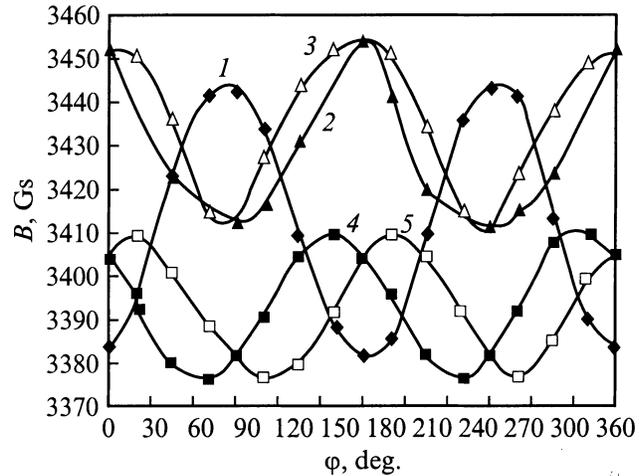


Рис. 4. Зависимость положения линий ЭПР от угла φ поворота кристалла в разных плоскостях вращения относительно направления вектора индукции магнитного поля: 1 — вращение в плоскости bc кристалла, 2, 3 — изменение g -фактора двух линий тонкой структуры в плоскости ac , 4, 5 — то же в плоскости ab .

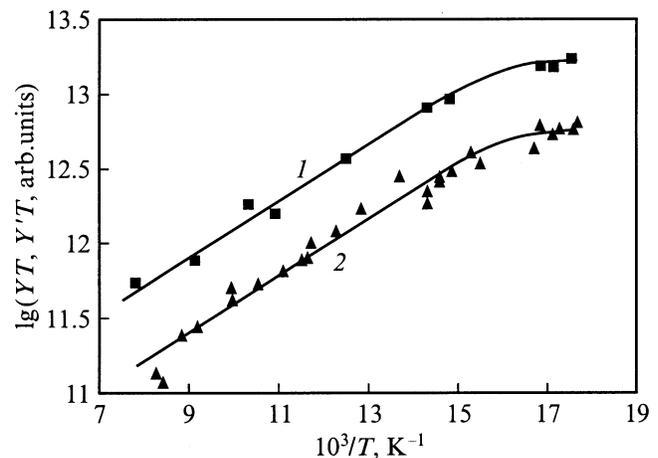


Рис. 5. Температурные зависимости с поправкой на закон Кюри амплитуды Y спектра поглощения ЭПР (1) и амплитуды Y' первой производной спектра поглощения ЭПР (2) Cr^{4+} в Ca_2GeO_4 .

ось вращения совпадает с осью a кристалла, параллельно которой проходит ось C_3 наиболее высокого, третьего порядка форстеритоподобной кристаллической структуры Ca_2GeO_4 .

На рис. 5 приведены построенные с поправкой на закон Кюри температурные зависимости амплитуд первой производной Y' и линии поглощения Y спектра ЭПР Cr^{4+} , записанного при ориентации магнитного поля в плоскости bc кристалла, когда наблюдалась наиболее интенсивная суммарная одиночная линия. Обе зависимости одинаковы, т.е. с ростом температуры форма линии ЭПР не меняется. Численный анализ показал, что форма спектра близка к гауссовой.

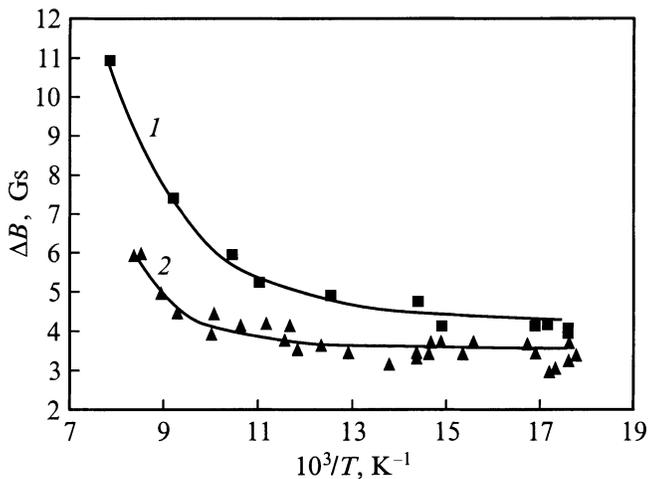


Рис. 6. Температурные зависимости ширины $\Delta B_{1/2}$ на полувысоте линий спектра поглощений ЭПР (1) и ширины между пиками ΔB_{pp} первой производной спектра ЭПР (2) Cr^{4+} в Ca_2GeO_4 .

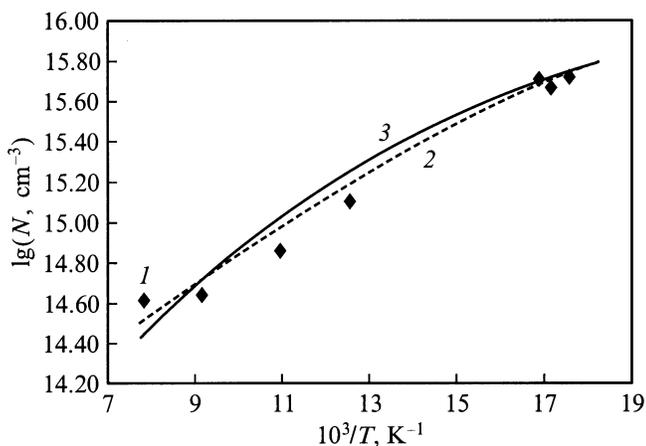


Рис. 7. Температурная зависимость концентрации парамагнитных центров Cr^{4+} в Ca_2GeO_4 в основном состоянии: 1 — экспериментальные точки, 2 — расчетная кривая по формуле (3), 3 — расчетная кривая по формуле (6).

На рис. 6 показано температурное уширение линий ЭПР. Анализ этих зависимостей, как и анализ тонкой и сверхтонкой структуры, мы откладываем на будущее после выполнения более точных и подробных измерений. Здесь отметим лишь, что уширение линий при неизменной форме — это редкий случай. Обычно при чисто спин-решеточном механизме релаксации происходит лоренцевое уширение линий ЭПР [10].

Температурная зависимость концентрации ”видимых” ЭПР-центров Cr^{4+} изображена на рис. 7. Неизменность формы линий ЭПР упростила ее построение на основе данных рис. 5 и 6. Наблюдается отклонение от закона Кюри, проявляющееся в спаде с ростом температуры числа центров в основном состоянии, подобное замеченному ранее [5,6] у примесных $3d$ -ионов группы железа в

алмазоподобных полупроводниках. Охлаждение образца с откачкой азота позволило уверенно зафиксировать выход на температурное насыщение наблюдаемой концентрации центров хрома N в области низких температур, соответствующее величине полной концентрации N_0 центров Cr^{4+} около $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Это сравнительно невысокая концентрация, при которой маловероятен обмен электронами между центрами хрома. Поэтому отклонение от закона Кюри, как и в [5,6], мы объясняем переходом дефектов в возбужденные состояния (ВС).

Экспериментальные точки рис. 7 хорошо укладываются на зависимость, соответствующую переходу на один возбужденный энергетический уровень,

$$N(\text{Cr}^{4+}) = N_0(\text{Cr}^{4+})[1 + g_{10} \exp(-E_{10}/kT)]^{-1}, \quad (3)$$

где кратность вырождения ВС по отношению к основному состоянию $g_{10} = 550$, энергия возбуждения $E_{10} = 0.03 \text{ eV}$. Спин-орбитальное расщепление для синглетного 3A_2 состояния иона Cr^{4+} неактуально, да и параметр этого расщепления $\lambda \ll E_{10}$. При ширине запрещенной зоны Ca_2GeO_4 $E_g > 3.5 \text{ eV}$ (нелегированные кристаллы бесцветно прозрачны в видимом свете) маловероятна близость с точностью в сотые доли электрон-вольта примесного $3d$ -уровня хрома к краям разрешенных зон кристалла. Удельное сопротивление кристаллов с хромом при комнатной температуре много больше $10^{12} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Иными словами, спад N с ростом T не вызван перезарядкой центров за счет электронного обмена с разрешенными зонами кристалла. Возбуждение не связано и с внутренним электронным переходом в $3d$ -оболочке. Ближайшее по энергии состояние 3T_2 $3d^2$ -оболочки, согласно диаграммам Танабе–Сугано [9], отделено от основного энергетическим интервалом Δ с типичным для ионных соединений параметром кристаллического поля $\Delta \approx 1 \text{ eV}$, что много больше E_{10} . Поэтому, так же как и для $3d$ -ионов в полупроводниковых кристаллах, это дает основание считать, что ВС есть один вариант электронного перехода в локализованное s -состояние Кона–Латинджера [11]

$$3d^2(e^2, t_2^0) \rightarrow 3d^1(e^1, t_2^0)s_n^1, \quad (4)$$

$$3d^2(e^2, t_2^0) \rightarrow 3d^3(e^2, t_2^1)s_p^1 \quad (5)$$

с образованием отщепленного от зоны проводимости Ca_2GeO_4 водородоподобного донорного состояния s_n^1 с одноэлектронным заполнением, вариант (4), или с образованием отщепленного от валентной зоны этого соединения акцепторного состояния s_p^1 с однодырочным заполнением, вариант (5). Имеется в виду высокоспиновое приближение, т. е. соблюдается правило Хунда.

Какой из этих вариантов экситонного возбуждения центра с образованием более делокализованных, чем в $3d$ -оболочке, электрона (4) или дырки (5) реализуется, пока сказать трудно. В ковалентных элементарных полупроводниках IV группы или соединениях A^3B^5 с большей долей ковалентности при замещении $3d$ -ионом

атома с валентностью 3 или 4 характерно акцепторное поведение $3d$ -иона. Если это же верно и в более ионном соединении Ca_2GeO_4 , более вероятен вариант (5). Тогда для увеличения доли лазерно активных нейтральных центров Cr^{4+} на месте германия представляет интерес дополнительное легирование кристаллов германата кальция непереходными элементами с валентностью на единицу меньше, чем у матричных атомов, и с близким к матричным ионным радиусом, т.е. по возможности мелкими акцепторными примесями с малой энергией активации. При этом уровень Ферми будет смещаться ближе к валентной зоне и будет расти доля Cr^{4+} . Такими примесными ионами могли бы быть Na^+ на месте Ca^{2+} или Al^{3+} на месте Ge^{4+} . Другой способ — это создание кислородной нестехиометрии. Наблюдавшаяся концентрация Cr^{4+} $N_0 = 1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 7) много меньше ожидаемой концентрации растворенного хрома на месте германия около 10^{20} cm^{-3} , если считать, что все 0.5 wt.% окиси хрома в расплаве переходят в твердый раствор $\text{Cr}(\text{Ge})$ при выращивании кристаллов Ca_2GeO_4 . Иными словами, уровень Ферми зафиксирован в запрещенной зоне кристалла существенно выше уровня перезарядки хрома.

Как и у $3d$ -ионов в полупроводниках, ВС имеют гигантскую кратность вырождения $g_{10} = 550$, которую нельзя объяснить в рамках обычной чисто электронной модели. В (4) и (5) слева кратность электронного вырождения $g_{e0} = 3$ в соответствии со спиновым триплетом, справа добавляется либо удваивающий сомножитель в (4), либо утраивающий — в (5) из-за возникающего орбитального вырождения в e - или t_2 -состояниях. Тогда $g_{e10} = g_{e1}/g_{e0}$ должен быть равен 2 или 3. Так же как и для $3d$ -ионов в полупроводниках, большую величину g_{10} можно объяснить изменением фоннного спектра кристалла при возбуждении дефекта с образованием мягких резонансных фоннных мод из-за ослабления силовых постоянных кристалла около дефекта при переходе в орбитально вырожденное, согласно (4) или (5), состояние [12]. Тогда концентрация Cr^{4+} в основном состоянии определяется выражением

$$N(\text{Cr}^{4+}) = N_0(\text{Cr}^{4+})[1 + \alpha_{10}T^3 \exp(-E_{10}/kT)]^{-1}, \quad (6)$$

где путем подбора параметров с наиболее близким расположением расчетной кривой $N(T)$ к экспериментальной на рис. 7 получено $\alpha_{10} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}$ и $E_{10} = 0.01 \text{ eV}$. Согласно [12], при частоте фоннного резонанса ω_p много меньше дебаевской ω_D

$$\alpha_{10} \approx \frac{g_{e1}}{g_{e0}} \left(\frac{k}{\hbar\omega_p} \right)^3, \quad (7)$$

откуда для варианта (5) с $g_{e10} = 3$ получается $\hbar\omega_p \approx 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, т.е. $\omega_p \approx 0.1\omega_D$, если считать, что температура Дебая германата кальция, как и у германия, около 300 К.

Энергетическая близость основного и возбужденного состояний в (5) дает основание предположить, что и при низких температурах большая часть центров Cr^{4+} находится в наблюдаемом с помощью ЭПР $3d^3(e^2, t_2)s_p^1$ состоянии из-за наличия деформационных напряжений в кристалле, которые сильнее влияют на более делокализованные кон-латтинджеровские состояния и понижают их энергию по отношению к основному состоянию слева в (5). Этим определяется вторая причина резкого различия в ожидаемой и определенной из данных ЭПР концентрации центров Cr^{4+} . Для люминесценции основное и возбужденное состояния в (5) энергетически практически неотличимы, но состояние справа в (5) более благоприятно из-за большого статистического веса и больших возможностей для дипольных бесфоннных переходов.

В заключение отметим, что кристаллы $\text{Cr}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ обладают сравнительно медленно спадающей с температурой интенсивностью люминесценции в актуальной для лазерной оптоволоконной техники полосе длин волн около $1.3 \mu\text{m}$ при возбуждении $1 \mu\text{m}$ полупроводниковым гетеролазером. Люминесценция наблюдалась вплоть до 573 К, спад интенсивности люминесценции замедляется при 350 К. Впервые наблюдался спектр ЭПР в этих кристаллах, идентифицированный как принадлежащий замещающим германий ионам Cr^{4+} . Спектр наблюдался до температуры 110 К. Определен g -тензор фактора спектроскопического расщепления. Малое отклонение осей g -тензора от кристаллографических осей свидетельствует о существенно меньшем, чем у ионов Cr^{4+} в форстерите, искажении точечной и трансляционной симметрии вблизи иона хрома.

Исследована температурная зависимость ЭПР Cr^{4+} в германате кальция, обнаружено возбужденное состояние с малой энергией активации и гигантской кратностью вырождения, подобное тем, что ранее наблюдались у примесных $3d$ -ионов группы железа в алмазоподобных полупроводниках. Так же как и в случае этих полупроводников, гигантская кратность вырождения может быть объяснена возникновением мягких квазилокальных резонансных фоннных мод кристалла при возбуждении дефекта. Представляется важным отметить, что, подобно свободным $3d$ -ионам или атомам с известной конкуренцией на энергетической шкале между $3d$ - и $4s$ -состояниями, аналогичная конкуренция имеет место между $3d$ -состояниями примесного иона и более делокализованными условно обозначенными s -состояниями Кона–Латинджера. Последние можно рассматривать как "генетически" происходящие из $4s$ -, $4p$ -состояний свободного иона [13,14]. Причем эта конкурирующая энергетическая близость $3d$ - и s -состояний примесных $3d$ -ионов, по-видимому, является распространенным явлением, так как наблюдается как в сравнительно узкозонных полупроводниковых кристаллах, так и в существенно широкозонном и ионном соединении Ca_2GeO_4 .

Обнаруженные особенности состояний электронов, локализованных на примесном ионе Cr^{4+} , вероятно, будут полезны для количественного определения сил осцилляторов фотостимулированных электронных переходов и определения условий существования лазерно-эффективных d -центров. Для увеличения лазерной эффективности кристаллов $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ представляет интерес изучение возможности увеличения доли примесных атомов хрома в четырехзарядном состоянии путем смещения уровня Ферми к валентной зоне за счет дополнительного легирования акцепторными примесями Na, Al или кислородной нестехиометрии.

Авторы благодарны Пасхину Ю.В. за помощь в измерении угловых зависимостей ЭПР.

Список литературы

- [1] V. Petricevic, A.B. Vukov, J.M. Evans, R.R. Alfano. *Optics Lett.* **21**, 1750 (1996).
- [2] W. Jia, H. Liu, S. Jaffe, W.M. Yen. *Phys. Rev.* **B43**, 7, 5234 (1991).
- [3] K.R. Hoffman, J. Casas-Gonzales, S.M. Jacobson, W.M. Yen. *Phys. Rev.* **B44**, 22, 12 589 (1991).
- [4] Г.С. Шакуров, В.Ф. Тарасов, А.Н. Гавриленко. *ФТТ* **37**, 7, 499 (1995).
- [5] Е.С. Демидов, А.А. Ежевский, В.В. Карзанов. *ФТП* **17**, 4, 661 (1983).
- [6] Е.С. Демидов, А.А. Ежевский. *ФТП* **19**, 9, 1629 (1985).
- [7] Е.С. Демидов. Автореф. докт. дисс. Изд-во ННГУ, Н. Новгород (1994).
- [8] Е.С. Демидов, А.А. Ежевский. *Завод. лаб.* **47**, 11, 42 (1981).
- [9] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1973). Т. 1. 652 с.
- [10] Л.А. Сорин, М.В. Власова, В.Д. Лавадовский. *Введение в радиоспектроскопию парамагнитных монокристаллов*. Наук. думка, Киев (1969). 256 с.
- [11] Е.С. Демидов. *ФТТ* **34**, 1, 37 (1992).
- [12] Е.С. Демидов. *ФТТ* **27**, 6, 1896 (1985).
- [13] Е.С. Демидов, В.А. Усков. *ФТТ* **16**, 3, 963 (1974).
- [14] Е.С. Демидов, В.А. Усков. *ФТП* **8**, 8, 1607 (1974).