04,08

Вольфрамат цинка: люминесценция и магнитный резонанс

© М.Ю. Артёмов[1], В.А. Важенин[1], А.П. Потапов[1], К.А. Субботин[2,3], Ю.И. Зимина[2,3], А.В. Фокин[1], А.В. Попов[3,4], О.Н. Лис[2]

[1] Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), Екатеринбург, Россия
[2] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
[3] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[4] Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 25 ноября 2025 г.
Принята к публикации 27 ноября 2025 г.

В разных частях монокристалла вольфрамата цинка, легированного тулием и литием, обнаружено заметное различие в поведении кинетики затухания люминесценции ионов тулия. На четырех частях этого кристалла проведены ЭПР исследования неконтролируемых примесных ионов Fe^{3+}, Cr^{3+} и Gd^{3+} с целью определения их концентраций и степени ассоциации центров Gd^{3+}-V_{Zn}, Gd^{3+}-Li_{Zn}, возможно коррелирующих с оптическими характеристиками.

Ключевые слова: вольфрамат цинка, примесные ионы, люминесценция, парамагнитный резонанс

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62579.332-25

1. Введение

Кристалл Tm:$ZnWO_4$ является перспективной активной средой твердотельных лазеров двухмикронного диапазона, работающих на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. Лазеры этого диапазона нашли широкое применение в лазерной хирургии [1], дистанционном зондировании атмосферы [2] в качестве источников накачки для лазеров среднего инфракрасного диапазона [3,4] и многих других сферах. Кристалл Tm:$ZnWO_4$ как активная среда таких лазеров обладает целым рядом преимуществ, в том числе:

– значительным неоднородным уширением полос излучения и поглощения ионов Tm^{3+} [5,6], удобным для диодной накачки лазеров и для получения ультракоротких импульсов в режиме синхронизации мод;

– существенным штарковским расщеплением основного состояния $^3H_6$ ионов Tm^{3+}, что приводит к снижению порога генерации благодаря очень слабому спектральному наложению полосы излучения на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ и поглощения на обратном переходе [2,3,7,8], что позволяет получать лазерную генерацию тулия на указанном переходе на длинах волн, превышающих 2μm [5];

– высокими значениями и сильной анизотропией пиковых сечений поглощения и стимулированной люминесценции [5,6], что является необходимым условием получения интенсивного и линейно-поляризованного лазерного излучения.

Помимо этого, кристаллы $ZnWO_4$ обладают неплохой теплопроводностью [9] и могут быть выращены методом Чохральского [3,10]. При этом оптимизация вида (ионы Li^+) и шихтовой концентрации зарядового компенсатора гетеровалентного замещения $Zn^{2+} \rightarrow Tm^{3+}$ позволило довести коэффициент распределения активатора между кристаллом и расплавом до вполне приличной величины 0.45, а доступные фактические концентрации активатора в кристалле — до нескольких at.% (здесь и далее — по отношению к Zn^{2+}) при сохранении приемлемого оптического качества и механических прочностных характеристик образцов [6].

Как известно, в схеме работы двухмикронных тулиевых лазеров на вышеуказанном спектральном переходе при полупроводниковой диодной накачке в уровень $^3H_4$ ключевую роль играет процесс кросс-релаксации ($^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$; $^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$). В случае эффективного протекания этого процесса квантовый выход оптической накачки и генерации двухмикронных тулиевых лазеров существенно превышает 100 %. Важнейшим и наиболее информативным инструментом изучения указанного процесса является измерение и анализ кинетики затухания люминесценции ионов тулия с уровня $^3H_4$ при различных концентрациях активатора в одной и той же матрице.

Исследуя кинетику затухания данной люминесценции в серии кристаллов Tm, Li:$ZnWO_4$ с различными сочетаниями концентраций легирующих примесей, мы обнаружили особое поведение кинетик, измеренных на разных участках одного и того же образца (см. рис. 1),

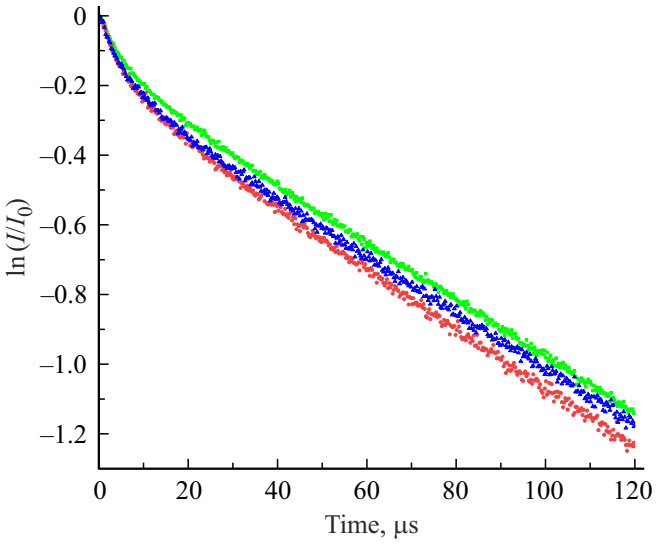


Рис. 1. Кинетики затухания люминесценции ионов тулия с уровня $^3H_4$ на различных участках образца 4 % Tm + 4 % Li (начало — синие точки, середина — зеленые, конец — красные). Длина волны возбуждения — 808 nm, длина волны мониторинга — 825 nm, температура — 300K.

выращенного из расплава с номинальными концентрациями Tm и Li по 4 at.% каждого (далее по тексту — 4 % Tm + 4 % Li).

На конечной стадии кинетики (спустя 40 μs после прохождения Δ-импульсного возбуждения и далее) кривые затухания люминесценции для всех участков кристалла моноэкспоненциальны и различаются между собой довольно слабо (аппроксимация этих участков моноэкспоненциальной функцией показывает времена жизни 132 μs, 126 μs и 120 μs для начального, серединного и конечного участка образца, соответственно). Эти отличия легко объяснить постепенным увеличением концентрации тулия по длине образца в силу не очень высокого коэффициента распределения тулия между кристаллом и расплавом в этом образце [6]. Действительно, исследование поляризованных спектров оптического поглощения указанных частей данного образца при 300 K выявило незначительное монотонное возрастание концентрации ионов Tm^{3+} от начала к концу були от 0.92 ± 0.08 до 0.99 ± 0.03 at.% по отношению к цинку.

Вместе с тем, начальные стадии кинетик затухания люминесценции этого образца (не более 40 μs после прохождения Δ-импульсного возбуждения) имеют аномально высокую скорость распада. При этом вид этой стадии кинетики для серединной части образца заметно отличается от такового для начальной и конечной частей. Это может говорить о том, что в разных частях этого кристалла имеют место серьезные отличия в:

– концентрациях ассоциатов ионов тулия друг с другом;

– концентрациях неконтролируемых микропримесей, принимающих активное участие в тушении люминесценции;

– центровых составах ионов Tm^{3+}, т. е., по наличию, виду и/или концентрациям точечных дефектах, находящихся в ближайшем окружении указанных ионов. Такие дефекты вносят существенные возмущения в кристаллическое поле на ионах тулия, что может влиять на вероятности излучательных и безызлучательных процессов;

Однако, по результатам данного исследования можно констатировать отсутствие кардинальной разницы в концентрации лития на различных участках кристалла, поскольку ранее [6] было установлено, что спектры поглощения кристаллов Tm:$ZnWO_4$, содержащих и не содержащих литий, заметно отличаются по форме полос (по соотношению вероятностей отдельных штарковских компонентов спектральных переходов). В спектрах, снятых на различных участках кристалла $ZnWO_4$: 4 % Tm + 4 % Li никаких подобных различий не обнаружено.

Для дальнейшей проверки различных версий, обуславливающих причины упомянутых различий в кинетиках затухания люминесценции мы провели исследования различных участков образца $ZnWO_4$: 4 % Tm/4 % Li методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который, как известно, чувствителен как к различиям в ближайшем окружении парамагнитных (спектроскопически-активных) центров, так и к микроконцентрациям случайных парамагнитных примесей, могущих быть центрами безызлучательной релаксации возбужденных состояний редкоземельных активаторов в лазерных кристаллах.

В нашей работе [11] методом ЭПР в кристалле $ZnWO_4$, легированном только тулием, были исследованы неконтролируемые примесные центры Fe^{3+} (электронный спин $S = 5/2$), Cr^{3+} (S = 3/2) и Gd^{3+} (S=7/2) (так называемые Fe1, Cr1 и Gd1), заместившие ионы Zn^{2+} и сохранившие симметрию позиции C_2 [12–16]. Наряду с указанными моноклинными парамагнитными центрами (ПЦ) наблюдались ЭПР спектры триклинных центров (Fe2, Fe3, Cr2, Cr3), сигналы которых как сателлиты сопровождали переходы Fe1, Cr1 в большом диапазоне ориентаций магнитного поля [17,18]. Напротив, триклинные центры Gd2, Gd3 имели весьма отличное от Gd1 ориентационное поведение. Скорее всего, все перечисленные центры обусловлены димерными комплексами парамагнитного иона с близкой вакансией цинка. Следует заметить, что триклинные центры с цифрами 2 и 3 связаны операцией C_2 кристалла, а их спектры становятся эквивалентными при **B** ∥ **b** и когда **B** находится в плоскости **a**–**c** (**B** — вектор индукции магнитного поля).

В работе [19] мы исследовали ЭПР неконтролируемых примесных центров Fe^{3+}, Cr^{3+}, Gd^{3+} в кристаллах $ZnWO_4$ с примесью в шихте 5 at.% Yb + 5 at.% Li, 4 at.% Yb + 16 at.% Li и 7 at.% Tm + 24 at.% Li. Ориентационное поведение моноклинных центров Fe1, Cr1 и

Gd1 в этих кристаллах удовлетворительно описывалось спиновым гамильтонианом (СГ) с параметрами, полученными в работах [11–16]. Триклинные центры Fe2, Fe3, Cr2, Cr3, Gd2, Gd3 исчезли или сильно потеряли интенсивность, но появились новые спутники (ПЦ Fe2L, Fe3L, Cr2L, Cr3L) с иным расстоянием по полю от переходов Fe1 и Cr1, которые были отнесены авторами к димерным центрам с участием Li_{Zn}. Один из спутников Fe1 оказался не триклинным, а моноклинным (Fe4L). На крыльях центров Gd1 в ограниченном диапазоне углов появились сигналы-сателлиты.

Измерение ориентационного поведения положений переходов димерных ПЦ (Fe2L, Fe3L, Fe4L, Cr2L, Cr3L) позволило в процедуре оптимизации получить наборы параметров СГ, описывающие наблюдаемые угловые зависимости. Однако отсутствие в спектре междублетных переходов заставляет сомневаться в истинности полученных величин, так как приводит к получению в процедуре оптимизации множества локальных минимумов.

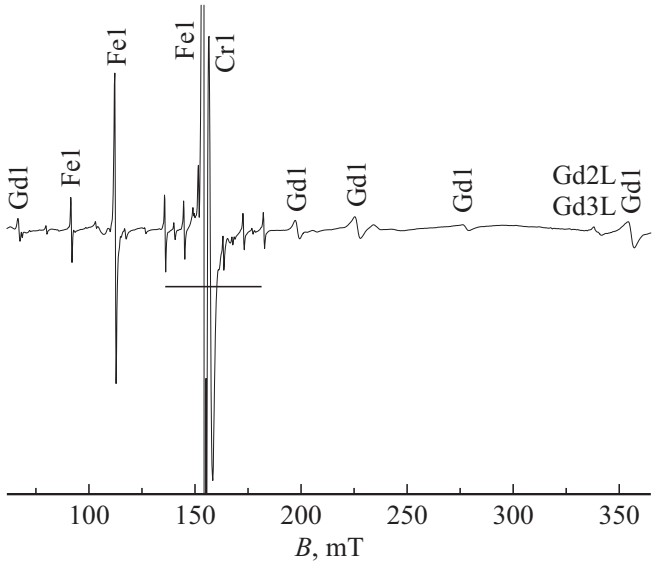


Рис. 2. ЭПР спектр образца t1 на частоте 9576 MHz при $\theta = 90^\circ$ в плоскости **a**−**c** (см. рис. 3, 5, 6). Горизонтальный отрезок указывает на положение шести компонент сверхтонкой структуры Mn^{2+}.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристалл вольфрамата цинка ($ZnWO_4$) с примесью в шихте 4 at.% Tm + 4 at.% Li был выращен методом Чохральского. Описание синтеза шихты, выращивания и отжига кристалла приведено в работах [7,8,11]. Данный кристалл был разрезан на четыре части, из которых были сделаны пригодные для ЭПР исследований образцы, названные t1, t2, t3 и t4. Образец t1 вырезан из конечной части були, образец t4 — из начальной, а образцы t2 и t3 — из серединной. Все образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды с полированными гранями (N_g, N_p, N_m), ортогональными осям оптической индикатрисы. Оказалось, что грани N_p и N_m у всех образцов повернуты вокруг N_g примерно на 10°.

Пространственная группа $ZnWO_4$-P2/c (C_{2h}^4) № 13, параметры элементарной ячейки $a = 4.69$ Å, $b = 5.72$ Å, $c = 4.92$ Å, $\beta = 90.6^\circ$ [20]. Оба катиона в кристалле окружены шестью ионами кислорода, образующими моноклинно искаженные октаэдры, локальная группа симметрии позиций Zn^{2+} и W^{6+} — 2 (C_2). Связь кристаллографических осей с осями оптической индикатрисы для нелегированного $ZnWO_4$ приведена в работах [5,8].

Зависимости положений ЭПР переходов от ориентации измерялись при вращении магнитного поля в плоскостях **a**−**c** и ось N_m − **b** ||Y на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в магнитных полях до 1.5 T. Параметры СГ приводятся в лабораторных системах координат XYZ (Z || оси N_m, Y|| **b**), в локальной СК xyz центра Cr1 (z повернута от оси +**a** к +**c** на 4.2° [14]) и в главной СК (ГСК) тензора тонкой структуры второго ранга D (параметр $b_{20} = D$).

Образец в резонаторе спектрометра крепился к торцу кварцевой трубки, закрепленной в штатном автоматическом гониометре. Для измерения угловых зависимостей положений ЭПР сигналов в плоскости **a**−**c** между трубкой и образцом вклеивался 10°-клин. Начальная установка кристалла в микроволновом резонаторе (ось $N_m \parallel B$) производилась путем наблюдения луча лазера, отраженного от полированной грани образца N_g через штатное окно резонатора.

Ориентационное поведение сигналов моноклинных центров хорошо описывается в двух плоскостях параметрами СГ, приведенными в [11]. Угловые зависимости положений переходов центров Gd1 в плоскости **a**−**c** приведены на рис. 3, там же показано ориентационное поведение сигналов, обнаруженных нами в *t*-образцах триклинных центров Gd2L, Gd3L (в плоскости **a**−**c** два триклинных центра эквивалентны). Скорее всего эти центры принадлежат димерным ассоциатам $Gd^{3+}_{Zn^{2+}}$-$Li^{+}_{Zn^{2+}}$.

Кроме того, на высокополевых крыльях трех переходов Gd1 наблюдаются сателлиты (красные точки), имеющие похожие на угловые зависимости Gd1 и, видимо, обусловленные димерами Gd^{3+} с далекими ионами лития. На рис. 3 также приведены результаты расчета с параметрами [11] углового поведения двух переходов центров Gd2, Gd3, отнесенных в [11] к димерным ассоциатам с участием вакансий цинка. Оказалось, что местами во всех *t*-образцах вдоль расчетных линий располагаются цепочки экспериментальных точек, соответствующих слабым ЭПР сигналам. Следовательно, в *t*-образцах небольшое количество димерных центров $Gd^{3+}_{Zn^{2+}}$-$V_{Zn^{2+}}$ сохранилось.

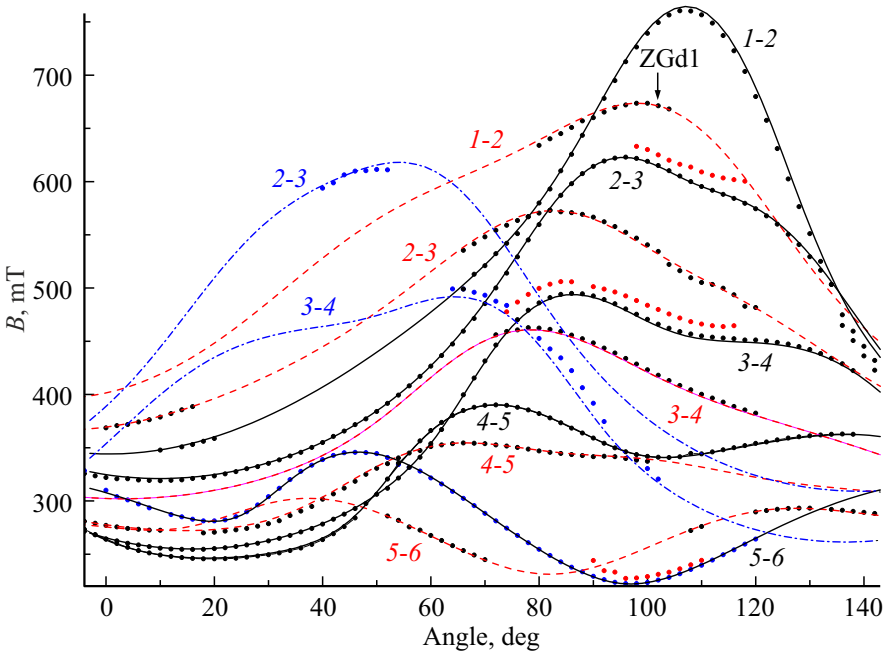


Рис. 3. Угловые зависимости положений ЭПР переходов ($i-j$ -номера уровней энергии) центров Gd1 (сплошные черные кривые), Gd2L, Gd3L (штриховые красные), Gd2, Gd3 (штрихпунктирные синие) в плоскости **a**–**c** образца t3. Красные точки — положения спутников переходов Gd1. Ноль оси абсцисс — N_m.

3. Результаты и обсуждение

Кристаллы вольфрамата цинка *t*-серии, легированные 4 at.% Tm + 4 at.% Li, демонстрируют интенсивные ЭПР спектры центров Fe1 и Cr1, а также более слабые Gd1 (так называемых первых центров) и ПЦ Mn^{2+}, исследованных ранее в работах [11,19]. Следует заметить, что спектры t-серии более разрешенные, чем полученные на образцах с легированием в шихте 5 at.% Yb + 5 at.% Li, 4 at.% Yb + 16at.% Li и 7 at.% Tm + 24 at.% Li [19], этот факт обусловлен как меньшей концентрацией примесей, так и, видимо, особенностями режимов выращивания. На рис. 2 приведена низкополевая часть спектра образца t1 с интенсивными сигналами Fe1, Cr1 и Gd^{3+}.

На рис. 3 хорошо видно, что все наблюдаемые центры Gd^{3+} (один моноклинный и три триклинных) демонстрируют эффекты низкой симметрии, в частности несовпадение положений экстремумов угловых зависимостей (осей) разных переходов, а также асимметрию угловых зависимостей [21]. Эти явления обусловлены несовпадением у низкосимметричных центров главных осей тензоров тонкой структуры второго, четвертого и шестого рангов.

Результаты оптимизации параметров СГ [22] триклинных ПЦ Gd2L, Gd3L методом наименьших квадратов с использованием положений переходов в двух плоскостях приведены в табл. 1, там же приведены параметры центров Gd1 и Gd2, Gd3 из работы [11]. Главная магнитная ось моноклинного ПЦ Gd1 с учетом результатов [14] повернута от оси +**a** к +**c**

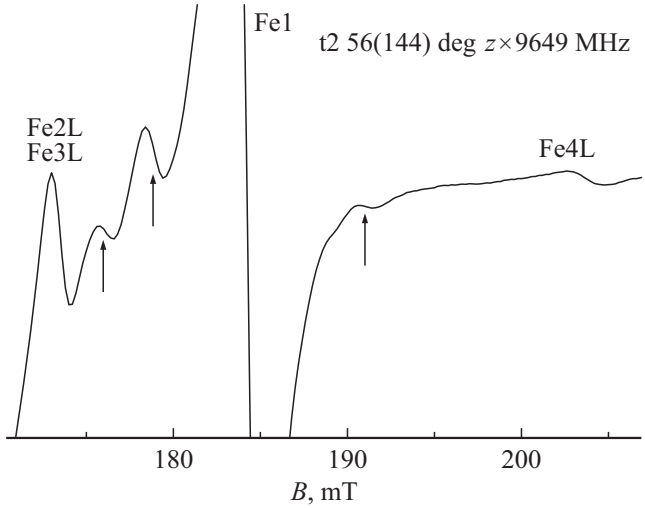


Рис. 4. Фрагмент ЭПР спектра перехода 3–4 центра Fe1 и его спутников в образце t2 на частоте 9649 MHz при $\theta = 56°$ в плоскости **a**–**c** (рис. 5). Стрелками помечены положения трех не исследованных сателлитов.

на $\sim 73°$. Поворот системы координат центров Gd2, Gd3 в ГСК тензора D происходит последовательно вокруг ZYZ на углы $\alpha_2 = 6.1°$, $\beta_2 = 61.3°$, $\gamma_2 = 177°$; $\alpha_3 = 173.9°$, $\beta_3 = 118.7°$, $\gamma_3 = -2.9°$, соответственно, для центров Gd2L, Gd3L в ГСК поворот тензора D на углы $\alpha_{2L} = 92.6°$, $\beta_{2L} = 93.6°$, $\gamma_{2L} = 175.7°$; $\alpha_{3L} = 87.4°$, $\beta_{3L} = 86.5°$, $\gamma_{3L} = -4.3°$. При этом, как видно (табл. 1), тензор тонкой структуры четвертого ранга остается недиагональным. Параметры шестого ранга из-за экспе-

Таблица 1. Параметры* СГ центров Gd1, Gd2, Gd3 и Gd2L, Gd3L в разных системах координат, $g = 1.991$. b_{nm}, c_{nm} и среднеквадратичное отклонение расчета от эксперимента $F(n)$ в MHz, РНП в GHz, (n) — количество экспериментальных резонансных значений

	Gd1 ГСК тензора D [11]	Gd2, Gd3 Z центра Cr1 [11]	Gd2, Gd3 ГСК тензора D [11]	Gd2L, Gd3L Z $\|\|$ N_m, эта работа	Gd2L, Gd3L ГСК тензора D, эта работа
b_{20}	1872	251	1854	202	−1773
b_{21}	0	3469	0	389	0
b_{22}	1409	2943	1400	3314	−1369
b_{40}	−1.7	−62	−19	−42	−56
b_{41}	377	9	244	273	−118
b_{42}	223	−27	−195	−77	20
b_{43}	−156	−383	−530	537	356
b_{44}	−310	−219	−185	−249	−177
c_{21}	0	±621	0	±502	0
c_{22}	0	±566	0	±312	0
c_{41}	0	75	−19	119	77
c_{42}	0	15	−75	−19	−190
c_{43}	0	108	−117	−80	−64
c_{44}	0	−137	−123	−88	138
РНП	$\sim 8 + 7 + 11 = 26$	–	$\sim 9 + 7 + 10 = 26$	–	$\sim 11 + 6 + 8 = 25$
$F(n)$	18(632)	25(450)	–	15(196)	–

* Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

риментальных погрешностей оценить не удалось. Для определения параметров СГ триклинного центра, представленного сателлитами на крыльях переходов Gd1, было слишком мало экспериментальных данных.

Параметры СГ второго ранга трех центров гадолиния в ГСК тензора **D** (согласно табл. 1) отличаются очень мало, что говорит о слабом влиянии компенсатора на величину начального расщепления, тогда как оси ГСК тензора D сильно развернуты (так угол между осями z центров Gd2, Gd3 и Gd2L, Gd3L составляет $\sim 90°$).

В отличие от работ [11,19] в ЭПР спектрах t-образцов наблюдается множество сателлитов сигналов ПЦ Fe1 (рис. 4, 5) с близким ориентационным поведением (см. рис. 5). Лишь для крайних на рис. 4 спутников первого центра (Fe2L, Fe3L и Fe4L) удалось собрать экспериментальные данные, достаточные для определения параметров их СГ. В процедуре оптимизации параметров СГ указанных центров использовались угловые зависимости положений всех внутридублетных переходов при вращении магнитного поля в двух плоскостях.

В случае центров Fe2L, Fe3L нам удалось идентифицировать их высокополевые междублетные переходы 2−3 и 4−5 в обеих исследуемых плоскостях (рис. 6, 7). На рис. 7 видно, что сигналы моноклинных центров Fe1 и Cr1 вблизи плоскости **a**−**c** имеют экстремумы, а триклинные ПЦ Fe2L, Fe3L при уходе от направления N_m перестают быть эквивалентными. Внесение полученных для Fe2L, Fe3L данных в процедуру оптимизации привело к результатам табл. 2.

Поворот системы координат центров Fe2L, Fe3L в ГСК тензора D происходит последовательно вокруг ZYZ на углы $\alpha_{2L} = 170°$, $\beta_{2L} = 50.4°$, $\gamma_{2L} = 88.6°$; $\alpha_{3L} = 10°$, $\beta_{3L} = 129.6°$, $\gamma_{3L} = -91.4°$. Для центра Fe4L в ГСК тензора D поворот на углы $\alpha_{4L} = 0°$, $\beta_{4L} = 130°$, $\gamma_{4L} = 270°$. Как видно в табл. 2 параметры СГ и РНП центров Fe2L, Fe3L и Fe4L в ГСК тензора D довольно близки как друг к другу, так и к параметрам Fe1: $b_{20} = -20960$ MHz, $b_{22} = 14805$ MHz, РНП = 138 GHz, что говорит о небольшом возмущении Fe^{3+} присутствием в его окрестности иона лития. Параметры СГ центра Fe4L получены при учете лишь внутридублетных переходов, но предсказываемые ими угловые зависимости для перехода 4−5 попадают в область не идентифицированных экспериментальных резонансов (рис. 6). Скорее всего, здесь наблюдается не один димерный центр (см. рис. 6) с резонансными полями, промежуточными между зависимостями Fe1 и Fe4L. Кстати, на рис. 4, 5 наблюда-

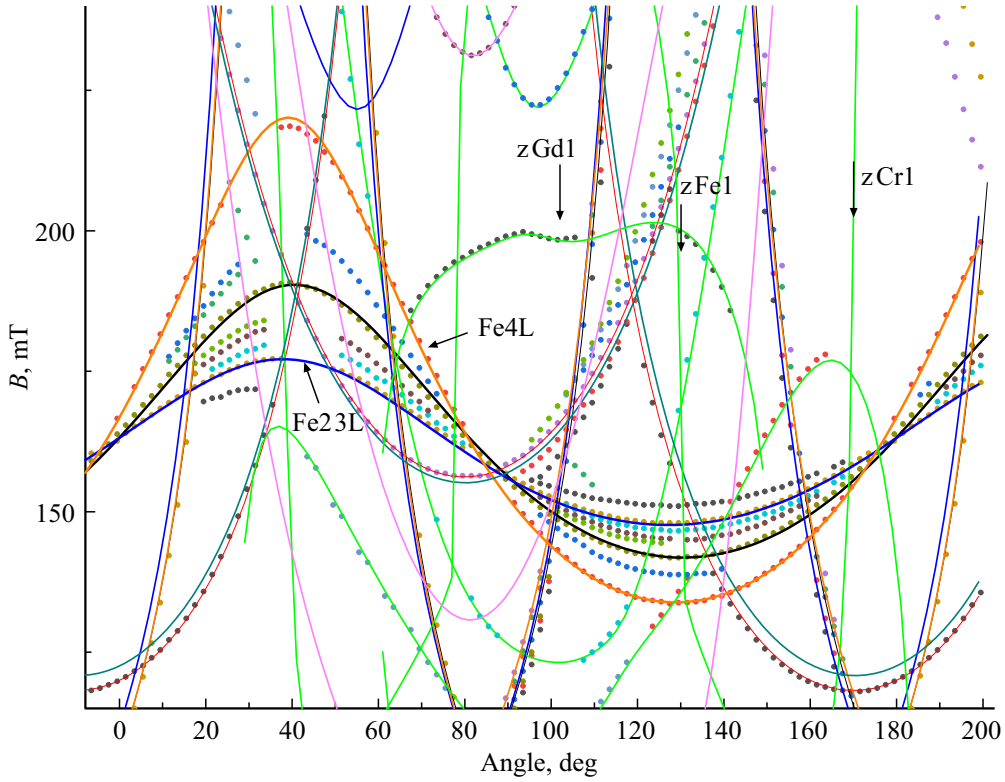


Рис. 5. Ориентационное поведение перехода 3–4 центра Fe1 и его спутников в плоскости **a**–**c** на частоте 9649 MHz. ПЦ Fe1 — черные кривые, Fe2L, Fe3L — синие, Fe4L — оранжевые. Сигналы центров гадолиния, попавшие в поле рисунка — зеленые и фиолетовые кривые (см. рис. 3), ПЦ хрома — красные. Ноль оси абсцисс — N_m.

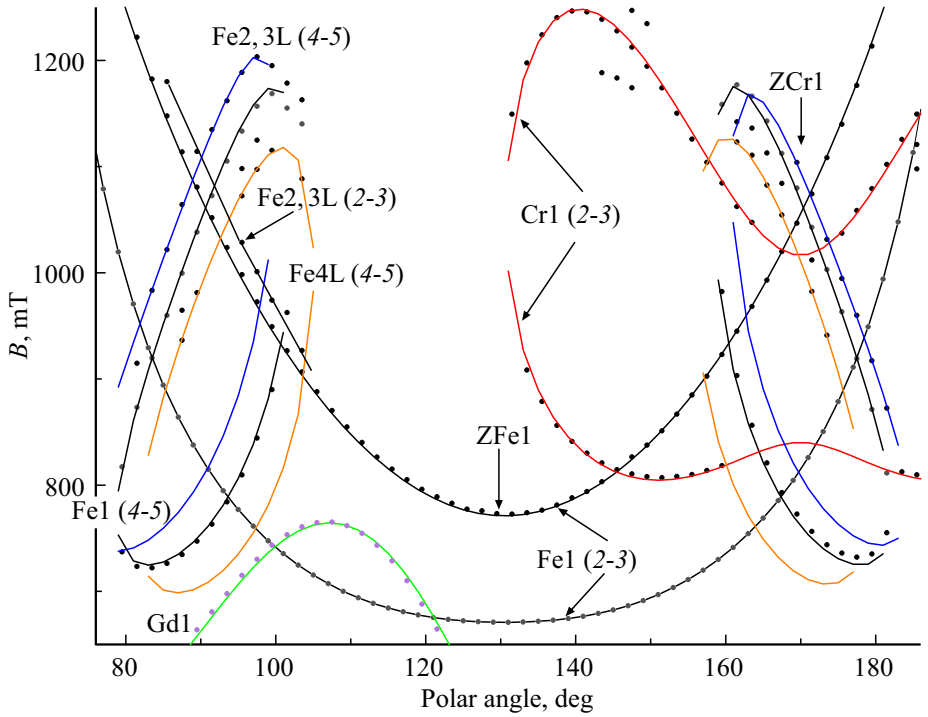


Рис. 6. Фрагмент угловой зависимости положений переходов центров Fe1 (черные кривые), Fe2L, Fe3L (синие) и Cr1 (красные) в плоскости **a**–**c** на частоте 9649 MHz. Оранжевые кривые — зависимости перехода 4–5 центра Fe4L, предсказываемые параметрами табл. 2. Ноль оси абсцисс — N_m.

Таблица 2. Параметры* СГ центров Fe2L, Fe3L и Fe4L в t-образцах, $g = 2.002$. b_{nm}, c_{nm} и $F(n)$ в MHz, РНП в GHz, (n) — количество экспериментальных резонансных значений

	Fe2L, Fe3L		Fe4L		Fe1
	Z ∥ оси N_m	ГСК тензора D	Z ∥ оси N_m	ГСК тензора D	ГСК тензора D [12]
b_{20}	2610	−22070	1060	−21680	−20961
b_{21}	80080	0	76120	0	0
b_{22}	−7560	−16840	−10440	−12300	14805
b_{40}	−212	−357	123	75	196
b_{41}	−530	943	243	0	0
b_{42}	−3131	−194	−148	−697	−107
b_{43}	−121	−1921	−4064	0	0
b_{44}	1399	−2242	−24	−724	−1038
c_{21}	∓15352	0	0	0	
c_{22}	±2187	0	0	0	0
c_{41}	±452	−1323	0	0	0
c_{42}	±702	−996	0	0	0
c_{43}	∓2350	8408	0	0	0
c_{44}	±523	−213	0	0	0
РНП	64 + 81 = 145	–	57 + 82 = 139	–	61 + 77 = 138
$F(n)$	51 (308)	–	48 (230)	–	–

* Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

Таблица 3. Параметры* СГ триклинных центров Cr2L, Cr3L в t-образцах, $g = 1.96$. b_{2m}, c_{2m} и $F(n)$ в MHz, РНП в GHz, (n) — количество экспериментальных резонансных значений

Параметры	Cr2L, Cr3L Z ∥ оси N_m, эта работа	Cr2L, Cr3L, ГСК, эта работа	Cr1, ГСК [11,14]
b_{20}	24590	30170	+25490
b_{21}	−50640	0	0
b_{22}	−8160	10410	−7230
c_{21}	±31550	0	0
c_{22}	∓8300	0	0
РНП	∼ 61	–	∼ 51
$F(n)$	110(140)	–	–

* Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

ется по крайней мере пять литиевых ПЦ железа. В связи с этим отнесение наблюдаемых (внутридублетных и междублетных) переходов к определенному центру сильно затруднено.

Информацию о междублетном переходе триклинных ПЦ Cr2L и Cr3L удалось получить при измерении ЭПР спектров (рис. 7) в плоскости, повернутой вокруг Y на +18° относительно плоскости (ось $N_m - \mathbf{b} \| Y$). В стандартной для t-образцов плоскости эти переходы не наблюдаются. Угол поворота плоскости определялся по факту совпадения положений резонансов в двух перпендикулярных исследуемых плоскостях.

На рис. 8 хорошо видно, что наблюдается еще один триклинный центр Cr^{3+} (синие кривые) и несколько моноклинных. Полученные угловые зависимости положений трех переходов Cr2L и Cr3L (рис. 8) с учетом данных о внутридублетных резонансах из плоскости a-c в результате процедуры оптимизации дали параметры СГ, приведенные в табл. 3 в двух системах

Таблица 4. Отношение концентраций литиевых и вакансионных ассоциатов гадолиния к концентрации центров Gd1 в t-образцах.

	$t1$	$t2$	$t3$	$t4$
c(Gd-Li)/c(Gd1)	0.065	0.075	0.086	0.072
c(Gd-V)/c(Gd1)	0.026	0.041	0.049	0.044

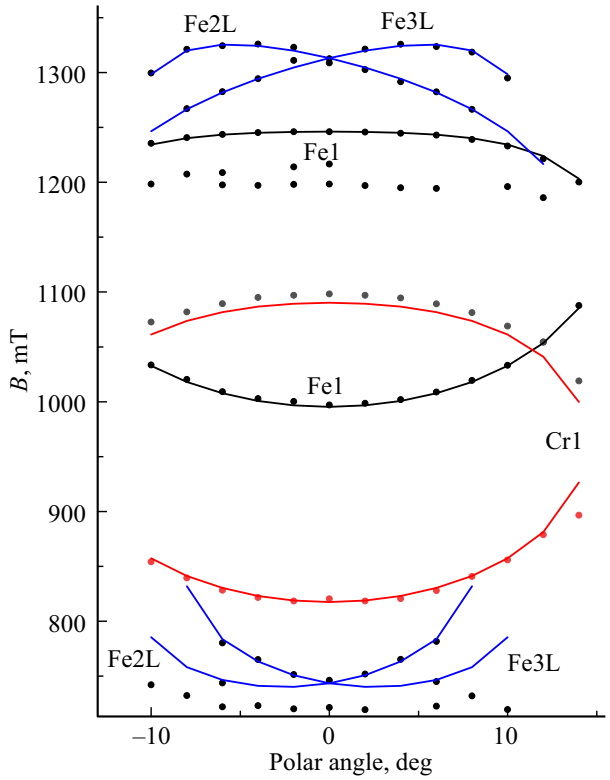


Рис. 7. Угловая зависимость положений переходов 2−3 центров Fe1 (черные кривые), Fe2L, Fe3L (синие) и Cr1 (красные) в плоскости ось N_m−**b** ||Y (образец t1) на частоте 9571 MHz. Не идентифицированные на рисунке экспериментальные точки, скорее всего, принадлежат димерным центрам $Fe^{3+}_{Zn^{2+}}-Li^{+}_{Zn^{2+}}$, сигналы некоторых из них можно увидеть на рис. 4.

координат. Поворот СК центров Cr2L, Cr3L в ГСК тензора D происходит последовательно вокруг ZYZ на углы $\alpha_{2L} = 141°$, $\gamma_{2L} = 20.7°$, $\beta_{2L} = 137.3°$; $\alpha_{3L} = 39°$, $\beta_{3L} = 159.3°$, $\gamma_{3L} = -43.7°$.

У второго триклинного центра Cr^{3+} (синие кривые на рис. 8) удалось получить угловые зависимости положений в двух плоскостях лишь для перехода 2−3 и в небольшом диапазоне углов. Этого оказалось недостаточно для определения надежных параметров СГ.

Степень искажения шестикратного окружения моноклинных центров Fe1, Cr1 и Gd1 иллюстрируют значения параметров b_{20} и b_{22} в главных системах координат (табл. 1−3, рис. 4), учитывая тот факт, что у ПЦ в кубическом окружении (октаэдрическом в $ZnWO_4$) эти параметры имеют нулевые значения. Понижение симметрии димерных ПЦ до триклинной отражается как на величинах b_{20} и b_{22}, так и на ориентации ГСК тензора D. При этом изменение b_{20} за счет появления близкого компенсирующего заряд Li_{Zn} составляет единицы %, лишь b_{22} у центров Fe^{3+}, Cr^{3+} меняется на величину, превышающую 10 %.

Записи спектров (рис. 2), использованные для построения ориентационного поведения положений ЭПР переходов (рис. 3, 5−8), не позволяют качественно оценить интенсивности наблюдаемых сигналов. Для улучшения качества записей в ориентациях магнитного поля $\theta = 0°$, 60° и 110° (рис. 3, 5) было проведено многократное прохождение с увеличенным временем измерения в каждой точке и суммирование полученных спектров. Спектр Mn^{2+} и Fe^{3+} при $\theta = 0°$ из-за малой ширины сигналов

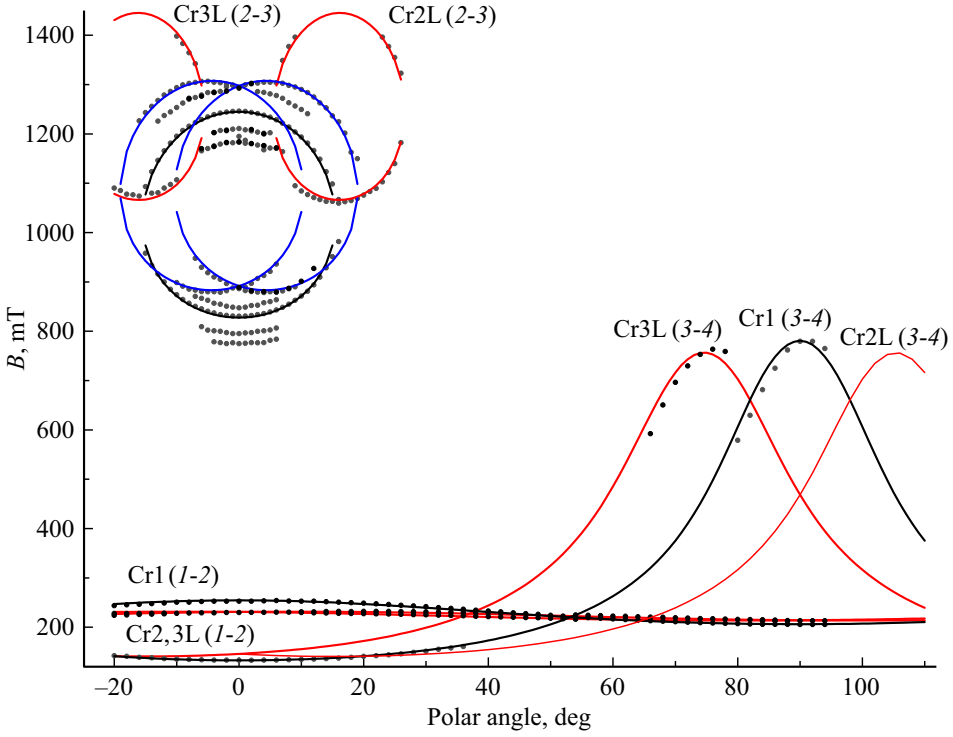


Рис. 8. Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов ПЦ Cr1 (черные кривые), Cr2L и Cr3L (красные) при вращении магнитного поля от направления, отстоящего в плоскости **a**−**c** на +18° от оси N_m, к оси **b** ||Y (образец t1) на частоте 9576 MHz.

Mn^{2+} записывался с малой амплитудой (0.1 mT) магнитной модуляции и уменьшенной величиной (0.025 mT) шага по полю. За интегральную интенсивность принималось произведение пиковой интенсивности первой производной линии поглощения I_{pp} на квадрат ширины линии между экстремумами первой производной ΔB_{pp}.

Результаты для центров гадолиния приведены в табл. 4. Как видно, лишь отношение концентраций c(Gd-V)/c(Gd1) заметно (~ 1.7 раза) изменялось в серии исследованных образцов, а концентрации димерных центров не превышали единицы %. Однако в образце с 4 at.% Tm (без лития) в шихте согласно работе [11] отношение концентрации c(Gd-V)/c(Gd1) ≈ 0.4. Скорее всего, в *t*-образцах ионы лития, в основном, локализуются заметно дальше от гадолиния, чем вакансии цинка, и дают сигналы в крыльях сигналов Gd1, увеличивая их интенсивности. Что-то подобное можно заметить на спектрах Fe^{3+} (рис. 4, 5), для которых удалось измерить угловые зависимости положений только для удаленных от переходов Fe1 сигналов димерных ПЦ.

Отношение интегральных интенсивностей Mn/Fe1 в серии t-образцов с хорошей точностью оказалось постоянным. Замечено, что интегральная интенсивность сигналов Fe1, Cr1 и Gd1 в ряду образцов t1–t4 с учетом их массы уменьшилась на ~ 30 %, ~ 20 % и ~ 10 %, соответственно.

Указанный тренд интенсивности центров гадолиния прекрасно согласуется с тенденцией изменения концентрации ионов Tm^{3+} по длине були, выявленной методами поляризованной оптической абсорбционной спектроскопии и приведенной во Введении, согласно которой, от начала (образец t4) к концу були (образец t1) концентрация тулия монотонно растет также примерно на 10 %. Это подтверждает корректность нашего подхода, согласно которому гадолиний можно рассматривать как удобный для ЭПР исследований маркер кристаллохимического поведения и других редкоземельных ионов (в том числе тулия) в кристалле $ZnWO_4$.

4. Заключение

Обнаружено различие в поведении кинетики затухания люминесценции, измеренной на разных участках одного и того же образца $ZnWO_4$, выращенного методом Чохральского (с примесью в шихте 4at.% Tm + 4at.% Li). Сделана попытка методом ЭПР обнаружить корреляцию поведения кинетики затухания люминесценции с концентрацией и степенью ассоциации неконтролируемых парамагнитных ионов Fe^{3+}, Cr^{3+} и Gd^{3+}.

В результате ЭПР исследований четырех t-образцов из этого монокристалла вольфрамата цинка, идентифицированы переходы триклинных ПЦ Gd^{3+}, ассоциированных с ионами лития, локализованными в позициях цинка, и определены параметры их СГ. Кроме того, в этих образцах наблюдались слабые ЭПР сигналы димерных ПЦ Gd^{3+}-V_{Zn}. Детектирование в высоких полях междублетных переходов аналогичных центров Fe^{3+} и Cr^{3+} с участием ионов лития позволило уточнить параметры их спиновых гамильтонианов и корректно определить величины РНП.

В ряду образцов t1–t4 наблюдается изменение отношения концентраций c(Gd-V)/c(Gd1) и некоторое уменьшение интегральной интенсивности сигналов Fe1, Cr1 и Gd1. Связаны ли эти изменения с различиями в кинетике затухания люминесценции разных участков кристалла сказать пока трудно. Для этого требуются дальнейшие исследования.

В частности, исследуемые образцы кристалла $ZnWO_4$:4at.% Tm + 4at.% Li могут отличаться поведением сопутствующих ионов Fe^{2+} или ионов Tm^{3+} и их ассоциатов (как с компенсаторами заряда, так и друг с другом), что можно наблюдать только при температурах жидкого гелия и на больших микроволновых частотах. Также, возможно, отличия между образцами проявится в рамках измерений спектров поглощения и люминесценции образцов при криогенных температурах.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации, тема № FEUZ-2023-0017 с использованием оборудования УЦКП „Современные нанотехнологии“ УрФУ (рег. № 2968).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] V.B. Mikhailik, H. Kraus. J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 1181 (2006).
[2] V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, V.A. Nefedov, B.I. Zadneprovski. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **486**, 395 (2002).
[3] L.L. Nagornaya, A.M. Dubovik, Y.Y. Vostretsov, B.V. Grinyov, F.A. Danevich, K.A. Katrunov, V.M. Mokina, G.M. Onishchenko, D.V. Poda, N.G. Starzhinskiy, I.A. Tupitsyna. IEEE Trans. Nucl. Sci. **55**, *3*, 1469 (2008).
[4] П.А. Попов, С.А. Скробов, А.В. Матовников, Н.В. Митрошенков, В.Н. Шлегель, Ю.А. Боровлев. ФТТ **58**, *4*, 827 (2016). [P.A. Popov, S.A. Skrobov, A.V. Matovnikov, N.V. Mitroshenkov, V.N. Shlegel, Yu.A. Borovlev. Phys. Solid State **58**, *4*, 853 (2016).]
[5] Gh.Z. Elabedine, K. Subbotin, P. Loiko, Z. Pan, K. Eremeev, Y. Zimina, Y. Didenko, S. Pavlov, A. Titov, E. Dunina, L. Fomicheva, A. Kornienko, A. Braud, R.M. Solé, M. Aguiló, F. D'ıaz, W. Chen, P. Volkov, V. Petrov, X. Mateos. Opt. Mater. **157**, 116039 (2024).
[6] Yu.I. Zimina, K.A. Subbotin, A.I. Titov, P.A. Volkov, Ya.S. Didenko, D.A. Lis, S.K. Pavlov, E.V. Zharikov. Phys. Wave Phenom. **33**, 227 (2025).

[7] K.A. Subbotin, A.I. Titov, S.K. Pavlov, P.A. Volkov, V.V. Sanina, D.A. Lis, O.N. Lis, Y.I. Zimina, Y.S. Didenko, E.V. Zharikov. J. Cryst. Growth **582**, 126498 (2022).
[8] A. Volokitina, S.P. David, P. Loiko, K. Subbotin, A. Titov, D. Lis, R.M. Sole, V. Jambunathan, A. Lucianetti, T. Mocek, P. Camy, W. Chen, U. Griebner, V. Petrov, M. Aguilo, F. D'ıaz, X. Mateos. J. Lumin. **231**, *231*, 117811 (2021).
[9] M. Buryi, V.V. Laguta, J. Hybler, M. Nikl. Phys. Status Solidi B **248**, 993 (2011).
[10] E.N. Galashov, V.A. Gusev, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev. Crystallography Reports **54**, *4*, 689 (2009).
[11] В.А. Важенин, А.П. Потапов, К.А. Субботин, М.Ю. Артёмов, Ю.И. Зимина, А.В. Фокин, А.И. Титов, Д.А. Лис, П.А. Волков. ФТТ **67**, 478 (2025).
[12] W.G. Nilsen, S.K. Kurtz. Phys. Rev. **136**, A262 (1964).
[13] А.А. Галкин, Г.Н. Нейло, Г.А. Цинцадзе. ФТТ **9**, 359 (1967).
[14] S.K. Kurtz, W.G. Nilsen. Phys. Rev. **128**, 1586 (1962).
[15] Е.Н. Емельянова, Н.В. Карлов, А.А. Маненков, В.А. Миляев, А.М. Прохоров, С.П. Смирнов, А.В. Ширков. ЖЭТФ **44**, 868 (1963).
[16] А.А. Рядун, Е.Н. Галашов, В.А. Надолинный, В.Н. Шлегель. Журнал структурной химии **53**, 696 (2012).
[17] A. Watterich, M. Wöhlecke, H. Müller, K. Raksanyij, A. Breitkopf, B. Zelei. J. Phys. Chem. Solids **53**, 889 (1992).
[18] В.А. Ацаркин, Л.П. Литовкина, М.Л. Мейльман. ФТТ **7**, 3099 (1965).
[19] В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, К.А. Субботин, А.В. Фокин, Ю.И. Зимина, А.И. Титов, Д.А. Лис. ФТТ **67**, 1654 (2025).
[20] W.S. Brower Jr., P.H. Fang. J. Appl. Phys. **41**, 2266 (1970).
[21] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 270 с.
[22] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.

Редактор Ю.Э. Китаев