

ЭПР центров $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$ в синтетическом форстерите $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$

© И.Д. Рябов, А.В. Гайстер*, Е.В. Жариков*

Институт литосферы окраинных и внутренних морей Российской академии наук,
Москва, Россия* Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: ryabov@ilran.ru

(Поступила в Редакцию 14 января 2002 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2002 г.)

Впервые методом ЭПР исследованы синтетические монокристаллы форстерита $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$, легированные хромом и литием. Помимо известных центров $\text{Cr}^{3+}(M1)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)$ с локальной симметрией C_i и C_s соответственно обнаружены два новых центра $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)'$ с симметрией C_1 . Определены стандартные параметры в нулевом магнитном поле D и E (ZFS-параметры, в GHz) и главные значения g -тензора: $D = 31.35$, $E = 8.28$, $g = (1.9797, 1.9801, 1.9759)$ для $\text{Cr}^{3+}(M1)'$; $D = 15.171$, $E = 2.283$, $g = (1.9747, 1.9769, 1.9710)$ для $\text{Cr}^{3+}(M2)'$. Установлено, что низкосимметричный эффект несопадения главных осей ZFS- и g -тензоров проявляется особенно сильно (достигает 19°) в случае $\text{Cr}^{3+}(M2)'$. Предложена структурная модель центров $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)'$: $\text{Cr}^{3+}(M1) - \text{Li}^+(M2)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2) - \text{Li}^+(M1)$ соответственно. Определены концентрации обоих центров и показано, что при образовании пар ионов $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$ позиция $M1$ оказывается для хрома в 2 раза более предпочтительной, чем $M2$. На основании полученных данных R_1 -линия (переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), наблюдающаяся в спектрах люминесценции кристаллов $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$ вблизи 699.6 nm, приписана центру $\text{Cr}^{3+}(M1)'$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-15-96715, 02-02-16360, 01-05-65348).

Форстерит, легированный хромом ($\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ или Cr-форстерит), нашел применение в качестве активной среды перестраиваемых лазеров ближнего ИК-диапазона [1–3]. Роль активных лазерных центров играют ионы четырехвалентного хрома. Идентификация иона Cr^{4+} , располагающегося в тетраэдрически-координированной позиции (с локальной симметрией C_s) кремния, с помощью метода ЭПР выполнена в работах [4–9]. По данным ЭПР в $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ присутствуют также ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} в двух структурно-неэквивалентных октаэдрически-координированных позициях $M1$ и $M2$ ионов Mg^{2+} (с локальной симметрией C_i и C_s соответственно) [10,11]. В кристаллах $\text{Cr, Al: Mg}_2\text{SiO}_4$ помимо изолированных ионов $\text{Cr}^{3+}(M1)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)$ обнаружены [12–14] пары ионов $\text{Cr}^{3+}(M1) - \text{Al}^{3+}$ и $\text{Cr}^{3+}(M2) - \text{Al}^{3+}$ (ионы Al^{3+} замещают Si^{4+} и играют роль компенсаторов заряда). Согласно [15], образование этих пар в кристаллах $\text{Cr, Al: Mg}_2\text{SiO}_4$ способствует тушению люминесценции ионов Cr^{3+} и возрастанию относительной интенсивности люминесценции ионов Cr^{4+} в ближней ИК-области, что в свою очередь ведет к улучшению лазерных свойств Cr-форстерита .

Существенное изменение люминесцентных свойств Cr-форстерита обнаружено также при введении примеси лития [16–19], однако только на основе данных оптической спектроскопии выяснить природу активных центров хрома в кристаллах $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$ до конца не удалось. В настоящей работе впервые представлены результаты детального исследования ЭПР двух новых центров Cr^{3+} , образующихся в этих кристаллах. Предварительные результаты опубликованы ранее в [20].

1. Эксперимент

Исследовались монокристаллы $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$ и (для сравнения) $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$, выращенные из расплава методом Чохральского на установке „Кристалл-2“. Шихта содержала MgO марки „ОСЧ 11-2“ и высокодисперсный SiO_2 производства компании „Wacker“ (чистота 99.99+%). Легирующие примеси в форме Cr_2O_3 и Li_2CO_3 вносились в иридиевый тигель ($\varnothing 30 \times 30$ mm) непосредственно перед ростом кристаллов. Вытягивание кристаллов происходило со скоростью 3 mm/h при вращении 12 rpm; рост проводился в атмосфере 100% Ar.

Из выращенных кристаллов изготавливались кубические образцы размером $5 \times 5 \times 5$ или $3 \times 3 \times 3$ mm с ребрами, направленными вдоль кристаллографических осей **a**, **b** и **c** (с точностью не хуже 1.5°); ориентация кристаллов первоначально определялась по ростовой гранке и их естественному плеохроизму (кристаллы окрашены в зеленый, синий и красный цвет при наблюдении в направлении **a**, **b** и **c** соответственно), затем ориентация уточнялась на рентгеновском дифрактометре „Дрон-2“. (Здесь и далее все кристаллографические данные приводятся в установке $Pbnm$).

Измерения ЭПР выполнены на спектрометре „Varian E-115“ в X -диапазоне (~ 9.5 GHz) при комнатной температуре с использованием двойного прямоугольного резонатора „E-231/E-232“ (мода TE_{104}) и частоты модуляции 100 kHz. Значения постоянного магнитного поля определялись с помощью измерителя магнитной индукции „ИМИ Ш1-1“ и частотомера „ЧЗ-38“. В качестве эталона использовался образец

ДФПГ „Д 688“ (ВНИИФТРИ) с $g = 2.0036$, содержащий 4.04×10^{16} парамагнитных центров. Поворот кристалла в резонаторе вокруг двух взаимно перпендикулярных осей осуществлялся при помощи гониометра, имеющего два круга вращения — большой горизонтальный с лимбом и нониусом (0.1°) и малый вертикальный (с лимбом). Для получения угловых зависимостей (через каждые 5°) линий ЭПР в плоскостях **ab**, **bc** и **ca** исследуемый кристалл поворачивался горизонтальным кругом вокруг кристаллографических осей **c**, **a** и **b** соответственно. Ориентация образца контролировалась по спектру ЭПР и в случае необходимости слегка подправлялась (в пределах 1.5°) вертикальным кругом посредством слияния четырех (при ориентации постоянного магнитного поля $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{a}$, **b**, **c**) или двух (при других направлениях \mathbf{B}_0 в плоскостях **ab**, **bc** и **ca**) линий ЭПР от магнитно-неэквивалентных положений парамагнитных центров с магнитной кратностью $K_m = 4$.

Концентрация парамагнитных центров в исследованных образцах определялась методом сравнения интегральных интенсивностей линий этих центров и ДФПГ; двойное интегрирование регистрируемых линий ЭПР выполнялось по стандартной методике [21].

2. Результаты

Сравнительный анализ спектров ЭПР, записанных при различных ориентациях магнитного поля \mathbf{B}_0 в кристаллографических плоскостях **ab**, **bc** и **ca**, как кристаллов $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, так и кристаллов $\text{Cr}:\text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (с примерно одинаковым содержанием хрома и различным содержанием лития), позволил выявить в последних четыре различных парамагнитных центра Cr^{3+} (рис. 1) — два известных центра $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$ и $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})$ и два новых, предварительно обозначенных как $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})'$ и

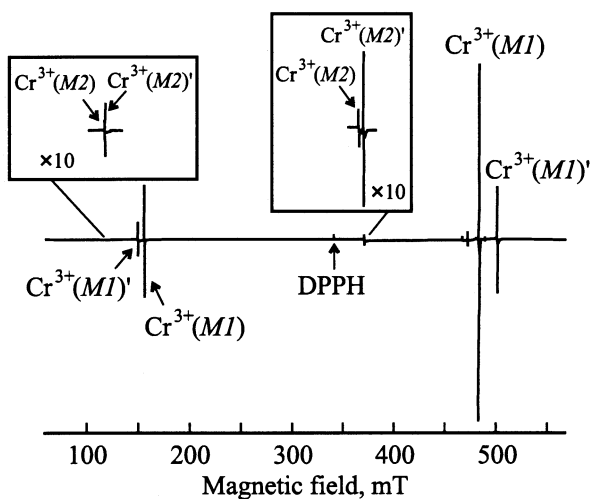


Рис. 1. Спектр ЭПР центров Cr^{3+} в кристалле $\text{Cr}:\text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{b}$; $\nu_0 = 9.52$ GHz. Показаны только наиболее интенсивные узкие линии, соответствующие переходам $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$, изображенным на рис. 3 стрелками.

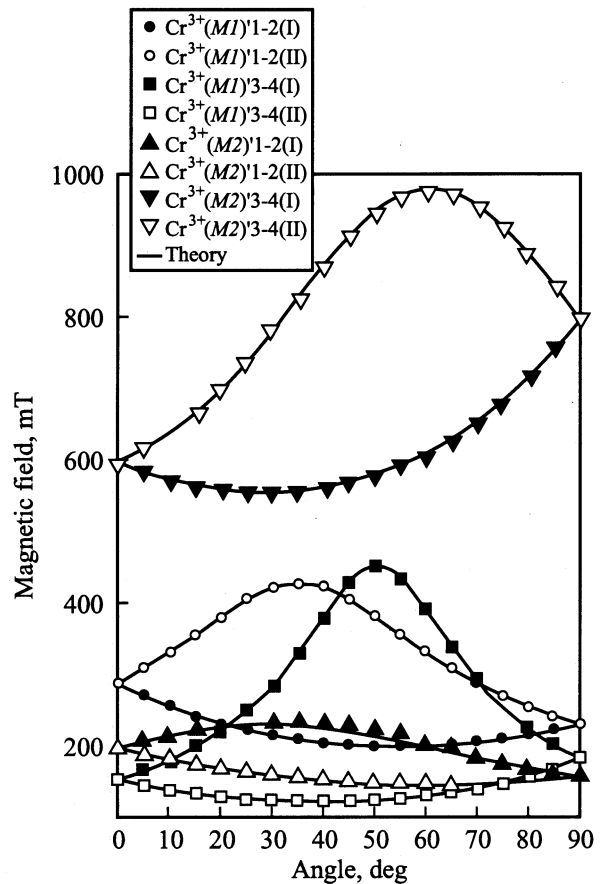


Рис. 2. Угловые зависимости линий ЭПР (переходы $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$) от двух пар (I и II) магнитно-неэквивалентных положений центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})'$ и $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})'$ в кристаллографической плоскости **bc**. Точки — эксперимент, линии — теория ($\nu_0 = 9.5$ GHz).

$\text{Cr}^{3+}(\text{M2})'$. Число магнитно-неэквивалентных положений K_m для обоих новых центров оказалось равным 4. Напомним, что для центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$ и $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})$ оно равно 4 и 2 соответственно [10].

Угловые зависимости линий ЭПР (рис. 2) центров $^{52}\text{Cr}^{3+}(\text{M1})'$ и $^{52}\text{Cr}^{3+}(\text{M2})'$ хорошо описываются спин-гамильтонианом

$$H = H_{\text{ZFS}} + H_{\text{Ze}}, \quad (1)$$

в котором первый член характеризует расщепление в нулевом магнитном поле (Zero-Field Splitting) основного уровня (4A_2)

$$H_{\text{ZFS}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = D_X S_X^2 + D_Y S_Y^2 + D_Z S_Z^2, \quad (2)$$

а второй член — электронное зеемановское взаимодействие

$$H_{\text{Ze}} = \beta \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} = \beta (g_X B_X S_X + g_Y B_Y S_Y + g_Z B_Z S_Z). \quad (3)$$

Главные значения и направления главных осей \mathbf{D} и \mathbf{g} -тензоров, вычисленные с использованием нелинейно-

Таблица 1. ЭПР-параметры (в скобках — среднеквадратичные ошибки в последней значащей цифре) центров $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$ в $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$

Параметры	$\text{Cr}^{3+}(M1)'$	$\text{Cr}^{3+}(M2)'$
D_x, GHz	-2.17 (4) (58.1, 55.1, 51.1)	-2.774 (1) (89.2, 30.2, 59.9)
D_y, GHz	-18.73 (5) (147.8, 73.2, 63.4)	-7.340 (1) (96.3, 119.9, 30.7)
D_z, GHz	20.90 (5) (85.8, 140.2, 50.5)	10.114 (2) (6.4, 93.8, 84.9)
D, GHz	31.35 (8)	15.171 (3)
E, GHz	8.28 (3)	2.283 (1)
δ, cm^{-1}	2.300 (5)	1.0459 (2)
$g_{x'}$	1.9797 (3) (54.6, 59.7, 50.3)	1.9747 (3) (81.6, 15.1, 77.6)
$g_{y'}$	1.9801 (4) (144.6, 68.3, 63.5)	1.9769 (3) (96.5, 101.5, 13.3)
$g_{z'}$	1.9759 (3) (90.6, 141.2, 51.2)	1.9710 (2) (10.7, 99.6, 85.4)

Примечание. Абсолютный знак ZFS-параметров не определялся. Указаны также направления (deg) главных осей D- и g-тензоров (для одного из четырех магнитно-неэквивалентных положений каждого центра) относительно кристаллографических осей (**a**, **b**, **c**).

Таблица 2. Параметры, характеризующие интенсивность линий I_{int} (5) резонансных переходов $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$, показанных на рис. 3 стрелками, в магнитном поле $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{a}$ ($\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{b}$) на частоте $\nu_0 = 9.52 \text{ GHz}$

Центр	Поле B_0, mT	Переход $i \rightarrow j$	$ U_{ji} ^2$	$U_{jj} - U_{ii}$
$\text{Cr}^{3+}(M1)'$	148.9	$1 \rightarrow 2$	1.11	4.55
$\text{Cr}^{3+}(M1)'$	500.6	$3 \rightarrow 4$	4.54	1.25
$\text{Cr}^{3+}(M2)'$	369.5	$1 \rightarrow 2$	2.51	1.64
$\text{Cr}^{3+}(M2)'$	118.4	$3 \rightarrow 4$	0.22	5.74

го метода наименьших квадратов Левенберга–Маркардта (Levenberg–Marquardt) [22] по 204 и 186 экспериментальным точкам для центров $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)'$ соответственно, приведены в табл. 1. Там же даны значения стандартных ZFS-параметров $D = 3D_z/2$ и $E = (D_x - D_y)/2$, а также величины расщепления δ орбитального синглета 4A_2 на два кramerсовских дублета $\varepsilon_{\pm 1/2}$ и $\varepsilon_{\pm 3/2}$

$$\delta = |\varepsilon_{\pm 3/2} - \varepsilon_{\pm 1/2}| = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}. \quad (4)$$

При фиксированной частоте ν_0 микроволнового поля $B_1 \cos 2\pi\nu_0 t$ и сканировании магнитного поля B_0 интегральная интенсивность I_{int} линий ЭПР, как известно [23,24], пропорциональна

$$I_{\text{int}} \propto \frac{N|U_{ji}|^2}{(2S+1)|U_{jj} - U_{ii}|}. \quad (5)$$

Здесь N — концентрация парамагнитных центров в образце, i и j — номера уровней (с энергией E_i и E_j),

между которыми происходит резонансный переход

$$U_{ji} = \langle j | \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} | i \rangle / B_1, \quad (6)$$

$$U_{jj} - U_{ii} = \frac{\partial(E_j - E_i)}{\partial(\beta B_0)} = \left(\langle j | \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} | j \rangle - \langle i | \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} | i \rangle \right) / B_0. \quad (7)$$

Вычисленные для центров $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)'$ с $S = 3/2$ величины $|U_{ji}|^2$ и $U_{jj} - U_{ii}$ (при ориентации векторов $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{b}$) приведены в табл. 2; для эталона ДФПГ: $S = 1/2$, $|U_{21}|^2 = (g_{\text{ДРРП}}/2)^2$, $U_{22} - U_{11} = g_{\text{ДРРП}} = 2.0036$. Концентрация центров $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)'$ в кристаллах $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$, выращенных из расплава с различным содержанием лития и примерно одинаковым содержанием хрома, определялась по линиям ЭПР переходов $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$, показанных на рис. 3 стрелками, с учетом данных табл. 2; результаты нанесены на график (рис. 4). Средние значения (для темных и светлых кружков или темных и светлых квадратов на рис. 4) учитывались при аппроксимации (нелинейная регрессия) зависимостью

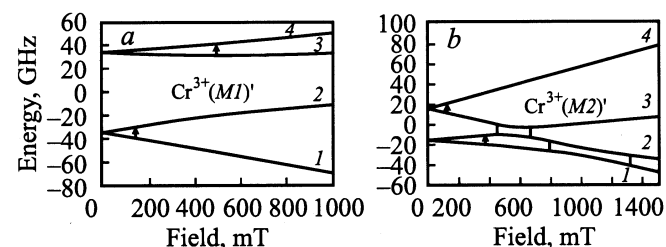


Рис. 3. Уровни энергии и резонансные переходы в магнитном поле (mT): *a* — 148.9 и 500.6 для $\text{Cr}^{3+}(M1)'$; *b* — 118.4, 369.5, 447.7, 666.7, 792.8 и 1318.6 для $\text{Cr}^{3+}(M2)'$. $\nu_0 = 9.52 \text{ GHz}$, $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{a}$.

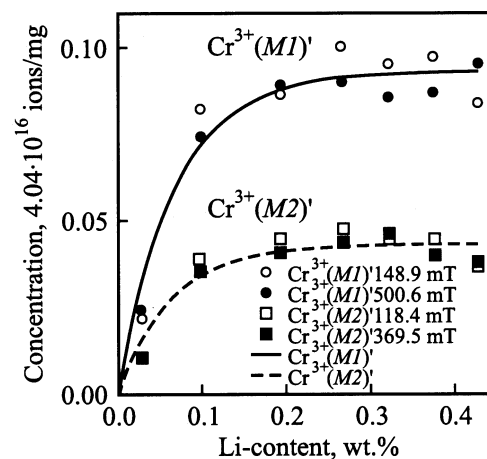


Рис. 4. Концентрация центров $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)'$ в кристаллах $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$ (в единицах $4.04 \cdot 10^{16} \text{ ions/mg}$) в зависимости от содержания лития в расплаве; концентрация хрома в расплаве $\sim 0.05 - 0.06 \text{ wt.}\%$

(линии на рис. 4)

$$N_C = A[1 - \exp(-BN_{Li})], \quad (8)$$

где N_C — концентрация центра (в единицах $N_0 = 4.04 \times 10^{16}$ ions/mg), N_{Li} — концентрация лития в расплаве (wt.%). Для центра $Cr^{3+}(M1)'$ $A = (0.093 \pm 0.003) \times N_0$, $B = 15 \pm 2$ wt.%⁻¹, для центра $Cr^{3+}(M2)'$ $A = (0.043 \pm 0.002) \times N_0$, $B = 16 \pm 3$ wt.%⁻¹.

3. Обсуждение

Один из двух новых центров сначала был обозначен как $Cr^{3+}(M1)'$, поскольку он характеризуется параметрами спин-гамильтониана, направлениями главных ZFS-осей (табл. 1) и угловыми зависимостями линий ЭПР (рис. 2), довольно близкими к аналогичным характеристикам [10,12–14] для центра $Cr^{3+}(M1)$. Приведем здесь для сравнения параметры последнего центра, взятые из работ [12,14]: $D = 30.6 \pm 0.2$ GHz, $E = 8.48 \pm 0.05$ GHz, $g_x = g_y = 1.980 \pm 0.002$, $g_z = 1.974 \pm 0.002$. Поскольку новый центр $Cr^{3+}(M1)'$ обнаруживается только в образцах Cr-форстерита, содержащих литий, разумно предположить образование пары ионов $Cr^{3+}(M1) - Li^+$. Ранее пары ионов $Cr^{3+} - Li^+$ были выявлены методом ЭПР, например, в кристаллах $Cr, Li:Cs_2CdCl_4$ [25] и $Cr, Li:A_2MF_4$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Zn, Cd$) [26,27] (см. также теоретические работы [28,29]). В этих кристаллах два примесных иона — трехвалентный (Cr^{3+}) и одновалентный (Li^+) — замещают два ближайших одинаковых двухвалентных иона M^{2+} ; тем самым сохраняется баланс электрического заряда. Нечто похожее, т.е. одновременное замещение двух изовалентных ионов Mg^{2+} двумя разновалентными ионами Cr^{3+} и Li^+ , происходит и в Cr, Li-форстерите.

Подобными соображениями мы руководствовались и при идентификации другого центра $Cr^{3+}(M2) - Li^+$, вначале обозначенного как $Cr^{3+}(M2)'$. Этот центр является аналогом известного центра $Cr^{3+}(M2)$ с параметрами спин-гамильтониана [12,14]: $D = 21.1 \pm 0.4$ GHz, $E = 2.60 \pm 0.05$ GHz, $g_x = g_z = 1.970 \pm 0.002$, $g_y = 1.979 \pm 0.002$. На центре $Cr^{3+}(M2) - Li^+$ гораздо заметнее, чем на центре $Cr^{3+}(M1) - Li^+$, влияние близлежащего иона Li^+ , которое проявляется в заметном уменьшении абсолютных значений ZFS-параметров (табл. 1), увеличении магнитной кратности до $K_m = 4$, а также в повороте ZFS-осей X и Y на угол $\sim 30^\circ$ относительно аналогичных осей центра $Cr^{3+}(M2)$ [13,14].

Известно [30], что в кристаллах с пространственной группой $Pbnm$ (D_{2h}^{16}) могут существовать активные центры только с локальной симметрией C_s , C_i и C_1 . При симметрии C_i (как для центра $Cr^{3+}(M1)$) или C_1 число магнитно-неэквивалентных положений центра $K_m = 4$, и выделенных направлений нет [30]. При симметрии C_s ,

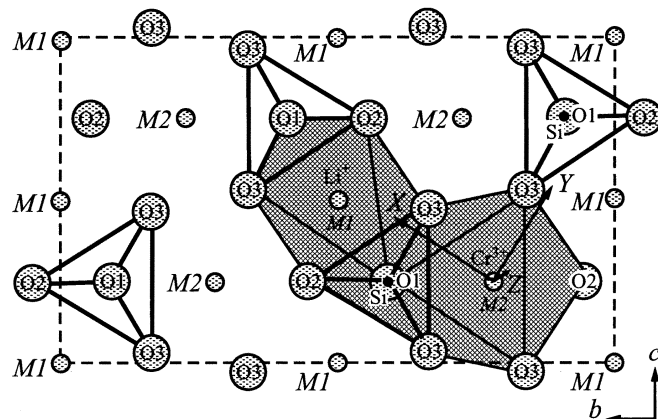


Рис. 5. Структурная модель центра $Cr^{3+}(M2) - Li^+(M1)$.

как в случае центров $Cr^{3+}(M2)$ и $Cr^{3+}(M2) - Al^{3+}$ в форстерите, число магнитно-неэквивалентных положений центра $K_m = 2$, и существует одно выделенное направление (главная ось Y [13,14]) вдоль оси c . Понятно, что при локализации иона Cr^{3+} в позиции $M2$ (в зеркальной плоскости) по соседству с ионом Li^+ , не располагающимся в этой плоскости, происходит образование центра $Cr^{3+}(M2) - Li^+$ не с симметрией C_s , а с более низкой симметрией C_1 . Аналогично при стабилизации пары ионов $Cr^{3+}(M1) - Li^+$ происходит понижение симметрии от C_i до C_1 (образование тройки ионов $Li^+ - Cr^{3+}(M1) - Li^+$ с симметрией C_i представляется нам маловероятным).

Наши расчеты (по структурным данным работы [31]) различных межатомных расстояний и соответствующих направлений в элементарной ячейке форстерита показали, что вектор $M2 - M1$ с направляющими косинусами (0.0126, 0.8842, 0.4669) и длиной 0.3202 nm весьма близок по ориентации к главной X -оси D-тензора для центра $Cr^{3+}(M2)'$ (табл. 1); угол между двумя направлениями равен 3.1° . Это дает веское основание предположить, что ионы Cr^{3+} и Li^+ располагаются в соседних позициях $M2$ и $M1$ (рис. 5). Таким образом, предлагаемая структурная модель центра $Cr^{3+}(M2)'$: $Cr^{3+}(M2) - Li^+(M1)$. Что касается центра $Cr^{3+}(M1)'$, то можно отметить, что и в этом случае из всех векторов $M1 - M_j$ ($j = 1, 2$) в элементарной ячейке форстерита вектор $M1 - M2$ с указанной выше длиной и противоположным направлением ближе всего (угол составляет 12.3°) к одной из ZFS-осей, а именно Z , для одного из четырех магнитно-неэквивалентных положений этого центра, если не считать позиций $M1$ и $M2$, удаленных друг от друга на расстоянии 0.8632 nm (соответствующий угол равен 9.2°). Таким образом, мы предполагаем, что при образовании центра $Cr^{3+}(M1)'$, как и в случае центра $Cr^{3+}(M2)'$, те же самые ближайшие Mg^{2+} -позиции $M2$ и $M1$ заняты ионами Cr^{3+} и Li^+ , но только в обратном порядке, т.е. структурная модель центра $Cr^{3+}(M1)'$: $Cr^{3+}(M1) - Li^+(M2)$.

Полученные данные по концентрациям центров (см. рис. 4 и ср. значения констант A для центров $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)'$, приведенные в тексте после формулы (8)) свидетельствуют о том, что при образовании пар ионов $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$ в Cr, Li -форстерите позиция $M1$ оказывается для хрома примерно в 2 раза более предпочтительной, чем $M2$. Для изолированных ионов $\text{Cr}^{3+}(M1)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)$ аналогичное соотношение составляло по разным данным от 3 : 2 [10] до 4 : 1 [32].

В анализе экспериментальных данных мы не исходили априори из предположения о совпадении главных осей D - и g -тензоров, в отличие от всех авторов упомянутых во введении работ, посвященных изучению ЭПР ионов хрома в Cr -форстерите. Данное предположение, вообще говоря, некорректно, поскольку при локальной симметрии центров C_s , C_i и C_1 могут проявляться эффекты низкой симметрии [30]. Низкосимметричный эффект несовпадения указанных выше осей особенно заметен в случае центра $\text{Cr}^{3+}(M2) - \text{Li}^+(M1)$ (табл. 1) — расхождение главных осей X и X' , также как Y и Y' , достигает приблизительно 19° .

В оптических спектрах люминесценции кристаллов $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ центрам $\text{Cr}^{3+}(M1)$ при достаточно низкой температуре соответствует R_1 -линия 692.7 nm [33,34]. Близость ZFS-параметров для центров $\text{Cr}^{3+}(M1)$ [12,14] и $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ (табл. 1), по-видимому, свидетельствует о слабом возмущении ионами Li^+ кристаллического поля, в котором находятся соседние ионы $\text{Cr}^{3+}(M1)$. Как следствие, при сосуществовании центров $\text{Cr}^{3+}(M1)$ и $\text{Cr}^{3+}(M1)'$ в кристаллах $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$ следует ожидать появления в спектрах люминесценции этих кристаллов двух R_1 -линий (переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), примерно одинаково расщепленных ($\delta \approx 2.3 \text{ cm}^{-1}$) при достаточно низких температурах. Действительно, при $T = 77 \text{ K}$ в спектрах люминесценции кристаллов $\text{Cr, Li: Mg}_2\text{SiO}_4$ мы наблюдали [19] две узкие R_1 -линии вблизи 692.7 и 699.6 nm . На основании полученных в данной работе результатов мы впервые приписываем R_1 -линию 699.6 nm центру $\text{Cr}^{3+}(M1) - \text{Li}^+(M2)$.

Авторы выражают благодарность Л.Д. Исаковой и А.Г. Макаревичу (НЦВО при ИОФАН) за помощь в изготовлении ориентированных образцов.

Список литературы

- [1] V. Petricevic, S.K. Gayen, R.R. Alfano. Appl. Phys. Lett. **53**, 26, 2590 (1988).
- [2] H.R. Verdun, L.M. Thomas, D.M. Andrauskas, T. McCollum, A. Pinto. Appl. Phys. Lett. **53**, 26, 2593 (1988).
- [3] В.Г. Барышевский, М.В. Коржик, А.Е. Кимаев, М.Г. Лившиц, В.Б. Павленко, М.Л. Мейльман, Б.И. Минков. ЖПС **53**, 1, 7 (1990).
- [4] V.G. Baryshevski, M.V. Korzhik, M.G. Livshitz, A.A. Tarasov, A.E. Kimaev, I.I. Mishkel, M.L. Meilman, B.J. Minkov, A.P. Shkadarevich. OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers **10**, 26 (1991).
- [5] M.H. Garrett, V.H. Chan, H.P. Jenssen, M.H. Whitmore, A. Sacra, D.J. Singel, D.J. Simkin. OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers **10**, 76 (1991).
- [6] K.R. Hoffman, J. Casas-Gonzalez, S.M. Jacobsen, W.M. Yen. Phys. Rev. B **44**, 22, 12 589 (1991).
- [7] M.L. Meilman, M.G. Livshitz. OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers **13**, 39 (1992).
- [8] M.H. Whitmore, A. Sacra, D.J. Singel. J. Chem. Phys. **98**, 5, 3656 (1993).
- [9] D.E. Budil, D.G. Park, J.M. Burlitch, R.F. Geray, R. Dieckmann, J.H. Freed. J. Chem. Phys. **101**, 5, 3538 (1994).
- [10] H. Rager. Phys. Chem. Minerals **1**, 4, 371 (1977).
- [11] В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, А.Н. Гавриленко. ФТТ **37**, 2, 499 (1995).
- [12] Л.В. Бершов, Р.М. Минеева, А.В. Сперанский, С. Хафнер. ДАН СССР **260**, 1, 191 (1981).
- [13] Л.В. Бершов, Р.М. Минеева, А.В. Сперанский, С. Хафнер. Менарал. журн. **3**, 62 (1981).
- [14] L.V. Bershov, J.-M. Gaitte, S.S. Hafner, H. Rager. Phys. Chem. Minerals **9**, 3-4, 95 (1983).
- [15] J.L. Mass, J.M. Burlitch, D.E. Budil, J.H. Freed, D.B. Barber, C.R. Pollock, M. Higuchi, R. Dieckmann. Chem. Mater. **7**, 5, 1008 (1995).
- [16] N. Nishide, Y. Segawa, P.H. Kim, S. Namba, A. Masuyama. Resa Kagaku Kenkyu **7**, 89 (1985).
- [17] N. Nishide, Y. Segawa, P.H. Kim, S. Namba. Resa Kagaku Kenkyu **8**, 97 (1986).
- [18] A. Sugimoto, Y. Nobe, T. Yamazaki, Y. Yamaguchi, K. Yamagishi, Y. Segawa, H. Takei. Phys. Chem. Minerals **24**, 5, 333 (1997).
- [19] A.V. Gaister, V.A. Smirnov, E.V. Zharikov. Proc. Fourth Int. Conf. „Single crystal growth and heat & mass transfer“. SSC RF IPPE, Obninsk (2001). V. 2. P. 272.
- [20] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, E.V. Zharikov. Bull. Liaison S.F.M.C. (Société Française de Minéralogie et de Cristallographie) **13**, 3, 106 (2001).
- [21] T.-T. Chang. Magn. Reson. Rev. **9**, 1-3, 65 (1984).
- [22] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambridge University, Cambridge (1986). P. 523.
- [23] T.-T. Chang, D. Foster, A.H. Kahn. J. Res. Natl. Bur. Stand. **83**, 2, 133 (1978).
- [24] C.E. Forbes. J. Chem. Phys. **79**, 6, 2590 (1983).
- [25] D. Kay, G.L. McPherson. J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 22, 3247 (1981).
- [26] H. Takeuchi, M. Arakawa. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1, 279 (1983).
- [27] M. Arakawa, H. Ebisu, H. Takeuchi. J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 8, 2853 (1986).
- [28] M.-L. Du, M.-G. Zhao. Solid State Commun. **76**, 4, 565 (1990).
- [29] S.-Y. Wu, W.-C. Zheng. Physica **B262**, 1-2, 84 (1999).
- [30] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977).
- [31] J.R. Smyth, R.M. Hazen. Amer. Mineral. **58**, 7-8, 588 (1973).
- [32] J.L. Mass, J.M. Burlitch, D.E. Budil, J.H. Freed, D.B. Barber, C.R. Pollock, M. Higuchi, R. Dieckmann. Chem. Mater. **7**, 5, 1008 (1995).
- [33] W. Jia, H. Liu, S. Jaffe, W.M. Yen, B. Denker. Phys. Rev. B **43**, 7, 5234 (1991).
- [34] T.J. Glynn, G.F. Imbusch, G. Walker. J. Lumin. **48-49**, 2, 541 (1991).