

08,04

Парамагнитные центры Mn^{2+} , Gd^{3+} и Cu^{2+} в легированном хромом монокристалле Li_2CaSiO_4

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов, А.В. Фокин

Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики),
Екатеринбург, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 21 декабря 2020 г.

Принята к публикации 23 декабря 2020 г.

В кристалле Li_2CaSiO_4 кроме интенсивных аксиальных центров Cr^{4+} обнаружены и исследованы спектры ЭПР примесных ионов Mn^{2+} ($S = 5/2$), Gd^{3+} ($S = 7/2$) и Cu^{2+} ($S = 1/2$). Ионы марганца и гадолиния демонстрируют спектры тетрагональной симметрии, ионы меди представлены спектрами как аксиальной, так и триклинной симметрии. Определены параметры спиновых гамильтонианов тетрагональных центров. Показано, что ионы Mn^{2+} и Gd^{3+} замещают ионы кальция с восьмикратным кислородным окружением, ионы меди локализуются в позициях лития с тетраэдрическим окружением. Обсуждаются причины возникновения триклинных центров Cu^{2+} .

Ключевые слова: примесные ионы, силикаты, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/FTT.2021.05.50816.267

1. Введение

В работе [1] сообщается о наблюдении и исследовании спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) четырехзарядных ионов хрома как при температуре жидкого гелия, так и при комнатной температуре в кристаллах Li_2CaSiO_4 , перспективных для применения в лазерной физике [2]. Ионы Cr^{4+} , находящиеся в тетраэдрическом окружении, обеспечивают лазерные свойства форстерита и параметры пассивного лазерного затвора на иттрий-алюминиевом гранате [3,4]. Спектроскопические исследования легированного хромом Li_2CaSiO_4 [2,5] привели авторов к выводу, что длительное время жизни возбужденного состояния делает кристалл перспективной лазерной средой для ближнего ИК-диапазона.

В образце Li_2CaSiO_4 , исследованном авторами [1], в X-диапазоне наблюдаются слабые (на полтора порядка меньше, чем сигналы Cr^{4+}) переходы центров неконтролируемых примесей Mn^{2+} ($S = 5/2$), Gd^{3+} ($S = 7/2$) и Cu^{2+} ($S = 1/2$). Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР указанных парамагнитных центров, т.е. определению энергетических параметров, локализации их в кристаллической решетке и атомной структуры.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы $Li_2CaSiO_4:Cr$ были выращены методом Чохральского с высокочастотным нагревом. Содержание оксида хрома в шихте составляло от 0.1 до 0.5 wt.%. Концентрация хрома в выращенных кристаллах не измерялась. Образец, на котором проводились

измерения, предварительно был сориентирован на рентгеновском дифрактометре.

Пространственная группа кристалла Li_2CaSiO_4 $I\bar{4}2m$ (D_{2d}^{11}). Кристаллическая решетка состоит из тетраэдров SiO_4 и додекаэдров CaO_8 (двух тетраэдров), имеющих группу локальной симметрии $\bar{4}2m$ (D_{2d}), а также тетраэдров LiO_4 с точечной симметрией $\bar{4}$ (S_4) [6]. Горизонтальные ребра тетраэдров SiO_4 и CaO_8 лежат в плоскостях отражения $m(\sigma_d)$ кристалла, тогда как ребра двух типов тетраэдров LiO_4 повернуты вокруг S_4 относительно плоскости отражения σ_d на углы $\pm 14^\circ$. В связи с этим, согласно [7], для парамагнитного иона, заместившего кальций или кремний, магнитная кратность будет 1, а локализованного в позиции лития — 2.

Измерения выполнялись на спектрометре ЭПР X-диапазона Bruker EMX Plus при 300, 165 и 120 К. При комнатной температуре образец в резонаторе спектрометра находился во фторопластовом бочонке, закрепленном на штанге штатного одноосного автоматического гониометра и обеспечивающем вращение кристалла в вертикальной плоскости. Для измерений при низких температурах образец приклеивался к торцу кварцевой трубки, закрепленной в одноосном гониометре.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 6 работы [1] приведен спектр ЭПР центров Mn^{2+} в Li_2CaSiO_4 при $\mathbf{B} \parallel S_4$ (\mathbf{B} — индукция магнитного поля). Нами было показано, что три одиночных (без сверхтонкой структуры) сигнала (2270, 3530, 4800 Г), присутствующие в этом спектре, являются переходами тетрагонального центра Gd^{3+} ($S = 7/2$). Интенсивности спектров Gd^{3+} и Mn^{2+} сравнимы во всем исследованном

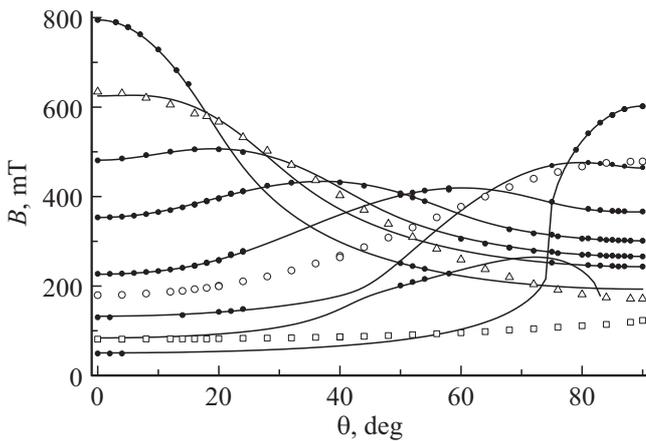


Рис. 1. Полярная угловая зависимость положений переходов тетрагональных центров Gd^{3+} и Cr^{4+} при комнатной температуре вблизи плоскости (110) на частоте 9860 МГц. Символы — эксперимент, кривые — расчет с параметрами табл. 1. Большие пустые символы трех типов — резонансные поля трех переходов центров Cr^{4+} (квадрат — переход $1 \leftrightarrow 3$, треугольник — переход $1 \leftrightarrow 2$, круг — переход $2 \leftrightarrow 3$) [1].

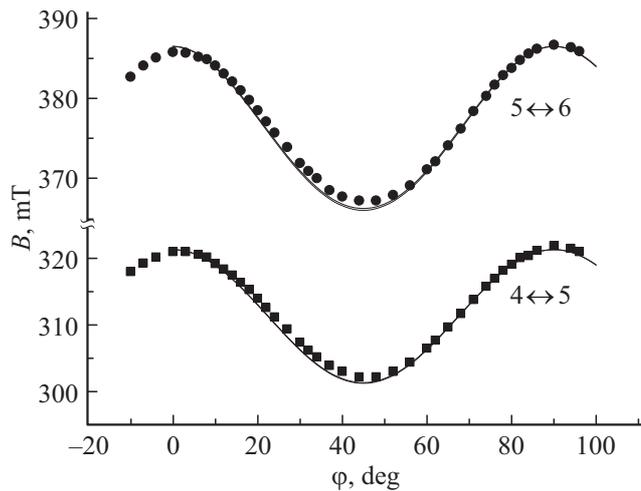


Рис. 2. Азимутальная угловая зависимость положений переходов центров Gd^{3+} при $\theta = 90^\circ$ и комнатной температуре на частоте 9860 МГц, $x \parallel [100]$. Кривые — расчет с параметрами табл. 1. Цифры под кривыми — номера уровней энергии соответствующих переходов, нумерация уровней снизу вверх.

диапазоне температур. Измеренная нами полярная угловая зависимость положений сигналов центра Gd^{3+} при комнатной температуре вблизи плоскости (110) приведена на рис. 1. Видно, что предсказываемые расчетом переходы Gd^{3+} на крыльях центров Cr^{4+} измерить не удалось в связи с большой интенсивностью и шириной сигналов центров Cr^{4+} (см. рис. 1). Азимутальная угловая зависимость положений двух переходов центров Gd^{3+} при $\theta = 90^\circ$ и комнатной температуре показана на рис. 2.

Использование в fitting-процедуре (оптимизация параметров спинового гамильтониана методом наимень-

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана тетрагональных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} в Li_2CaSiO_4 , $z \parallel [001]$, $x \parallel [100]$. (Среднеквадратичное отклонение $F(n)$ и b_{nm} приведены в МГц, где n — число экспериментальных точек, использованных в fitting процедуре)

Параметры	Gd^{3+}		Mn^{2+}
	300 К	165 К	300 К
Температура	300 К	165 К	300 К
g_{\parallel}	1.991	1.991	2.0001
g_{\perp}	1.991	1.991	2.0012
b_{20}	1956	2038	1105
b_{40}	29	31	2
b_{44}	196	194	17
$F(n)$	34(112)	18(13)	3.7(58)

ших квадратов) положений переходов, приведенных на рис. 1–2, позволило определить параметры тетрагонального спинового гамильтониана центра Gd^{3+} [8] в системе координат $z \parallel [001]$, $x \parallel [100]$:

$$H = \beta(BgS) + \frac{1}{3}b_{20}O_{20} + \frac{1}{60}(b_{40}O_{40} + b_{44}O_{44}) + \frac{1}{1260}(b_{60}O_{60} + b_{64}O_{64}), \quad (1)$$

где \mathbf{g} — g -тензор, β — магнетон Бора, S — оператор электронного спина, O_{nm} — косинусоидальные спиновые операторы Стивенса, b_{nm} — параметры тонкой структуры. Величины полученных параметров при двух температурах приведены в табл. 1. Параметры шестого ранга не приводятся из-за слабого влияния на спектр.

Спиновый гамильтониан тетрагональных центров Mn^{2+} ($S = 5/2$) представляет собой выражение (1) без последнего слагаемого шестого ранга и с добавлением члена сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с собственным ядром (\mathbf{SAI}), где ядерный спин ^{55}Mn $I = 5/2$. Результаты fitting процедуры с использованием положений сверхтонких компонент в параллельной ($\mathbf{B} \parallel S_4$, см. рис. 6 работы [1]) и перпендикулярной ориентациях магнитного поля (рис. 3) приведены в табл. 1. Для параметров СТВ получены следующие значения: $A_{\parallel} = -255.6$ МГц, $A_{\perp} = -250$ МГц.

При исследовании азимутальной угловой зависимости центров Mn^{2+} в Li_2CaSiO_4 при $\theta = 90^\circ$ была замечена следующая особенность: при вращении магнитного поля от $[100]$ или $[010]$ к $[110]$ пиковая интенсивность всех переходов уменьшается, а их ширина растет, при этом интегральная интенсивность сохраняется (рис. 3). Такое поведение ширины и интенсивности сигналов можно было бы объяснить анизотропией неразрешенной суперсверхтонкой структуры, которая при $\mathbf{B} \parallel S_4$ частично разрешается (см. рис. 7 статьи [1]). Но в этом случае следует ожидать примерно одинакового уширения и, следовательно, одинакового падения пиковой интенсивности сигналов различных электронных

переходов. Экспериментальное ориентационное поведение пиковой интенсивности разных переходов Mn^{2+} , как хорошо видно на рис. 4, радикально отличается, что делает невозможным объяснение наблюдаемого эффекта за счет поведения суперсверхтонкой структуры.

На рис. 4 также приведена, за исключением малых φ , азимутальная зависимость интенсивности перехода Gd^{3+} . Как видно, центр Gd^{3+} тоже демонстрирует уменьшение пиковой интенсивности при вращении поля от $[100]$ к $[110]$. Скорее всего, наблюдаемые на двух центрах (Mn^{2+} и Gd^{3+}) указанные эффекты имеют одну и ту же природу.

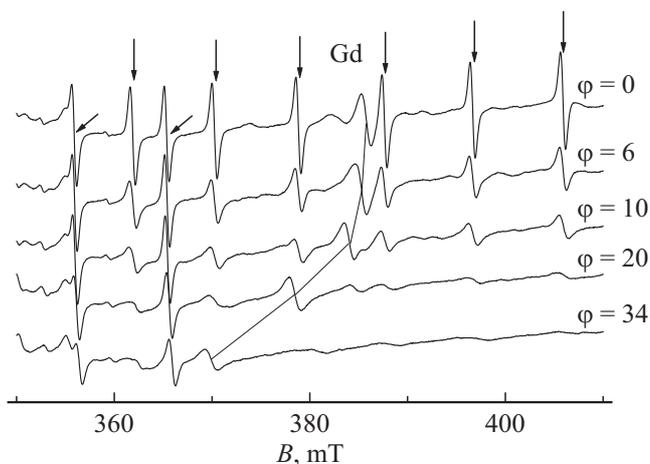


Рис. 3. Поведение ЭПР-спектра центра Mn^{2+} в зависимости от ориентации магнитного поля при $\theta = 90^\circ$ и комнатной температуре, $x \parallel [100]$. Вертикальные стрелки указывают на сверхтонкие компоненты электронного перехода $4 \leftrightarrow 5$, наклонные — $3 \leftrightarrow 4$ центра Mn^{2+} . Уровни энергии пронумерованы снизу вверх. Ломаная кривая показывает зависимость положения перехода $5 \leftrightarrow 6$ центра Gd^{3+} от ориентации поля (рис. 2).

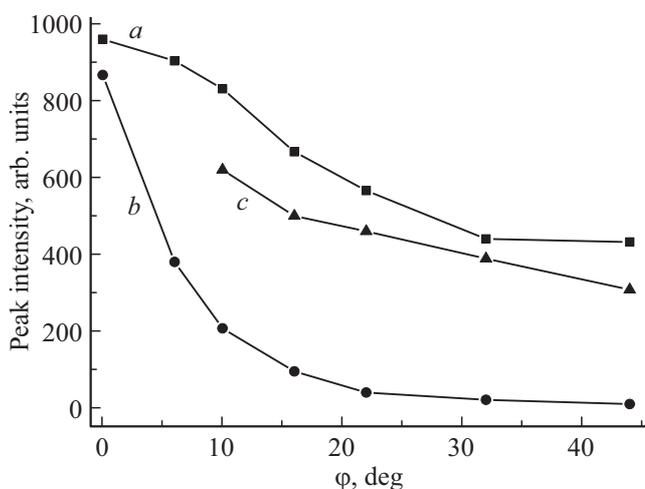


Рис. 4. Зависимость пиковой интенсивности переходов Mn^{2+} (a — $3 \leftrightarrow 4$, b — $4 \leftrightarrow 5$) и Gd^{3+} (c — $4 \leftrightarrow 5$) от азимутального угла при $\theta = 90^\circ$. При малых углах φ интенсивность перехода $4 \leftrightarrow 5$ Gd^{3+} измерить сложно из-за перекрытия его с сигналом центров Mn^{2+} .

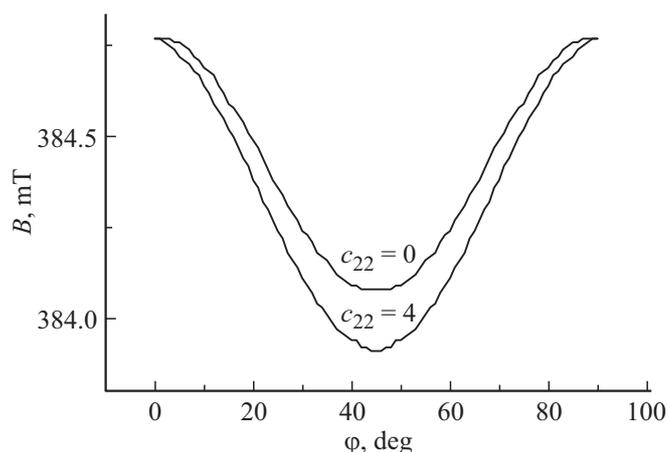


Рис. 5. Расчетная азимутальная зависимость положений перехода $4 \leftrightarrow 5$ центров Mn^{2+} при $\theta = 90^\circ$ с параметрами табл. 1 и $c_{22} = 4$ МГц.

Качественно объяснить сильное уширение сигналов вблизи $\varphi = 45^\circ$ можно, допустив появление в спиновом гамильтониане слагаемого $c_{22}\Omega_{22}$ (Ω_{22} — синусоидальный оператор Стивенса), вызванного случайными локальными деформациями, понижающими симметрию парамагнитного центра. На рис. 5 приведены расчетные азимутальные зависимости положения перехода $4 \leftrightarrow 5$ центров Mn^{2+} при $\theta = 90^\circ$ с $c_{22} = 0$ и $c_{22} = 4$ МГц. За счет разброса локальных деформаций будет формироваться вклад в ширину линии, пропорциональный разности между приведенными кривыми, тогда как величина вклада определяется дисперсией случайных деформаций. Указанная разность для перехода $4 \leftrightarrow 5$ Mn^{2+} при $\varphi = 45^\circ$ равна 0.17 мТ, а для $3 \leftrightarrow 4$ всего 0.03 мТ, что качественно объясняет экспериментальное соотношение ширины или пиковых интенсивностей этих переходов. Для перехода $4 \leftrightarrow 5$ центров Gd^{3+} расчетный сдвиг зависимости за счет члена $c_{22}\Omega_{22}$ с $c_{22} = 4$ МГц при $\varphi = 45^\circ$ равняется 0.1 мТ, что, казалось бы, противоречит данным рис. 4. Однако не следует считать, что параметры c_{22} , возникающие в результате квазидинамических деформаций окружения, для центров Mn^{2+} и Gd^{3+} будут равны.

В работе [1] на основании близости вида суперсверхтонкой структуры компонент перехода $3 \leftrightarrow 4$ Mn^{2+} и не идентифицированного сигнала с $g = 1.991$ (см. рис. 7 [1]) сделан вывод о локализации этих центров в одной позиции. Обнаружение в произвольной ориентации магнитного поля небольшого расщепления сигнала с $g = 1.991$ было расценено авторами как существование у него и Mn^{2+} двух магнитнонеэквивалентных центров. Основываясь на этом был сделан вывод о локализации иона марганца в позиции лития.

Детальное исследование спектра центров Mn^{2+} и Gd^{3+} , переходом $4 \leftrightarrow 5$ которого является не идентифицированный сигнал с $g = 1.991$, показало, что их магнитные кратности равны 1. Об этом говорит совпа-

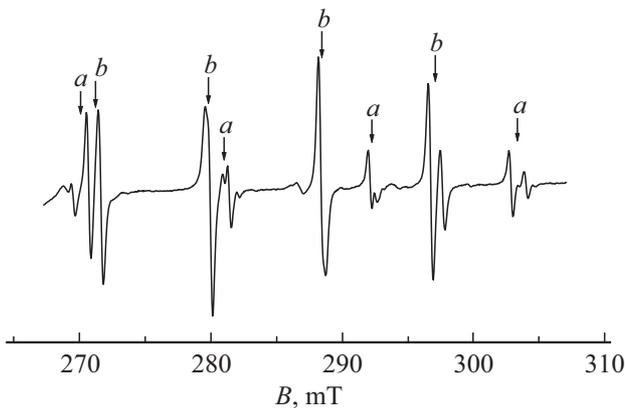


Рис. 6. ЭПР-спектр двух центров Cu^{2+} (a и b) при $\mathbf{B} \parallel S_4$ и 120 К на частоте 9450 МГц. Каждый центр представлен квартетами двух изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu .

дение экстремумов азимутальных угловых зависимостей положений сигналов Gd^{3+} (рис. 2) и интенсивностей переходов Mn^{2+} (рис. 3) с направлениями $[100]$ и $[110]$. При замещении гадолинием иона лития на рис. 2 у каждого перехода Gd^{3+} должны присутствовать два сигнала, угловые зависимости которых смещены относительно $[110]$ на углы $\pm 14^\circ$. Наблюдение в $[1]$ слабого расщепления сигнала с $g = 1.991$, обусловлено, скорее всего, небольшой блочностью образца. Следовательно, Mn^{2+} и Gd^{3+} , имеющие ионные радиусы в шестикратной координации 0.096 и 0.105 нм [9] соответственно, вполне могут замещать Ca^{2+} ($R_i = 0.112$ нм). Позиция кремния для этих ионов слишком тесная ($R_i = 0.026$ нм).

Кроме обсуждаемых парамагнитных центров, в Li_2CaSiO_4 наблюдаются ЭПР-спектры ($S = 1/2$) двух центров Cu^{2+} (a и b), интенсивности которых при комнатной температуре и $\mathbf{B} \parallel S_4$ примерно равны интенсивностям сигналов Mn^{2+} . При понижении температуры до 120 К за счет уменьшения ширины линий пиковая интенсивность сигналов Cu^{2+} относительно центров Mn^{2+} вырастает более, чем на порядок (рис. 6). Каждый спектр представлен двумя сверхтонкими квартетами изотопов ^{63}Cu ($I = 3/2$, естественная распространенность 69%) и ^{65}Cu ($I = 3/2$, 31%). Для a -центра при 300 К получено: $g_{\parallel} = 2.351$, $A_{\parallel}(^{63}Cu) = -320$ МГц, $A_{\parallel}(^{65}Cu) = -344$ МГц, для b -центра: $g_{\parallel} = 2.369$, $A_{\parallel}(^{63}Cu) = -238$ МГц, $A_{\parallel}(^{65}Cu) = -255$ МГц (A — параметр СТВ).

На рис. 7 показано ориентационное поведение положений сигналов двух центров Cu^{2+} при 165 К и вращении магнитного поля от $[001]$ к $[110]$. Судя по приведенным зависимостям a -спектр является центром аксиальной (тетрагональной) симметрии с $z \parallel S_4$, тогда как b -центр более низко симметричный. Наблюдаемое в произвольной ориентации расщепление всех переходов b -спектра говорит о существовании трех одинаковых, но различно ориентированных центров Cu^{2+} с симметрией ниже S_4 . Скорее всего один из этих спектров представ-

Таблица 2. Параметры спинового гамильтониана тетрагональных a -центров Cu^{2+} при 165 К. (Среднеквадратичное отклонение $F(n)$ и A приведены в МГц)

Параметры	^{63}Cu	^{65}Cu
g_{\parallel}	2.354	2.354
g_{\perp}	2.066	2.066
A_{\parallel}	-349.5	-375.2
A_{\perp}	-13.	-13.
$F(n)$	4(69)	3(47)

ляет при $\mathbf{B} \parallel (110)$ сумму двух магнитно-эквивалентных центров.

Высокополевые переходы a -центра (^{63}Cu и ^{65}Cu) перекрываются с другими сигналами (рис. 7) при полярных углах более 60° , остальные переходы идентифицируются еще в меньшем диапазоне. В результате анализа интенсивностей низкополевых переходов a -центра (рис. 7) удалось определить положения его сигналов только до 60° . Это позволило провести fitting-процедуру, используя только положения резонансных полей, помеченных на рис. 7 пустыми кружками и треугольниками. В связи с тем, что в оптимизации использованы положения сигналов лишь при углах меньших 60° погрешность в определении величины A_{\perp} должна быть очень большой. Результаты приведены в табл. 2. Из-за малости значений, полученных для A_{\perp} обоих изотопов, вблизи $\mathbf{B} \perp S_4$ должно быть заметно влияние на положения переходов ядерного квадрупольного взаимодействия, что еще более усложняет задачу идентификации сигналов. Параметры b -спектра не определялись, так как идентифицированных положений переходов для построения спинового гамильтониана трех магнитнонеэквивалентных центров триклинной симметрии недостаточно.

Низко симметричные центры Cu^{2+} в Li_2CaSiO_4 могут возникать в результате эффекта Яна-Теллера (CdS [10]), нецентральной локализации (CdS [11,12], CaF_2 и SrF_2 [13], $Pb_5Ge_3O_{11}$ [14]) или локальной компенсации избыточного электрического заряда ($Li_2Ge_7O_{15}$ [15]) парамагнитного иона. Прежде чем моделировать низкосимметричные центры Cu^{2+} следует обсудить локализацию этих ионов в решетке Li_2CaSiO_4 .

Замещение ионом меди ($R_i = 0.057$ нм) позиции кремния ($R_i = 0.026$ нм) маловероятно из-за существенных различий, как ионных радиусов, так и зарядовых состояний. Ионный радиус Cu^{2+} в восьмикратном окружении 0.073 нм [9] заметно меньше, чем у иона Ca^{2+} ($R_i = 0.112$ нм). Положительным моментом для такого замещения является также изозарядность матричного и примесного ионов. Однако отсутствие у спектров Cu^{2+} в отличие от центров гадолиния и марганца каких-либо признаков суперсверхтонкой структуры свидетельствует в пользу различной их локализации. Таким образом, весьма вероятно, что ионы Cu^{2+} ($R_i = 0.057$ нм) в Li_2CaSiO_4 занимают позиции Li^+ ($R_i = 0.059$ нм) с за-

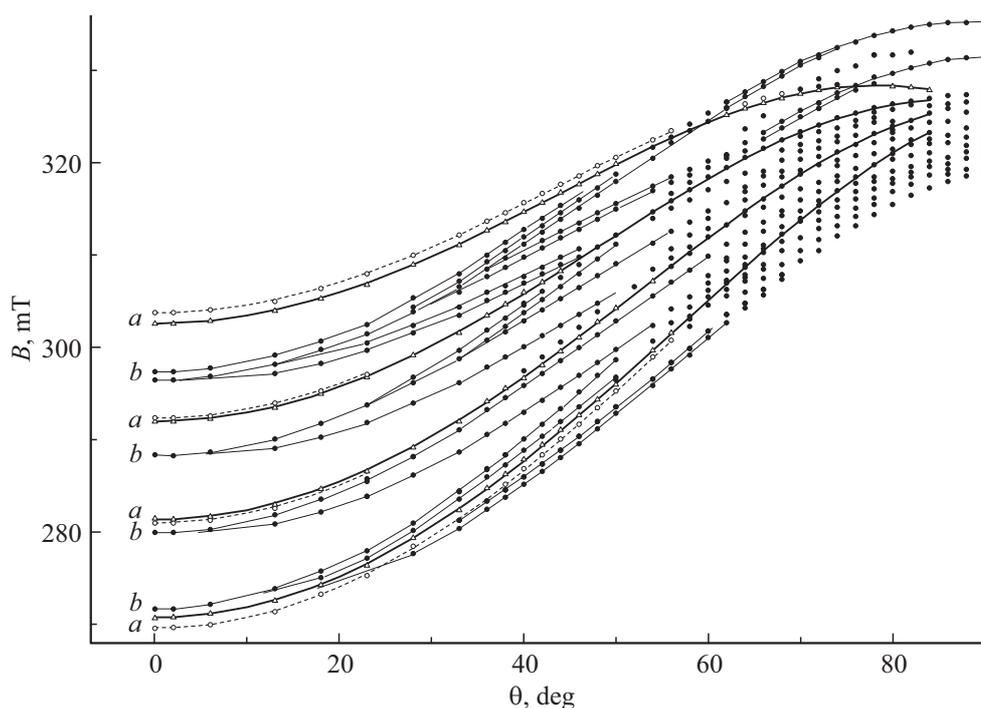


Рис. 7. Полярная угловая зависимость положений переходов a -, b -центров Cu^{2+} при 165 К и $z \parallel [001]$ вблизи плоскости (110). Пустыми кружками и треугольниками показаны положения переходов a -центров для изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu соответственно, штриховые и жирные кривые — расчет с параметрами табл. 2.

рядовой компенсацией вакансиями лития, которые часто возникают в кристаллах ниобата, танталата и германата лития [15,16].

Если предположить, что, как и в работах [11–14], ион Cu^{2+} в $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ испытывает смещение в сторону грани координационного полиэдра (тетраэдра LiO_4), то образуется восемь низкосимметричных центров (C_1) с одинаковой структурой, но различно ориентированных. При вращении магнитного поля в плоскости (110) спектры ионов Cu^{2+} , расположенных в развернутых на углы $\pm 14^\circ$ кислородных тетраэдрах, будут попарно совпадать. В получившемся квартете центров два спектра при вращении поля от S_4 в плоскости (110) будут расщепляться сильно, в два других — слабо. Такая модель предполагает расщепление спектра Cu^{2+} на три компоненты, что и наблюдается для b -центров (см. рис. 7). При измерениях в большем диапазоне углов (там, где идентифицировать сигналы не удается) возможно расщепление b -центра на четыре спектра.

Повышение температуры увеличивает частоту переходов парамагнитного центра Cu^{2+} между различными минимумами адиабатического потенциала, что должно приводить к усреднению спектров, обусловленных тремя различно ориентированными центрами [13,17]. Проведенные нами измерения спектра Cu^{2+} при $\mathbf{B} \parallel S_4$ от 120 К до 470 К не обнаружили указанного усреднения низко симметричных центров, хотя показали сильное уширение сигналов и уменьшение на 10% величин A_{\parallel} .

В связи с этим, рассмотрим вариант возникновения низко симметричных центров Cu^{2+} в результате локальной зарядовой компенсации.

Если вакансия лития находится на расстоянии 0.357 нм в одной из позиций четверки ионов Li^+ , образующей квадрат в плоскости \perp оси $[001]$ и содержащей примесный ион, то при вращении поля в плоскости (110) можно ожидать не более двух различных спектров, что не согласуется с наблюдениями.

Можно предполагать, что компенсация Cu^{2+} осуществляется вакансией лития, расположенной в вершине квадратной призмы, боковые грани которой ортогональны направлениям типа $[100]$, с расстоянием до иона меди 0.482 нм и полярными углами 47.7, 132.3°. В этом случае образуется 16 низкосимметричных центров Cu^{2+} , восемь из них отличаются от 8 других лишь знаком электрического дипольного момента и в магнитном резонансе не различаются. Учет плоскости отражения $m(\sigma_d)$, связывающей кислородные тетраэдры, повернутые на углы $\pm 14^\circ$, для магнитного поля в плоскости (110) уменьшает число магнитноэквивалентных центров до трех. Таким образом, модель локальной зарядовой компенсации, как и версия нецентральной локализации иона Cu^{2+} качественно одинаково объясняют наблюдаемое расщепление спектра b -центров. В пользу варианта локальной компенсации заряда говорит отсутствие усреднения спектров при высоких температурах, поскольку допустить столь быстрое движение вакансии лития невозможно.

Кроме того, в окружении позиции Li^+ на оси S_4 на расстоянии 0.324 nm располагаются два иона лития. В случае замещения ионом Cu^{2+} позиции Li^+ с компенсацией заряда вакансией одного из упомянутых ионов лития образуется тетрагональный центр с $z \parallel [001]$, который можно предполагать ответственным за a -спектр меди. Хотя спектр a -центра может быть обусловлен и ионом Cu^{2+} в позиции лития с нелокальной компенсацией избыточного заряда.

Возможен вариант и совместного действия рассмотренных механизмов формирования низко симметричных b -центров Cu^{2+} . Наличие вакансии лития в ближайшем окружении кислородного тетраэдра с ионом Cu^{2+} , склонным к смещению из центра тетраэдра, стабилизирует определенные смещения меди, изменяя глубину минимумов адиабатического потенциала. В таком случае, как и при чисто локальной зарядовой компенсации не следует при увеличении температуры ожидать усреднения сверхтонкой структуры спектра. Таким образом, для решения вопроса о механизме возникновения низко симметричных b -центров необходимы дополнительные исследования.

4. Заключение

В кристалле Li_2CaSiO_4 наряду с интенсивными центрами Cr^{4+} обнаружены слабые (на полтора порядка меньше, чем сигналы Cr^{4+}) ЭПР переходы ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} . В результате исследования полярных и азимутальных зависимостей положений переходов этих центров определены параметры тетрагональных спиновых гамильтонианов и показано, что эти примеси локализируются в позиции Ca^{2+} . Предложено объяснение аномальной азимутальной зависимости пиковой интенсивности сигналов Mn^{2+} за счет случайных деформаций окружения примесного иона.

Кроме того, исследованы спектры ионов Cu^{2+} , представленные центрами тетрагональной и триклинной симметрии и замещающие в кристалле ионы лития. Обсуждаются возможные причины понижения симметрии: локальная компенсация избыточного электрического заряда, нецентральная локализация примесного иона меди или их совместное действие.

Благодарности

Авторы благодарны Г.Р. Булке и Г.С. Шакурову за предоставление образцов, а В.А. Шустову за их ориентацию на дифрактометре.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FEUZ-2020-0054.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Важенин, Г.С. Шакуров, А.П. Потапов. ФТТ **62**, 1870 (2020).
- [2] M.Yu. Sharonov, A.B. Bykov, V. Petricevich, R.R. Alfano. Opt. Commun. **231**, 273 (2004).
- [3] V. Petricevich, S.K. Gayen, R.R. Alfano. Appl. Phys. Lett. **53**, 2590 (1988).
- [4] G.M. Zverev, A.V. Shestakov. OSA Proc. Tunable Solid State Lasers **5**, 6 (1989).
- [5] C. Anino, J. Thery, D. Vivien. Opt. Mater. **8**, 121 (1997).
- [6] J.A. Gard, A.R. West. J. Solid State Chem. **7**, 422 (1973).
- [7] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). С. 30.
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [9] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A **32**, 751 (1976).
- [10] I. Broser, H. Maier, H.-J. Schulz. Phys. Rev. **140**, A2135 (1963).
- [11] Li Hua Wei, Shao Yi Wu, Yue Xia Hu, Xue Feng Wang. Defect Diffusion Forum **280–281**, 15 (2008).
- [12] M. Schulz. Solid State Commun. **11**, 1161 (1972).
- [13] В.А. Уланов, О.А. Аниксенок, М.М. Зарипов, И.И. Фазлижанов. ФТТ **45**, 1814 (2003).
- [14] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, А.Д. Горлов. ФТТ **49**, 627 (2007).
- [15] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Н. Долинчук. ФТТ **50**, 1373 (2008).
- [16] H. Söthe, L.G. Rowan, J.-M. Spaeth. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 3591 (1989).
- [17] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. ФТТ **31**, 187 (1989).

Редактор Д.В. Жуманов