

УДК 534.8, 538.222

© 1991

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИАГ : Cr МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*И. Ш. Ахмадуллин, В. А. Голенищев-Кутузов,  
С. А. Мигачев, А. Г. Охримчук, А. В. Шестаков*

Методом акустического электронного парамагнитного резонанса (АЭПР) исследована система  $Y_3Al_5O_{12} : Cr$ . Впервые обнаружено резонансное поглощение гиперзвука ионами  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$ , исследованы угловые зависимости спектров АЭПР при вращении  $H_0$  в плоскостях (001) и (110). Измеренное значение  $g$ -фактора ионов  $Cr^{4+}$ , локализованных в октаэдрическом окружении, составляет  $g_{\parallel} = 1.44 \pm 0.06$ . В рамках теории кристаллического поля построена схема спиновых уровней иона  $Cr^{4+}$ .

Недавно была осуществлена лазерная генерация на кристаллах иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), легированных ионами  $Cr^{4+}$  [1]. Стабилизация ионов  $Cr^{4+}$  в структуре ИАГ обычно достигается одновременным легированием ионами  $Ca^{2+}$  либо  $Mg^{2+}$ . Однако такое легирование может сопровождаться образованием центров окраски, обладающих собственными полосами поглощения и люминесценции [2]. Все это усложняет интерпретацию происходящих физических процессов. Причем если оптические спектры иона  $Cr^{4+}$  в ИАГ сравнительно изучены [3-5], то информация о спектрах парамагнитного резонанса отсутствует. В то же время методы магнитного резонанса позволяют осуществлять структурные исследования зарядовых компенсаторов и ионов легирования. Структура же ИАГ позволяет образовывать большое количество парамагнитных центров, различающихся по локализации в решетке. С одной стороны, это усложняет интерпретацию получаемых данных, а с другой стороны, предоставляет больше возможностей в смысле создания различных ситуаций. (К примеру, катионы здесь локализуются в трех различных координациях: кубической, октаэдрической и тетраэдрической). Знание структурных особенностей и энергетического спектра примесей позволяет более адекватно рассматривать физические процессы, происходящие в кристаллах при лазерной генерации, уточнить роль тех или иных структурных неоднородностей (ионы легирования, вакансии и пр.).

Установление структуры энергетического спектра ионов с четным числом электронов (некрамерсовы ионы), к которым относится и  $Cr^{4+}$ , традиционными методами магнитной радиоспектроскопии наталкивается на серьезные экспериментальные трудности. Во внешнем магнитном поле некрамерсовы ионы образуют спиновые дублеты, переходы внутри которых ( $\Delta m = \pm 2, \pm 4$ ) запрещены для магнитной составляющей СВЧ-поля. Для возбуждения же переходов с  $\Delta m = \pm 1$  существенным препятствием является большая величина начального расщепления (для  $Cr^{4+}$  в  $Al_2O_3$ ,  $D \cong 8 \text{ см}^{-1}$  [6]). К тому же данные ионы обычно обладают сильным электрон-фононным взаимодействием, что приводит к ширинам линий, достигающим единиц килоэрстед для 3-см диапазона СВЧ; это обстоятельство весьма усложняет регистрацию спектров. Наиболее подходящими методами исследования таких систем могут быть акустический ЭПР [7] и

термическое детектирование [8]. Сложность их по сравнению с обычными методами ЭПР явилась причиной ограниченности сведений о спектрах парамагнитного резонанса некрамерсовых ионов. Имеющиеся данные относятся преимущественно к ионам  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и некоторых других кристаллах [6]. Следует отметить, что число кристаллов, в которых экспериментально наблюдался АЭПР, ограничено; до настоящей работы гранаты сюда не входили. Имеющиеся в литературе сведения относятся к исследованию поведения ионов  $\text{Cr}^{4+}$  только в корунде [9-13].

В данной работе сделана попытка применить АЭПР для исследования ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в ИАГ и, таким образом, расширить возможности акустического резонанса.

## 1. Методика эксперимента и результаты

Кристаллы выращивались методом Чохральского из шихты, содержащей помимо основных компонент окись хрома (содержание хрома до 0.5 ат. % по Al). Для стабилизации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в шихту добавлялась окись кальция или магния с содержанием  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  до 0.5 ат. % по иттрию.

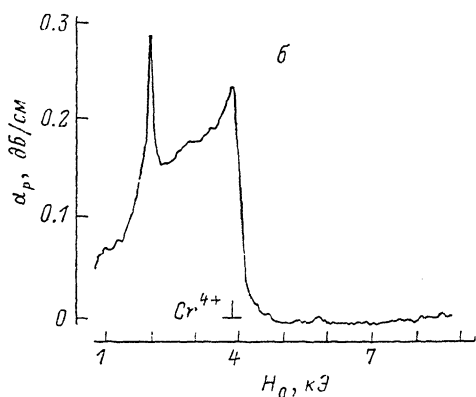
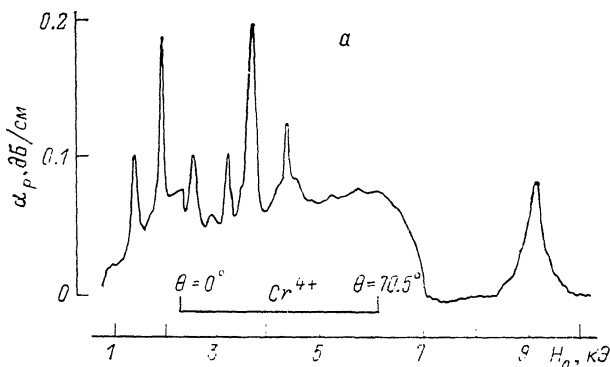


Рис. 1. Спектр АЭПР  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  для ориентации  $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$  (а) и  $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$  (б) кристалла.

Образцам придавалась форма цилиндров с плоскопараллельными и оптически обработанными с точностью до  $5''$  торцами. Образующая цилиндра составляла угол не более  $1^\circ$  с направлением  $[001]$  кристалла. Возбуждение акустических колебаний осуществлялось на частоте 8.9 ГГц пьезоэлектрическими тонкопленочными преобразователями  $\text{ZnO}$ , напыленными на подслое  $\text{Al}$ . Регистрация спектров производилась на импульсном спектрометре АЭПР при температурах 1.7—4.2 К. При этом измерение скорости звука свидетельствовало о том, что возбуждались продольные акустические колебания. Интенсивность гиперзвука выбиралась такой, чтобы не создавать заметного насыщения. Конструкция резонатора позволяла при необходимости создавать на образцах большую интенсивность электрической компоненты СВЧ. Ориентация образцов в поле  $\mathbf{H}_0$  устанавливалась по уг-

ловой зависимости спектров ЭПР ионов  $Fe^{3+}$ , которые входили в качестве неконтролируемой примеси. Линии ЭПР  $Fe^{3+}$  существенно уже, чем у  $Cr^{3+}$ , что позволяло ориентировать образцы в магнитном поле с точностью до  $1^\circ$ . Для облегчения интерпретации полученных методом АЭПР результатов предварительно изучались угловые зависимости спектра  $Cr^{3+}$  в этих образцах, при этом рабочая частота спектрометра ЭПР выбиралась максимально близкой (с точностью до  $\pm 3$  МГц) к частоте импульсного генератора спектрометра АЭПР. Угловые зависимости спектров АЭПР  $H_p(\theta)$  регистрировались для двух плоскостей. При вращении вектора магнитного поля  $H_0$  в плоскости (001) кристалла волновой вектор  $K$  акустических колебаний

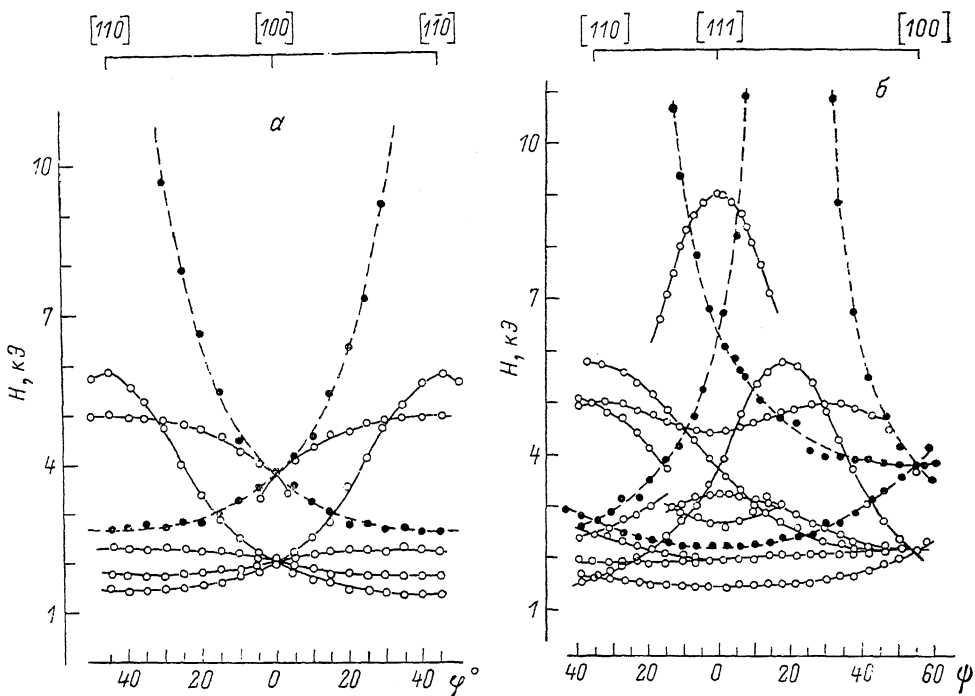


Рис. 2. Угловые зависимости спектров ЭПР и АЭПР при вращении  $H_0$  в плоскости (001) (а) и (110) (б).

$\varphi$  — угол между  $H_0$  и направлением [100],  $\psi$  — угол между  $H_0$  и направлением [111].

составлял всегда угол  $\pi/2$  с направлением  $H_0$ ; при вращении  $H_0$  в плоскости (110) угол между  $H_0$  и  $K$  изменялся от 0 при  $H_0 \parallel [100]$  до  $\pi/2$  при  $H_0 \parallel [110]$ . Спектры АЭПР (зависимость поглощения гиперзвука  $\alpha_p(H_0)$ ) для двух различных ориентаций кристалла приведены на рис. 1, а, б. В наблюдаемых спектрах можно выделить две разновидности линий: симметричные и относительно узкие ( $\Delta H_{1/2} \cong 50 \div 200$  Э, где  $\Delta H_{1/2}$  — ширина линии на ее полувысоте) и более широкие ( $\Delta H_{1/2} > 700$  Э) линии, имеющие широкие «хвосты» со стороны малых полей  $H_0$ . Для ориентации поля  $H_0 \parallel [100]$  имеем суперпозицию одной широкой и двух относительно узких линий (рис. 1, б).

Спектры АЭПР образцов с различной концентрацией хрома были качественно идентичными, но интенсивность всех линий АЭПР в образцах с концентрацией хрома 0.5 ат. % была примерно в 2 раза больше, чем в образцах с концентрацией 0.25 ат. %.

Идентификация спектров проводилась по анализу угловых зависимостей линий ЭПР  $Cr^{3+}$  и АЭПР. На рис. 2, а, б приведены угловые зависимости для вращающего вектора  $H_0$  в двух различных плоскостях. Сплошными линиями приведены угловые зависимости спектров ЭПР  $Cr^{3+}$ , светлыми и зачерненными кружками обозначены угловые зависимости соответственно симметричных и несимметричных линий АЭПР.

Было предпринято исследование температурной зависимости резонансного поглощения акустических колебаний  $\alpha_p(T)$  в диапазоне температур  $1.7 \text{ K} \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ , которое показало, что она совпадает в пределах ошибок измерений для симметричных и несимметричных линий АЭПР.

Далее были проведены эксперименты по насыщению линий ЭПР электрической компонентой СВЧ-поля. Рис. 3 иллюстрирует полученные результаты. На нем приведены два спектра АЭПР при мощностях СВЧ-поля, отличающихся на 12 дБ. При этом усиление подбиралось таким, чтобы оставались неизменными узкие линии. Отчетливо видно существенно более заметное воздействие электрической СВЧ-компоненты на амплитуду несимметричных линий АЭПР.

## 2. Обсуждение результатов. АЭПР $\text{Cr}^{3+}$ в ИАГ

Кристаллическая решетка ИАГ относится к пространственной группе  $1a3d (O_h^{10})$  с общей кубической симметрией. Ионы  $\text{Al}^{3+}$  локализуются в позициях с октаэдрической и тетраэдрической координациями. Примесные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$  только в октаэдрах. Кислородные октаэдры деформированы в направлении оси симметрии  $C_3$  и повернуты на углы  $\alpha = \pm 27.5^\circ$  вокруг  $C_3$ . Как следствие, локальная кубическая симметрия

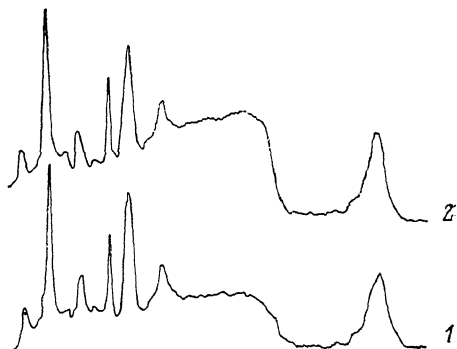


Рис. 3. Насыщение спектров АЭПР электрическим СВЧ-полем.

1 — 0, 2 — 12 дБ.

в месте иона  $\text{Cr}^{3+}$  понижается до тригональной. При этом в общем случае образуется восемь неэквивалентных октаэдрических комплексов, главные оси которых ориентированы вдоль направлений  $\{111\}$ . Однако для спина  $S < 2$  спектр имеет аксиальную симметрию ( $D_{001}$ ) и наблюдаются только четыре набора резонансных линий. Зеемановские уровни иона  $\text{Cr}^{3+}$  описываются спиновым гамильтонианом [14]

$$H = g_{\parallel} \beta H S_z \cos \theta + g_{\perp} \beta H S_x \sin \theta + D [S_z^2 - S(S+1)/3], \quad (1)$$

где  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.977$ ,  $2|D| = 5527$  Э,  $S = 3/2$ ,  $\theta$  — угол между векторами магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  и осью  $Z$  комплекса.

Угловые зависимости линий ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  исследуемых образцов (рис. 2, а, б, сплошные кривые) удовлетворительно описываются гамильтонианом (1). Данное обстоятельство, а также наблюдающаяся в наших экспериментах корреляция угловых зависимостей узких симметричных линий АЭПР и линий ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 2) позволяют идентифицировать эту часть спектра. При этом, вращая вектор  $\mathbf{H}_0$  в какой-либо плоскости, будем иметь суперпозицию четырех спектров, для которых углы  $\theta_i$  меняются, вообще говоря, по-разному, совпадая только для некоторых ориентаций кристалла. В конкретном случае вращения  $\mathbf{H}_0$  в плоскости (001) (рис. 2, а) при  $\varphi = \pm 45^\circ$  углы  $\theta_i$  составляют  $90^\circ$  для одной пары и  $32.25^\circ$  для другой пары спектров. При  $\varphi = 0^\circ$  все восемь комплексов магнитоэквивалентны и все  $\theta_i = 54.75^\circ$ . Соответственно при вращении  $\mathbf{H}_0$  в плоскости (110) (рис. 2, б) имеем суперпозицию четырех спектров, два из которых совпадают. В этом случае при  $\varphi = 32.25^\circ$  углы  $\theta_i$  составляют соответственно  $32.25^\circ$  и  $90^\circ$ ; при  $\varphi = 0^\circ$   $\theta_i$  равны 0 и  $70.5^\circ$ , а для  $\varphi = -54.75^\circ$  все комплексы магнитоэквивалентны и все  $\theta = 54.75^\circ$ .

Ширины линий ЭПР и АЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  имеют близкие значения. Так, для перехода  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  ширина линии на ее полувысоте  $\Delta H_{1/2} \cong \cong 45$  Э для ЭПР и 52 Э для АЭПР.

Из данных по насыщению линий АЭПР электрическим СВЧ-полем вытекает, что широким асимметричным линиям соответствуют электродипольные переходы с  $\Delta m_s = 2$ . Это обстоятельство, равно как необычная форма линии, характерно для некрамерсовых ионов; в нашем случае такими могут быть  $\text{Cr}^{4+}$  либо  $\text{Cr}^{2+}$ . Однако компенсирующая примесь  $\text{Me}^{2+}$ , вводимая в кристаллы ИАГ, способствует образованию четырехвалентных ионов хрома. Далее в известных случаях  $\text{Cr}^{2+}$  обладает эффективным спином  $S=2$ , что приводит к схеме из пяти зеемановских уровней, в которой, кроме переходов внутри дублета  $\Delta m_s = \pm 1$ , становятся возможными и наблюдаются и другие переходы [11]. В нашем же случае угловые зависимости широких асимметричных линий можно аппроксимировать функциями вида  $H_p \sim (\cos \theta_i)^{-1}$ , где  $\theta_i$  — углы между  $\mathbf{H}_0$  и направлениями  $\{111\}$  кристалла. Штриховые кривые на рис. 2, а, б построены из этих предположений. В частности, при  $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$  (рис. 2, б) имеем суперпозицию спектров с  $\theta = 0^\circ$  (одиночный) и  $\theta = 70.5^\circ$  (тройной), а при  $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$  (рис. 2, а) — суперпозицию четырех спектров, для которых  $\theta_i = 54.75^\circ$ .

Характер угловых зависимостей позволяет утверждать, что широкие асимметричные линии АЭПР принадлежат центрам со спином  $S=1$  и магнитными осями комплексов, ориентированными вдоль направлений  $\{111\}$ . Структура ИАГ для такого случая допускает существование только тригональных парамагнитных центров [15]. Наиболее вероятными претендентами на эту роль являются ионы  $\text{Cr}^{4+}$  (электронная конфигурация  $3d^2$ , основной терм свободного иона  ${}^3F$ ). Спиновый гамильтониан ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в тригонально искаженном поле совпадает с (1), измеренное значение  $g$ -фактора составляет  $g_{\parallel} = 1.44 \pm 0.06$ .

Существенным обстоятельством, упомянутым выше, является совпадение температурных зависимостей резонансного поглощения акустических колебаний для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ . На наш взгляд, это свидетельствует о том, что основным состоянием  $\text{Cr}^{4+}$  является спиновый дублет  $m_s = \pm 1$ , а синглет  $m_s = 0$  лежит значительно выше, т. е.  $D < 0$ . Таким образом, ситуация здесь противоположна той, которая имеется для  $\text{Cr}^{4+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Рассмотрим возможные схемы энергетического спектра иона  $\text{Cr}^{4+}$ , в которых основным состоянием будет спиновый дублет. При воздействии тригонально искаженного октаэдрического кристаллического поля на основной терм  ${}^3F$  иона  $\text{Cr}^{4+}$  нижний орбитальный триплет расщепляется на синглет

$$|a\rangle = s|0\rangle + t(|3\rangle - |-3\rangle), \quad 2t^2 + s^2 = 1 \quad (2)$$

с энергией  $E_a$  и дублет

$$|b\rangle = p|2\rangle + q|-1\rangle; \quad |c\rangle = p|-2\rangle - q|1\rangle, \quad p^2 + q^2 = 1 \quad (3)$$

с энергией  $E_b = E_c$ . В волновых функциях (2)–(3) амплитуды  $s$ ,  $t$ ,  $p$ ,  $q$  выражаются через радиальные интегралы кулоновского взаимодействия по  $3d$ -функциям иона  $\text{Cr}^{4+}$ ; орбитальные функции  $|m_L\rangle$  ( $m_L = 0, \dots, \pm 3$ ) представлены двухэлектронными слэтеровскими детерминантами. Значения амплитуд волновых функций (2)–(3) характеризуют относительную величину тригональной и кубической компонент кристаллического поля. При получении (2)–(3) тригональная компонента поля не считалась малой. Учет спин-орбитального взаимодействия проведем в первом порядке теории возмущений, пренебрегая матричными элементами между состояниями (2)–(3) и остальными вышележащими орбитальными уровнями. Получающаяся картина расщеплений определяется как соотношением между константой спин-орбитальной связи  $\lambda$  и  $\delta$  ( $\delta = E_a - E_b$ ), так и знаком тригонального расщепления  $\delta$ . Рассмотрим два случая:  $\delta > 0$  и  $\delta < 0$ .

а)  $\delta < 0$ . В этом случае орбитальный синглет (2) является основным. Полагая  $\lambda \ll \delta$ , находим, что основным состоянием системы в данном случае будет спиновый дублет

$$|\psi_3\rangle = A_1|a1\rangle + B_1|co\rangle; |\psi_4\rangle = A_1|a-1\rangle - B_1|bo\rangle, \\ B_1 \ll A_1 \cong 1/(1 + \alpha^2\lambda^2/2|\delta|)^{1/2} \sim 1 \quad (4)$$

с энергией

$$E_3 = E_4 \cong E_a - \alpha^2\lambda^2/2|\delta|, \quad \alpha^2 = 6(pt + \sqrt{2}sq)^2. \quad (5)$$

Ближайшим по энергии к дублету (4) находится синглет

$$|\psi_9\rangle = C_1|ao\rangle - D_1(|b1\rangle - |c-1\rangle) \quad (6)$$

с энергией

$$E_9 \cong E_3 + \lambda(2p^2 - q^2) - \alpha^2\lambda^2/2|\delta|. \quad (7)$$

Сравнение (5) с (7) показывает, что такой порядок расположения уровней имеет место лишь, если

$$\lambda|\delta| < (2p^2 - q^2)/3(pt + sq\sqrt{2})^2, \quad (8)$$

в противном случае основным состоянием будет спиновый синглет (6). Вырождение по спину дублета (4) снимается ромбическим полем или зеемановским взаимодействием. Между компонентами дублета разрешены переходы  $\Delta m_s = \pm 2$ , что приводит к коэффициенту резонансного поглощения звука  $\alpha_{\text{рез}} \cong A_1^4$ , что, как уже упомянуто, порядка единицы. Получаемое при этом значение  $g$ -фактора

$$g_{\parallel} = B_1^2(2p^2 - q^2) + 2A_1^2 \cong 2A_1^2 \cong 2,$$

т. е. близко к чисто спиновому, что не согласуется с измеренным значением.

б)  $\delta > 0$ . Теперь основным является орбитальный дублет, вследствие чего картина расщеплений меняется. Полагая  $\lambda \ll \delta$  и выполнение условия (8), находим, что в этом случае основным состоянием будет спиновый дублет  $\psi_1, \psi_2$  (мы не учитываем ян-теллеровские деформации ввиду их малости [16])

$$|\psi_1\rangle = |b-1\rangle, |\psi_2\rangle = |c1\rangle, \\ E_1 = E_2 \cong E_b - \lambda(2p^2 - q^2), \quad (9)$$

выше которого находятся дублет (4), у которого, однако,

$$A_1 \ll B_1 \cong (1 + \alpha^2\lambda^2/2\delta)^{-1/2}, \\ E_3 = E_4 \cong E_b - \alpha^2\lambda^2/2\delta,$$

и спиновый синглет (6) с энергией (7). Заметим, что нарушение условия (8) приводит к тому, что основным оказывается синглет (6)–(7). Из вида волновых функций следует, что для  $\Delta m_s = \pm 2$

$$g_{\parallel} = 3q^2, \quad g_{\perp} = 0.$$

Поскольку  $q$  зависит от соотношения между тригональным и кубическим полями, то, полагая  $g_{\parallel} = 1.44$ , находим, что  $q$  должно быть порядка  $1/2$ . При таком значении  $q$  неравенство (8) сводится к

$$\alpha^2\lambda/\delta < 1,$$

что выполняется для типичных значений  $\delta \sim 10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-1}$  и  $\lambda (\text{Cr}^{4+}) = 163 \text{ см}^{-1}$  [17], поскольку  $\alpha \sim 1$ . Таким образом, при  $\delta > 0$  величина наблюдаемого в эксперименте  $g$ -фактора находит удовлетворительное объяснение. Переходы  $\Delta m_s = 2$  внутри дублета (9) становятся возможными при учете кристаллических полей  $V$  более низкой симметрии. Источниками таких полей могут быть упругие деформации кристалла благодаря наличию компенсирующих избыточный заряд  $\text{Cr}^{4+}$  примесей  $\text{Ca}^{2+}$ , специально вводимых в матрицу (об этом свидетельствует значительная ( $\sim 700 \text{ Э}$ ) ширина линии АЭПР ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ). Полагая, что при этом не образуется

локальный электрический момент октаэдров, находим, что симметрия  $V$  является ромбической. Учет ромбичности приводит, как и в случае конфигурации  $3d^1$  [18], к отличной от нуля вероятности перехода между компонентами основного спинового дублета (9).

В наших экспериментах не было выявлено резонансных линий АЭПР, которые можно с определенностью отнести к ионам  $\text{Cr}^{4+}$ , локализованным в тетраэдрических позициях, хотя проведенные исследования оптических спектров [4, 5] указывают на их образование в кристаллах ИАГ:  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mg}$ . Вероятными причинами этого могут являться низкая концентрация образующихся тетраэдрически координированных ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , не позволяющая обнаружить их методом АЭПР, а также их более слабое спин-фононное взаимодействие. Причину последнего можно объяснить в рамках подхода, использованного выше для октаэдрического окружения.

В тетраэдрах основным состоянием иона  $\text{Cr}^{4+}$  будет орбитальный синглет

$$|d\rangle = (|2\rangle - |-2\rangle)/2^{1/2}, \quad E = E_d,$$

ближайшим к которому находится орбитальный дублет

$$|e\rangle = l|-1\rangle + m|3\rangle; |f\rangle = l|1\rangle - m|-3\rangle, \quad E = E_f, \quad l^2 + m^2 = 1. \quad (10)$$

Амплитуды  $l$ ,  $m$  определяются соотношением между кубической и тетрагональной компонентами кристаллического поля. Учет спин-орбитального взаимодействия в пределах состояний  $|d\rangle$ ,  $|e\rangle$ ,  $|f\rangle$  приводит к картине спиновых расщеплений, в которой нижним состоянием является спиновый синглет

$$|\varphi_s\rangle = (2\eta/((E_d - E_s)^2 + 4\eta^2)^{1/2})|do\rangle + ((E_d - E_s)/(2(E_d - E_s)^2 + 8\eta^2)^{1/2}) \times \\ \times (|f1\rangle - |e-1\rangle), \quad (11)$$

$$\eta = \lambda^2(3 + 2l^2 + 2\sqrt{15}lm)/4, \quad \varepsilon = \lambda(3m^2 - l^2),$$

$$E_s \cong E_d - \varepsilon - 4\eta^2/(\delta_i + \varepsilon), \quad \lambda \ll \delta_i,$$

над которым на расстоянии  $\Delta E \cong \varepsilon + 2\eta^2/\delta_i$  ( $\lambda \ll \delta_i$ ) находится спиновый дублет

$$|\varphi_1\rangle = \zeta|d1\rangle - \xi|eo\rangle, \quad |\varphi_2\rangle = \zeta|d-1\rangle + \xi|fo\rangle, \quad (12)$$

$$\zeta = (2\eta/(2(E_d - E_1)^2 + 4\eta^2)^{1/2}), \quad \xi = ((E_d - E_1)/((E_d - E_1)^2 + 2\eta^2)^{1/2}),$$

$$E_1 \cong E_d - 2\eta^2/\delta_i.$$

Полагая, как и в случае октаэдров,  $m > l$ , получаем, что  $\varepsilon > 0$ . Особенность полученного спектра заключается в том, что для типичных значений тетрагонального расщепления  $\delta_i \cong 10^3 \div 10^4$  см<sup>-1</sup> расстояние  $\Delta E$  между спиновыми синглетом и дублетом составляет до нескольких десятков обратных сантиметров. Вследствие этого заселенность дублета (12) при температурах наблюдения АЭПР пренебрежимо мала и переходы  $\Delta m = \pm 2$  между компонентами дублета малоинтенсивны.

Авторы благодарны И. М. Котелянскому за приготовление гиперзвуковых преобразователей.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бородин И. Н., Житнюк В. А., Охримчук А. Г., Шестаков А. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1990. Т. 54. № 8. С. 1500—1506.
- [2] Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Болеста И. М., Васильцев В. И., Витрук Л. Е., Захарко Я. М., Севрюков О. Н. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 3. С. 542—545.
- [3] Гармаш В. М., Житнюк В. А., Охримчук А. Г., Шестаков А. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1990. Т. 26. № 8. С. 1700—1705.
- [4] Грутова Л. И., Кулагин Н. А., Сандуленко В. А., Сандуленко А. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 170—175.
- [5] Житнюк В. А., Охримчук А. Г., Шестаков А. В. // Тез. докл. IX Всес. симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами переходных металлов. Л., 1990. С. 671.

- [6] Голенищев-Кутузов В. А., Самарцев В. В. и др. Магнитная квантовая акустика. М.: Наука, 1977. 200 с.
- [7] Такер Д., Рэмington В. Гиперзвук в физике твердого тела. М.: Мир, 1975. 453 с.
- [8] Moore W. S., Bates C. A., Al-Sharbatl T. // J. Phys. C. 1973. V. 6. N 10. P. L209—L212.
- [9] Hoskins R. H., Soffer B. H. // Phys. Rev. 1964. V. 133A. N 2. P. 490—493.
- [10] Guermer R., Joffrin J., Levelut A., Penne J. // Phys. Rev. 1969. V. 187. N 3. P. 1153—1159.
- [11] Anderson R. S., Bates C. A. // J. Phys. C. 1972. V. 5. P. 3397—3413.
- [12] Golenischev-Kutuzov V. A., Migachev S. A., Shamukov N. A. // Proceed. Conf. Radio and microwave spectroscopy. Poznan, 1977. P. 15—22.
- [13] Адаменко О. В., Ганапольский Е. Н. // УФЖ. 1987. Т. 32. N 1. С. 131—136.
- [14] Schwee L. J., Cunnungham J. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 1. P. 449.
- [15] Мейльман М. Л., Самойлович М. И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М., 1977. 272 с.
- [16] Альтшулер С. А., Козырев Б. Н. ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука. 1972. 672 с.
- [17] Orton J. W. // Electron paramagnetic resonance. London, 1968. 240 p.
- [18] Альтшулер С. А., Башкиров Ш. Ш., Зарипов М. М. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 10. С. 3367—3373.

Казанский  
физико-технический институт

Поступило в Редакцию  
14 декабря 1990 г.