04,08

Парамагнитные центры неконтролируемых примесей в $ZnWO_4$, легированном редкими землями и литием

© В.А. Важенин[1], М.Ю. Артёмов[1], А.П. Потапов[1], К.А. Субботин[2,3], А.В. Фокин[1], Ю.И. Зимина[2,3], А.И. Титов[2], Д.А. 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

E-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 28 июня 2025 г.
В окончательной редакции 28 июля 2025 г.
Принята к публикации 8 августа 2025 г.

Монокристаллы $ZnWO_4$, выращенные методом Чохральского и легированные Yb или Tm, а также Li, были исследованы методом ЭПР. Наблюдались переходы моноклинных центров Fe^{3+}, Cr^{3+} и Gd^{3+}, аналогичные ранее исследованным спектрам в кристаллах без лития. Спектры триклинных центров, детектированные в образцах, не содержащих примеси лития, и отнесенные к димерам (парамагнитный ион — вакансия цинка) не наблюдались. Но появились новые сателлиты, сопровождающие переходы моноклинных центров в большом диапазоне ориентаций магнитного поля. Логично предположить, что эти центры (триклинные, а также моноклинные) возникают в результате ассоциации парамагнитных ионов с ионами лития в позициях цинка. Измерение ориентационного поведения внутридублетных (в случае Gd^{3+} — также и междублетных) переходов в двух ортогональных плоскостях позволило определить параметры их спиновых гамильтонианов.

Ключевые слова: вольфрамат цинка, примесные ионы, группа железа, РЗИ, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61617.216-25

1. Введение

Монокристалл вольфрамата цинка ($ZnWO_4$) давно и хорошо известен как эффективный сцинтилляционный материал [1–5], в частности, перспективный для применения в качестве криогенного сцинтилляционного детектора при обнаружении редких событий [1,6]. Кроме того, в последнее время кристаллы $ZnWO_4$, легированные трехзарядными редкоземельными ионами (РЗИ, Ln^{3+}), активно изучаются как перспективные лазерные среды [7–11].

Одной из важнейших проблем кристалла $ZnWO_4$, является резкое ухудшение его спектрально-генерационных и сцинтилляционных характеристик при попадании в состав кристалла даже следовых количеств случайных примесей $3d$-ионов, в первую очередь, железа. В этом случае в кристалле возникает заметное паразитное оптическое поглощение в диапазоне длин волн короче 600 nm [3,12–14], препятствующее получению эффективной лазерной генерации РЗИ на данном кристалле в видимом диапазоне спектра. При этом также снижается интенсивность фото- рентгено- и катодолюминесценции [15], а также световыхода сцинтилляции кристалла [16,17].

Несмотря на отсутствие сомнений в том, что данное паразитное поглощение напрямую связано с присутствием в кристалле примеси железа, конкретная природа этого поглощения остается не до конца понятной. По крайней мере, величины пиковых сечений данного поглощения ($\sim 10^{-16}\,cm^2$) исключают возможность трактовки этих полос поглощения как принадлежащих обычным электронно-колебательным переходам внутри $3d$-оболочки ионов Fe^{2+} или Fe^{3+}. Более того, введение некоторых дополнительных легирующих примесей в кристалл (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+}, Ag^{+} и др.) полностью удаляет данное паразитное оптическое поглощение [13,16], хотя очевидно, что железо из кристалла при этом никуда не исчезает. Кроме того, эффективность сцинтилляции кристалла при введении этих дополнительных примесей не восстанавливается [16]. Таким образом, можно предположить, что случайная примесь железа и некоторых других $3d$-ионов образует в кристалле $ZnWO_4$, некие особые структуры, дающие полосы поглощения аномально высокой удельной интенсивности, которые легко разрушаются при введении указанных дополнительных примесей. Изучение строения и кристаллохимического поведения таких структур продолжает оставаться актуальной задачей.

Важной проблемой вольфрамата цинка как лазерной матрицы является также тот факт, что гетеровалентное замещение относительно мелких двухзарядных ионов Zn^{2+} весьма крупными трехзарядными РЗИ в структуре кристалла без введения в его состав дополнительных зарядовых компенсаторов приводит к резкому ухуд-

шению механических прочностных характеристик кристаллов [18,19]. При этом коэффициенты распределения даже самых мелких из них (Tm^{3+} и Yb^{3+}) между кристаллом и расплавом едва дотягивают до 0.25 [18,19].

По идее, отчасти решить эту проблему должно было бы дополнительное введение в кристалл ионов-зарядовых компенсаторов (Li^+, Na^+, K^+, Nb^{5+}, Ta^{5+}) [11,18–21]. Однако на практике оказалось, что Na^+ и K^+ лишь незначительно увеличивают коэффициенты распределения РЗИ в кристалле $ZnWO_4$ [11,20,21], а ионы Nb^{5+} и Ta^{5+} невозможно ввести в кристалл в сколь-нибудь существенных концентрациях без резкого ухудшения оптического качества кристалла (растрескивание и образование включений побочных фаз).

Наилучшим из опробованных на сегодняшний день зарядовых компенсаторов представляется ион Li^+. Введение этого иона в структуру кристалла в эквимолярных с РЗИ фактических концентрациях позволило увеличить коэффициент распределения ионов Yb^{3+} в вольфрамате цинка до 0.5 [18], а ионов Tm^{3+} до 0.45 [19]. При этом фактические концентрации РЗИ в кристалле удалось довести до нескольких at.% по отношению к цинку, а механические прочностные характеристики таких кристаллов не хуже, а по предварительным данным — даже несколько лучше, чем для номинально-чистого $ZnWO_4$ [18,19].

Однако и здесь имеются вопросы и проблемы. Коэффициент распределения самого лития в кристалле вольфрамата цинка ниже, чем для Yb^{3+} и Tm^{3+}. Более того, выявлены тенденции к его дальнейшему уменьшению с ростом концентрации РЗИ в кристалле [18,19], хотя, казалось бы, механизм сопряженного изоморфизма, включающийся при совместном легировании кристалла ионами Li^+ и РЗИ, должен давать обратную тенденцию. На практике это означает, что для выращивания по Чохральскому кристаллов Ln^{3+}, Li^+:$ZnWO_4$ с эквимолярными фактическими концентрациями РЗИ и лития на уровне несколько at.% каждого, номинальная концентрация лития в исходном расплаве должна быть порядка 20–25 at.% по отношению к суммарному количеству ионов, претендующих на цинковые позиции структуры кристалла ($Zn^{2+} + Ln^{3+} + Li^+$), а общая концентрация обоих допантов в расплаве даже на начальном этапе роста — лишь вдвое меньше концентрации цинка. По мере протекания ростового процесса эти концентрации становятся еще выше. Столь высокие концентрации допантов фактически означают выращивание кристалла уже не совсем из расплава, а скорее — из достаточно концентрированного раствора в расплаве со всем комплексом вытекающих из этого проблем, от необходимости резкого снижения скорости кристаллизации до повышенной вероятности образования пузырей и включений побочных фаз в кристалле.

Наконец, литий — не самый удобный для анализа химический элемент в силу малого атомного номера. Арсенал аналитических методов, пригодных для контроля фактической концентрации лития и его ассоциатов с редкоземельными ионами в твердотельных образцах весьма ограничен и связан, как правило, с необходимостью перевода анализируемого образца в форму раствора. Поэтому оптимизация концентрации лития в расплавах для выращивания кристаллов Ln, Li:$ZnWO_4$ на основе уточнения механизмов кристаллохимических процессов, протекающих при таком двойном легировании, а также поиск иных, более эффективных зарядовых компенсаторов гетеровалентного введения РЗИ в состав кристалла вольфрамата цинка является актуальной задачей. Целенаправленное решение данной задачи весьма проблематично без четкого знания фактических концентраций и структур примесных дефектов, возникающих в кристалле при введении в его состав РЗИ и зарядовых компенсаторов различных видов.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) весьма эффективен для исследования структурной локализации РЗИ-активаторов в кристаллах с учетом образующихся при их гетеровалентном вхождении дефектов (включая намеренно привносимые примесные дефекты), компенсирующих избыточный заряд. Кроме того, ЭПР является эффективным методом обнаружения микроконцентраций случайных примесных ионов с неспаренными электронами в кристаллах и выявления природы активных центров на их основе.

Настоящая работа является продолжением цикла наших ЭПР-исследований кристаллов $ZnWO_4$, легированных РЗИ, а также совместно легированных РЗИ и различными зарядовыми компенсаторами. Следует отметить, что наблюдение большинства трехзарядных РЗИ (кроме ионов Gd^{3+}) методами ЭПР представляет определенные сложности, в частности, их сигналы наблюдаются только при криогенных температурах. Вместе с тем ионы Gd^{3+} доступны для уверенного ЭПР детектирования даже при температурах значительно выше комнатной. С другой стороны, эти ионы в микроконцентрациях практически всегда присутствуют в качестве случайной примеси в кристаллах, легированных другими РЗИ, а кристаллохимическое поведение ионов Gd^{3+} весьма сходно с таковым для остальных трехзарядных РЗИ. Поэтому в настоящем цикле работ мы, имея возможность ЭПР наблюдения примесных ионов гадолиния, рассматриваем их как маркер, отражающий присутствие и структурную локализацию остальных РЗИ в кристаллах вольфрамата цинка.

В первой работе настоящего цикла [22] мы изучали кристалл Tm:$ZnWO_4$, выращенный методом Чохральского на воздухе из платинового тигля. Фактическая концентрация тулия в кристалле составила 0.62 at.% по отношению к содержанию цинка, при этом никаких зарядовых компенсаторов в состав кристалла не вводилось. В работе были обнаружены и исследованы моноклинные парамагнитные центры (ПЦ) случайных примесей Fe^{3+}, Cr^{3+} и Gd^{3+} (далее по тексту — центры Fe1, Cr1 и Gd1), заместившие ионы Zn^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда.

Кроме того, указанный образец демонстрировал ЭПР-спектры дополнительных ПЦ триклинной симметрии, обозначаемых как Fe2, Fe3, Cr2, Cr3 и Gd2, Gd3 и предположительно возникающих в результате появления в ближайшем окружении соответствующего парамагнитного иона вакансии цинка, понижающей симметрию ПЦ. Были определены параметры спиновых гамильтонианов (СГ) всех указанных центров. Сделаны оценки отношения концентраций триклинных и моноклинных центров железа, хрома и гадолиния.

В данной работе мы продолжаем исследование, начатое в [22]. В ее рамках исследовано несколько образцов монокристаллов вольфрамата цинка, со-легированных ионами Tm/Li и Yb/Li. Оценивается роль лития как зарядового компенсатора при вхождении РЗИ в кристалл.

2. Образцы и методика эксперимента

Для ЭПР-исследований в рамках настоящей работы были взяты образцы кристаллов $ZnWO_4$, выращенных методом Чохральского в рамках работ [18] и [19], со следующими номинальными (шихтовыми) концентрациями легирующих примесей: № 1: 5 at.% Yb + 5 at.% Li, № 2: 4 at.% Yb + 16 at.% Li и № 3: 7 at.% Tm + 24 at.% Li. Фактические концентрации легирующих примесей в этих кристаллах по отношению к содержанию цинка составили: образец № 1: 2.0 at.% Yb + 1.5 at.% Li; образец № 2: 2.7 at.% Yb + 2.5 at.% Li; образец № 3: 3.7 at.% Tm + 1.9 at.% Li. Подробное описание синтеза шихты, выращивания и отжига кристаллов, измерения фактических концентраций легирующих примесей, а также уточнения ориентации кристаллов относительно осей оптической индикатрисы приведено в работах [18,19].

Исследуемые образцы изготавливались в форме прямоугольных параллелепипедов с полированными гранями, ортогональными осям оптической индикатрисы (далее по тексту — плоскости N_g, N_m, N_p). Связь кристаллографических осей с осями оптической индикатрисы для номинально-чистого $ZnWO_4$ приведена в работах [7,8].

Пространственная группа $ZnWO_4$ — P2/c (C_{2h}^4) № 13, параметры элементарной ячейки $\mathbf{a} = 4.69$ Å, $\mathbf{b} = 5.72$ Å, $\mathbf{c} = 4.92$ Å, $\beta = 90.6°$ [23]. Оба катиона в кристалле окружены шестью ионами кислорода, образующими моноклинно искаженные октаэдры, локальная группа симметрии позиций Zn^{2+} и W^{6+} — $2(C_2)$.

Ориентационное поведение положений ЭПР переходов измерялось при вращении магнитного поля в плоскости $\mathbf{a}-\mathbf{c}$ и в плоскости $\perp N_g$ на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в магнитных полях до 1.4 T. Параметры спиновых гамильтонианов определялись как в лабораторной системе координат XYZ ($Z \parallel N_m$, $Y \parallel N_p \equiv \mathbf{b}$), так и в локальной (главной) СК xyz Cr1 (z повернута от оси $+\mathbf{a}$ к $+\mathbf{c}$ на 4.2°). Именно в этой СК приведены параметры триклинных центров Fe2, Fe3, Cr2, Cr3, Gd2, Gd3 в работе [22].

Образец в резонаторе спектрометра крепился к торцу кварцевой трубки, закрепленной в штатном автоматическом гониометре. Начальная установка кристалла в микроволновом резонаторе (плоскость $N_m \perp B$, где B — индукция магнитного поля) производилась путем наблюдения луча лазера, отраженного от полированной грани образца через штатное окно резонатора.

3. Результаты и обсуждение

Аккуратная установка ориентации граней образца относительно направления магнитного поля и измерение угловой зависимости положений ЭПР сигналов в плоскости $\mathbf{a}-\mathbf{c}$ позволили определить угол между главной осью z моноклинного центра Cr1 [22] и осью N_m. Для образца $ZnWO_4$ № 2 этот угол оказался равен +10°, для образца № 3 +11°, а для образца № 1 −5°. Для кристалла, исследованного нами в работе [22], легированного только тулием с фактической концентрацией 0.6 at.% по отношению к цинку (далее — образец № 0), этот угол составляет +12°. Погрешность определения всех указанных углов составляет ±1°. Средняя величина угла для образцов №№ 0, 2 и 3 — около +11°.

Таким образом, образец № 1 явно выбивается из указанного ряда. По нашему мнению, это связано с тем, что ориентация данного образца относительно осей оптической индикатрисы проведена с ошибками. В связи с ошибкой в ориентации грани образца № 1 измерения поведения спектра на нем проводились в плоскости, перпендикулярной направлению (далее по тексту — N), отстоящему от N_g в плоскости $\mathbf{a}-\mathbf{c}$ на $\sim 16°$.

Согласно результатам работ [7,8,24] угол между осью N_m и главной осью z моноклинного центра Cr1 для слаболегированного $ZnWO_4$ составляет +15.9°. Вопрос, насколько легирование кристаллов влияет на величину данного угла, сейчас нами исследуется. По результатам этого исследования мы планируем опубликовать отдельную работу.

На рис. 1 приведены ЭПР спектры в ориентации $B \parallel Y \parallel \mathbf{b}$ двух легированных РЗИ образцов $ZnWO_4$. Как и ожидалось, в кристалле, со-легированном тулием и литием видны сигналы тех же случайных примесей — Fe^{3+} и Gd^{3+}, что и для ранее изученного кристалла № 0, легированного только тулием. При этом, однако, хорошо видно, что увеличение концентрации примеси тулия, а также введение лития приводит к росту ширины линии и, следовательно, к ухудшению разрешения. На низкополевом крыле перехода Fe1 (177 mT) высоколегированного образца № 3 появились интенсивные сигналы, которых не было в спектре кристалла № 0. Кроме того, в образце № 3 практически исчезли сигналы ПЦ Cr1, Cr2, Cr3 и Mn^{2+} [22], хотя в других исследованных образцах (№ 1 и 2) слабый спектр Cr1 все-таки наблюдается. Учитывая, что образцы № 0 и 3

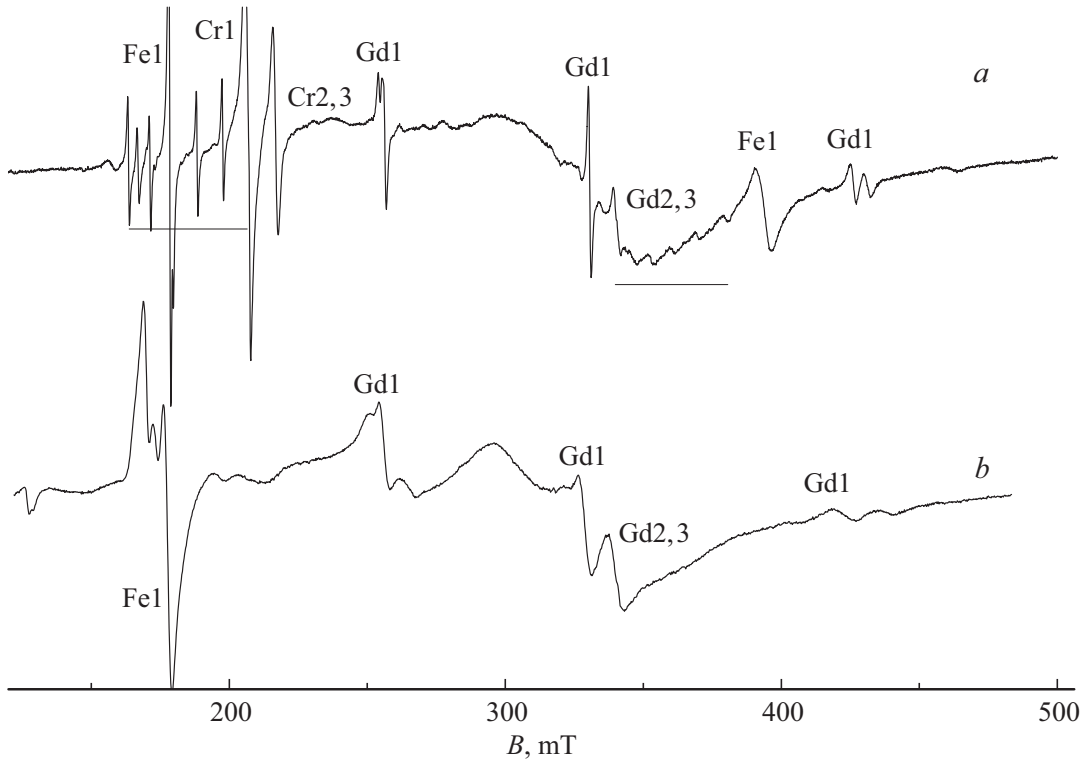

Рис. 1. Фрагменты ЭПР спектров (первая производная спектра поглощения) при B ‖ Y ‖ **b**. *a* — образец № 0 на частоте 9608 MHz [22], *b* — образец № 3 на частоте 9570 MHz. Горизонтальные отрезки показывают диапазоны полей двух секстетов сверхтонкой структуры центра Mn^{2+}.

выращивались с использованием одних и тех же партий исходных реактивов ZnO, WO_3 и Tm_2O_3, этот факт можно объяснить либо случайным попаданием микропримесей Cr и Mn в расплав, а оттуда и в образец № 0 из технологической оснастки в процессе выращивания или подготовки шихты, либо слишком сильным уширением и, соответственно, уменьшением пиковой интенсивности соответствующих линий, в результате чего эти сигналы перестают разрешаться на фоне более сильных сигналов железа и гадолиния.

В трех литий-содержащих образцах (образцы № 1–3) измеренные угловые зависимости положений ЭПР переходов моноклинных центров Fe1 (электронный спин S = 5/2), Cr1 (S = 3/2) и Gd1 (S = 7/2) удовлетворительно описываются параметрами СГ, приведенными в [22] для образца № 0 (без лития) (рис. 2). Близкие величины параметров СГ были также получены авторами [24–28] для образцов $ZnWO_4$, легированных железом, хромом или гадолинием. В работе [27] в легированном хромом вольфрамате цинка помимо моноклинного центра хрома (Cr1) были также обнаружены малоинтенсивные ЭПР-спектры двух пар триклинных центров Cr^{3+} (Cr2, Cr3 и Cr4, Cr5), попарно связанных операцией C_2. Авторы работы предполагали, что указанные центры соответствуют ассоциатам $Cr^{3+}-V_{Zn}$. Отсутствие в спектре [27] междублетных переходов затруднило оценку величины расщепления в нулевом магнитном поле (РНП).

На рис. 2 видно, что кроме переходов указанных моноклинных центров имеют место также сигналы новых центров. Обозначим их как Fe2L, Fe3L, Cr2L, и Cr3L. Эти сигналы, с ориентационным поведением близким к переходам центров Fe1 и Cr1, аналогичны исчезнувшим резонансам триклинных центров Fe2, Fe3, Cr2, и Cr3, описанным в работе [22] и соответствующих, по-видимому, ассоциатам хрома и железа с цинковыми вакансиями. Однако расстояния по полю от сигналов моноклинных центров здесь иные, чем для примесно-вакансионных ассоциатов (рис. 2). Мы полагаем, что сигналы Fe2L, Fe3L, Cr2L, и Cr3L соответствуют ассоциатам ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} с ионами лития в позиции цинка.

Кроме того, нам удалось детектировать дополнительные сателлиты (в частности моноклинный ПЦ, обозначенный нами как Fe4L, приведенный на рис. 2), которые также демонстрируют угловую зависимость, близкую к переходам основных моноклинных центров.

Сигналы триклинных центров Gd2 и Gd3, показанные на рис. 8 работы [22] и связанные, по-видимому, с ассоциатами $Gd^{3+}-V_{Zn}$, в литий-содержащих образцах отсутствуют, но на крыльях переходов Gd1 появляются слабые сателлиты, которые на рис. 2 видны в небольшом диапазоне углов вблизи −30°. Скорее всего, эти сигналы обусловлены димерами $Gd-Li_{Zn}$ с большим расстоянием до иона лития (Li не в ближайшей позиции Zn). Для

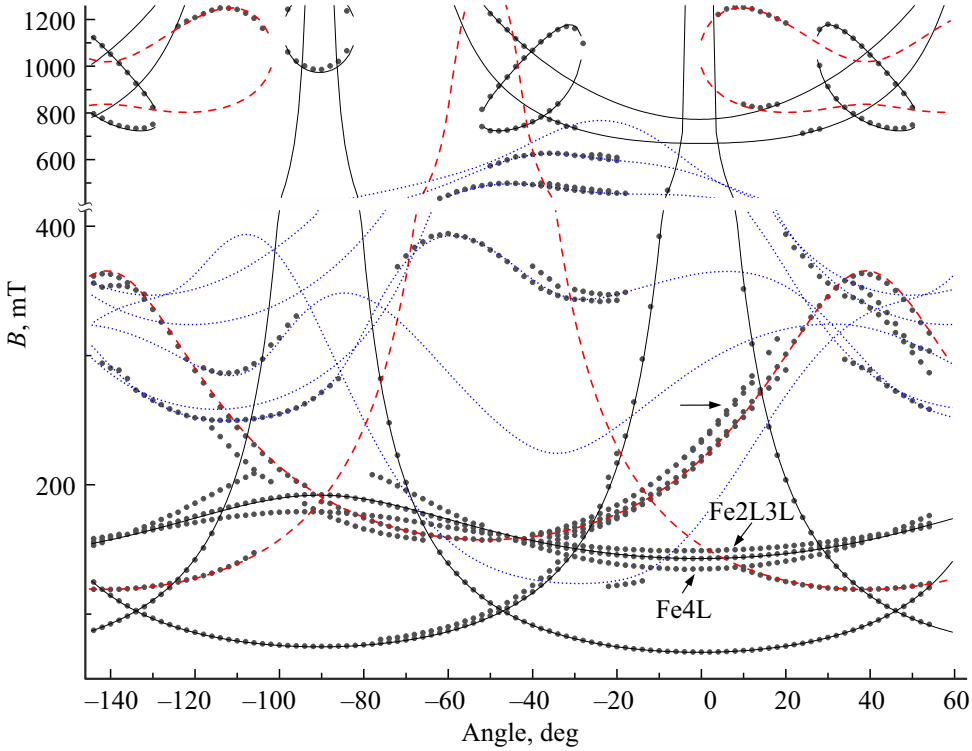

Рис. 2. Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов образца № 1 при вращении магнитного поля в плоскости **a**–**c** на частоте 9728 MHz. Ноль оси абсцисс соответствует z(Fe1). Точки — эксперимент, черные сплошные кривые — расчет для Fe1, красные штриховые — для Cr1, синие пунктирные — для Gd1 с параметрами [22]. Горизонтальная стрелка указывает на переходы 1–2 центров Cr2L и Cr3L.

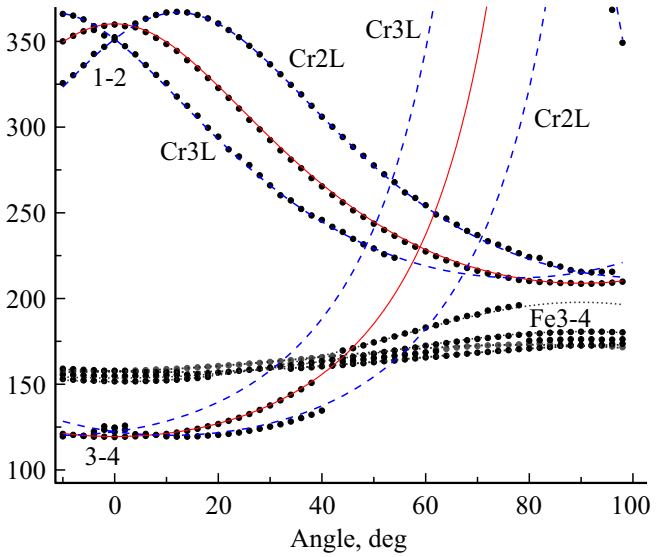

Рис. 3. Угловая зависимость положений двух внутридублетных переходов центров Cr2L, Cr3L и Cr1 образца № 1 в плоскости ⊥N, на частоте 9727 MHz. Точки — эксперимент, красные сплошные кривые — расчет для центров Cr1, синие штриховые — для Cr2L, Cr3L, черные пунктирные — расчет для переходов Fe^{3+}.

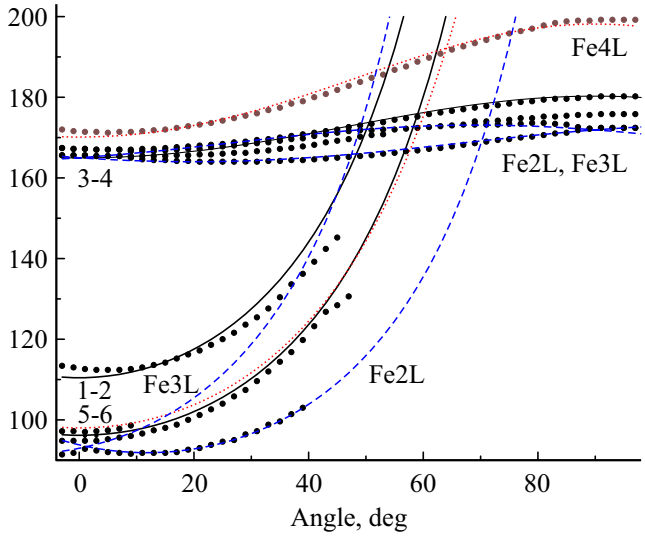

Рис. 4. Угловая зависимость положений трех внутридублетных переходов центров Fe2L, Fe3L и Fe1 образца № 3 в плоскости ⊥ N_g на частоте 9703 MHz. Точки — эксперимент, черные сплошные кривые — расчет для центров Fe1, синие штриховые — для Fe2L, Fe3L, красные пунктирные — для Fe4L.

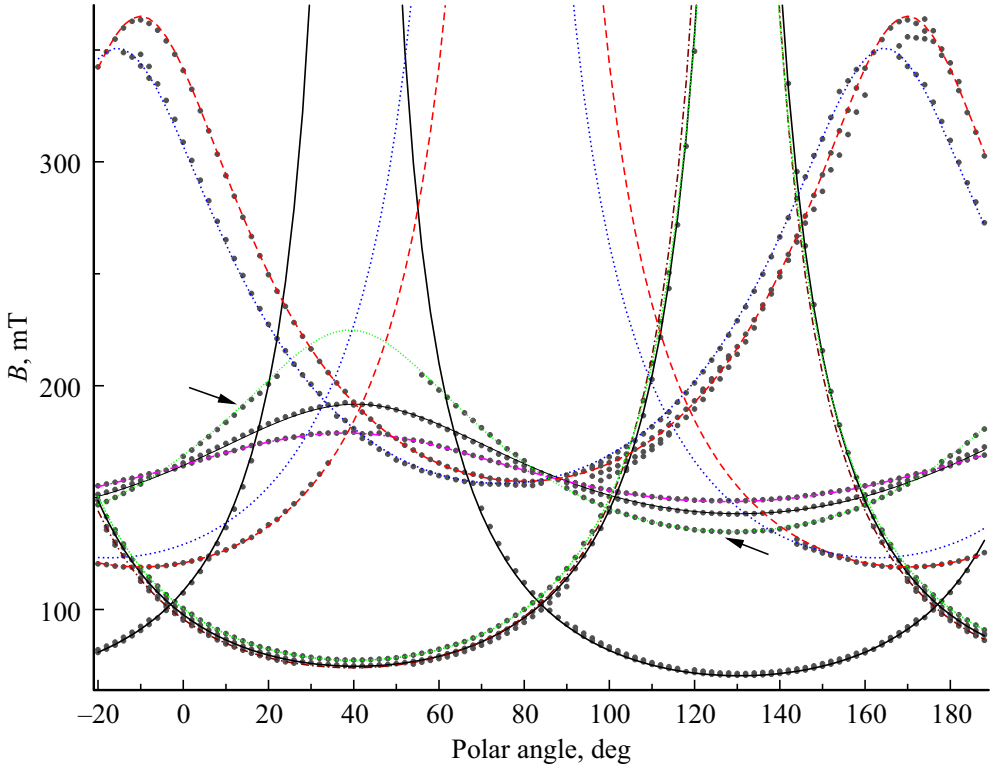

Рис. 5. Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов образца № 2 при вращении магнитного поля в плоскости **a**–**c** на частоте 9715 MHz. Отсчет углов на оси абсцисс от оси оптической индикатрисы N_m. Точки — эксперимент, черные сплошные кривые — расчет для Fe1, красные штриховые — для Cr1, синие короткие штриховые — для Cr2L, пурпурные штрих-пунктирные — Fe2L, зеленые пунктирные — Fe4L с параметрами табл. 1–3. Стрелки указывают на угловую зависимость положения перехода 3–4 центра Fe4L.

более точного заключения нужна теоретическая модель о связи параметров СГ с димерными расстояниями.

Таким образом, легирование образцов № 1–3 литием привело к исчезновению (или уменьшению интенсивности ниже предела чувствительности спектрометра) сигналов парамагнитных димеров, ассоциированных с V_{Zn}, и к возникновению заметного количества димеров, по-видимому, с участием ионов Li_{Zn}. Количественно оценить концентрации этих центров при таком низком содержании парамагнитных примесей очень затруднительно.

Спектры пар центров Fe2L и Fe3L (Cr2L и Cr3L), также, как и Fe2 и Fe3 (Cr2 и Cr3) в плоскости **a**–**c** всех образцов эквивалентны, а в плоскости, перпендикулярной оси N_g их сигналы заметно расщепляются, сливаясь при B ∥ Y ∥ **b** (рис. 3, 4). В отличие от ориентационного поведения спектра образца № 2 (рис. 5) на образце № 1 (рис. 2) при углах больше 5° наблюдается небольшое расщепление перехода 1–2 (1, 2 — номера уровней энергии) центров Cr2L и Cr3L (помечены горизонтальной стрелкой). Данное расщепление объясняется выходом магнитного поля из плоскости **a**–**c** (по нашим оценкам на величину порядка 1°). Дополнительный ряд точек ниже сигналов центра Cr1 в этом диапазоне углов обусловлен существованием еще одного димерного центра, параметры которого определить не удалось из-за недостатка экспериментальных данных.

Сателлит перехода 3–4 Fe1 (Fe4L, на рис. 3, 4 при 90° его положение ∼ 200 mT), в отличие от центров Fe2L, Fe3L и Fe2, Fe3 в этой плоскости не расщепляется. Другие внутридублетные переходы (5–6 и 1–2) этого ПЦ скорее всего скрыты в крыльях сигналов Fe1. В плоскости **a**–**c** положения перехода 3–4 центра Fe4L, (на рис. 5 помеченные стрелками), также не демонстрирует расщепления. На рис. 4 виден еще один не расщепляющийся в этой плоскости спутник сигнала Fe1 (при 90° положение ∼ 176 mT), положения которого в плоскости **a**–**c** измерить не удалось.

Оптимизация параметров триклинного СГ [29] центров Cr2L, Cr3L в трех образцах проводилась методом наименьших квадратов с использованием положений переходов в двух плоскостях. Используя в качестве начального набор параметров центров Cr1 [22], были получены результаты, приведенные в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в единой СК с z(Cr1) [22] неплохо описывающие экспериментальные зависимости (рис. 5) наборы параметров СГ, так же, как и величины РНП заметно отличаются для различных исследованных образцов, хотя речь идет об одном и том же ПЦ. Это обусловлено отсутствием в используемом эксперимен-

Таблица 1. Параметры СГ центров Cr2L, Cr3L (двойные знаки c_{21} и c_{22}) в трех образцах $ZnWO_4$ и в двух системах координат при Y ∥ **b**. F — среднеквадратичное отклонение, n — количество использованных положений сигналов. РНП — расщепление в нулевом магнитном поле

Образцы	№ 1		№ 3		№ 2	
Параметры	Z ⊥ N	z(Cr1)	Z∥ N_m	z(Cr1)	Z∥ N_m	z(Cr1)
g	1.96					
b_{20}, MHz	26220	25800	15460	17780	16930	19270
b_{21}, MHz	−1790	−17210	−34690	−13080	−37310	−15900
b_{22}, MHz	−10280	−9860	−4550	−6870	−5230	−7570
c_{21}, MHz	±30840	±30720	±18290	±19620	±23780	±25890
c_{22}, MHz	0	∓1340	∓4380	∓2555	∓7130	∓4960
РНП, GHz	≈ 56		≈ 40		≈ 45	
F(n), MHz	28(183)		40(123)		47(177)	

тальном материале положений междублетных переходов, напрямую связанных со значением РНП. К параметрам моноклинного центра Cr1 ($b_{20} = 25490$ MHz, $b_{22} = -7230$ MHz, РНП ≈ 51 GHz [22]), а также триклинных центров Cr2, Cr3 ($b_{20} = 22000$ MHz, $b_{22} = -12100$ MHz, РНП ≈ 59 GHz [22]) в системе координат центра Cr1 наиболее близки значения b_{2m} и величина РНП, полученные для центров Cr2L, Cr3L в образце № 1 (табл. 1). В главной СК этот центр имеет моноклинный СГ с $b_{20} = 27880$ GHz, $b_{22} = 8620$ GHz и углами Эйлера $\alpha = 245.7°$, $\beta = 13.3°$, $\gamma = 205.3°$.

Аналогичная процедура оптимизации для ПЦ Fe2L, Fe3L и Fe4L привела к результатам, представленным в табл. 2, 3. Как и в случае ПЦ Cr2L, Cr3L наборы параметров триклинных центров Fe2L, Fe3L и моноклинного Fe4L в единой СК заметно отличаются от образца к образцу. Для этих центров зарегистрировать междублетные переходы также не удалось. Таким образом, параметры СГ, приведенные в табл. 2, 3 и удовлетворительно описывающие эксперимент в трех образцах, не могут претендовать на характеристические величины энергетической структуры перечисленных ПЦ.

Расщепление в нулевом поле моноклинных центров Cr1 и Fe1 примерно равно 51 GHz и 61 + 77 = 138 GHz, соответственно [24,25]. Эти величины довольно близки к значениям РНП, приведенным в табл. 1−3 для димерных центров Cr2L, Cr3L, Fe2L, Fe3L и Fe4L. О близости их энергетической структуры говорит и тот факт, что переходы димеров, как правило, сопутствуют сигналам одиночных ПЦ. Следовательно, междублетные переходы димерных ПЦ должны происходить примерно в тех же полях, в которых детектируются аналогичные сигналы для центров Cr1 и Fe1. Отсутствие этих переходов в наших измерениях скорее всего обусловлено малой концентрацией в образцах неконтролируемых примесей хрома и железа и еще меньшим (более, чем на порядок, см. ниже) количеством димерных центров. Для дальнейшего прогресса в исследованиях димерных центров в $ZnWO_4$ необходимо проведение измерений образцов, специально легированных ионами железа, хрома или гадолиния в концентрациях, кардинально превышающих таковые в исследованных в настоящей работе образцах. Этим мы и планируем заняться на следующем этапе нашей работы.

Для оценки интегральных интенсивностей ЭПР сигналов использовались спектры в ориентации магнитного поля, соответствующей углу (−74°) на рис. 2. Сильное перекрытие переходов моноклинных центров Fe1 и Cr1 и триклинных центров не позволяло провести корректное двойное интегрирование наблюдаемых сигналов. Поэтому за интегральную интенсивность принималось произведение пиковой интенсивности первой производной на квадрат ширины линии ΔB_{pp}. Учет расчетных вероятностей наблюдаемых переходов привел к величинам отношений концентраций, приведенным в табл. 4. Сигналы сателлитов Gd1 оказались слишком слабы для анализа, особенно в образце № 2.

Димерные триклинные центры Cr2, Cr3, Fe2, Fe3 [22] и Cr2L, Cr3L, Fe2L, Fe3L попарно эквивалентны только при магнитном поле в плоскости **a**−**c** и при B ∥ **b**. Такое возможно, если компенсатор V_{Zn} (или Li_{Zn}) в димере локализован в соседнем (ниже или выше позиции парамагнитного иона) слое ионов Zn, перпендикулярном оси **b**. Операция симметрии кристалла C_2 порождает второй димерный центр с альтернативным направлением оси связи, при этом ограничений на направление оси связи димера в плоскости **a**−**c** нет.

Спектр центра Fe4L в отличие от выше перечисленных ПЦ не демонстрирует расщеплений сигналов ЭПР в исследуемых плоскостях и, следовательно, является моноклинным. Такое поведение следует ожидать у димерных ассоциатов, ось связи которых параллельна **b** или лежит в плоскости **a**−**c**. В этом случае реализуются два эквивалентных димера с антипараллельными осями связи. Для решения вопроса о локализации зарядокомпенсирующих дефектов необходимо привлечение микроскопической теории, учитывающей энергию связи рассматриваемых димеров.

Что касается соотношений концентраций моноклинных ПЦ, соответствующих гетеровалентно входящим

Таблица 2. Параметры СГ центров Fe2L, Fe3L (двойные знаки c_{21} и c_{22}) в трех образцах $ZnWO_4$ и в двух системах координат при Y ∥ **b**. F(n), b_{nm} и c_{nm} в MHz, РНП в GHz. В строке РНП для Fe^{3+} (S = 5/2) приводится сумма двух междублетных интервалов

Образцы	№ 3		№ 1		№ 2	
Параметры	Z ∥ N_m	z(Cr1)	Z⊥ N	z(Cr1)	Z∥ N_m	z(Cr1)
g	2.002					
b_{20}	3810	−5010	−7020	−3700	2995	−6000
b_{21}	90290	91300	74310	77200	102220	101880
b_{22}	−8810	14	2120	−1190	−8060	940
b_{40}	120	100	0	0	280	240
b_{41}	0	300	0	−20	0	780
b_{42}	0	480	0	−140	0	615
b_{43}	−4665	−4175	−3150	−3080	−5940	−5400
b_{44}	0	−430	0	140	0	−500
c_{21}	±18980	±19290	±15140	±15460	±19310	±19940
c_{22}	∓1720	±122	±2170	±1500	∓2670	∓950
РНП	≈ 164(74 + 90)		≈ 140(64 + 76)		≈ 191(92 + 99)	
F(n)	23 (251)		15 (181)		16 (212)	

Таблица 3. Параметры СГ центров Fe4L в трех образцах $ZnWO_4$ и в двух системах координат при Y ∥ **b**. F(n) и b_{nm} в MHz, РНП в GHz

Образцы	№ 3		№ 1		№ 2	
Параметры	Z ∥ N_m	z(Cr1)	Z⊥ N	z(Cr1)	Z∥ N_m	z(Cr1)
g	2.002					
b_{20}	1570	−4900	−11690	−8310	540	−4790
b_{21}	66200	66910	74655	79850	60550	60280
b_{22}	−10060	−3590	1390	−1990	−8260	−2930
b_{40}	−770	−790	−685	−705	−370	−400
b_{41}	1810	−1520	−1160	260	1160	−430
b_{42}	180	460	810	680	175	510
b_{43}	−3020	−1710	−3940	−4580	−3170	−2010
b_{44}	−550	−1090	−590	−400	−860	−1090
РНП	≈ 123 (53 + 70)		149(62 + 87)		≈ 109(44 + 65)	
F(n)	35 (197)		15 (107)		26 (206)	

Таблица 4. Отношение концентраций моноклинных и триклинных центров Fe^{3+} и Cr^{3+} в трех кристаллах легированного вольфрамата цинка

№ образца	Измеренные концентрации допантов	Отношение концентраций	
		c(Fe2L + Fe3L)/cFe1	c(Cr2L + Cr3L)/cCr1
1	2.0 at.% Yb + 1.5 at.% Li	0.016	0.12
2	2.7 at.% Yb + 2.5 at.% Li	0.04	0.17
3	3.7at.% Tm + 1.9 at.% Li	0.06	0.11

в структуру кристалла ионам Fe^{3+} и Cr^{3+} с нелокальной компенсацией заряда, и триклинных ПЦ с ионами лития, локализованными в непосредственной близости от парамагнитного иона, то из табл. 4 очевидно доминирование центров с нелокальной компенсацией заряда, содержание которых на 1−2 порядка больше, чем железо-литиевых и хром-литиевых ассоциатов. Такие цифры указывают на то, что в кристаллах $ZnWO_4$ механизм, способствующий димерной самоорганизации ионов $Fe^{3+}(Cr^{3+})$ и ионов Li^{+}, не слишком эффективен, хотя в какой-то степени, все же, присутствует.

4. Заключение

Обсуждается проблема получения качественных кристаллов $ZnWO_4$ как лазерной матрицы в условиях необходимости замещения относительно мелких двухзарядных ионов цинка крупными трехзарядными РЗИ. Оптические свойства кристаллов зависят как от типа дефектов, компенсирующих избыточный заряд РЗИ, так и от микроскопических концентраций неконтролируемых 3*d*-ионов. Для получения информации о структуре случайных примесей и их взаимодействии с компенсаторами заряда был использован метод ЭПР.

Монокристаллы $ZnWO_4$ с фактическими концентрациями легирующих примесей (2.0 at.% Yb + 1.5 at.% Li); (2.7 at.% Yb + 2.5 at.% Li); (3.7 at.% Tm + 1.9 at.% Li), выращенные методом Чохральского, были исследованы на спектрометре ЭПР X-диапазона. Спектры моноклинных центров Cr1, Fe1 и Gd1 с нелокальной компенсацией заряда в указанных образцах практически не отличались от спектров в кристалле № 0, легированном 0.6 at.% Tm и не содержащем лития [22].

Сигналы триклинных ПЦ Cr2, Cr3, Fe2, Fe3, считающихся локально компенсированными за счет близко расположенных вакансий цинка, исчезли, но появилось несколько новых сигналов (Cr2L, Cr3L, Fe2L, Fe3L, Fe4L) с иным расстоянием по полю от переходов соответствующих моноклинных центров. Спектр триклинных центров Gd2 и Gd3 не наблюдался, тогда как на крыльях переходов Gd1 возникли слабые сателлиты. Логично предположить, что все указанные спутники переходов центров Cr1, Fe1 и Gd1 являются соответствующими переходами в димерных комплексах с участием Li_{Zn}.

Используя ориентационное поведение положений внутридублетных переходов ПЦ Cr2L, Cr3L, Fe2L, Fe3L и Fe4L в процедуре оптимизации получены параметры их спиновых гамильтонианов. Различие соответствующих параметров СГ в трех образцах (табл. 1–3) обусловлено неопределенностями в расчетах, связанными с отсутствием в спектре междублетных переходов, дающих информацию о величине РНП.

Показано, что механизм, способствующий самоорганизации ионов $Fe^{3+}(Cr^{3+})$ и Li^{+} в димерные центры в кристалле вольфрамата цинка не слишком эффективен: подавляющее количество ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в изученных кристаллах имеют нелокальную компенсацию заряда, т. е., ближайший ион лития отстоит от иона $Fe^{3+}(Cr^{3+})$ достаточно далеко, чтобы не оказывать заметного воздействия на локальную симметрию парамагнитного центра.

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. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 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] D.M. Trots, A. Senyshyn, L. Vasylechko, R. Niewa, T. Vad, V.B. Mikhailik, H. Kraus. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 1 (2009).
[5] A. Dubovik, Yu.Yu. Vostretsov, B. Grinberg, F. Danevich, H. Kraus. Acta Physica Polonica A **117**, 1 (2010).
[6] M. Buryi, V.V. Laguta, Jirí Hybler, M. Nikl. Physica Status Solidi B **248**, 993 (2011).
[7] 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. Díaz, X. Mateos. Journal of Luminescence **231**, 117811 (2021).
[8] G.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. Díaz, W. Chen, P. Volkov, V. Petrov, X. Mateos. Opt. Materials **157** (1), 116039 (2024).
[9] Z. Xia, F. Yang, L. Qiao, F. Yan. Optics Communications **387**, 357 (2017).
[10] F.G. Yang, Z.Y. You, C.Y. Tu. Laser Phys. Lett. **9** (3), 204 (2012).
[11] F.G. Yang. J. Materials Research, **27** (16), 2096 (2012).
[12] X. Leng, D. Li, C. Xu, Y. Xu, X. Jin. Optik **125**, 1267 (2014).
[13] A. Watterich, O.R. Gilliam, L.A. Kappers. Solid State Commun. **88**, 619 (1993).
[14] A. Kornylo, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski, M. Grinberg, N. Krutiak, Z. Moroz, M. Pashkowsky. Radiat. Meas. **38**, 707 (2004).
[15] K. Subbotin, A. Titov, V. Solomatina, A. Khomyakov, E. Pakina, V. Yakovlev, D. Valiev, M. Zykova, K. Kuleshova, Y. Didenko, D. Lis, M. Grishechkin, S. Batygov, S. Kuznetsov, I. Avetissov. Materials **16**, 2611 (2023).
[16] X. Leng, D. Li, C. Xu, Y. Xu, X. Jin. Optik **125**, 1267 (2014).
[17] L.N. Limarenko, Y.V. Zorenko, M.M. Batenchuk, Z.T. Moroz, M.V. Pashkovskii, I.V. Konstankevich. J. Appl. Spectrosc. **67** (2), 287 (2000).
[18] 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. Crystal Growth **582**, 126498 (2022).
[19] Yu.I. Zimina, K.A. Subbotin, A.I. Titov, P.A. Volkov, Ya.S. Didenko, D.A. Lis, S.K. Pavlov, E.V. Zharikov. Physics of Wave Phenomena, **33**, *3*, 227 (2025).
[20] F. Yang, C. Tu, J. Li, G. Jia, H. Wang, Y. Wei, Z. You, Z. Zhu, Y. Wang, X. Lu. Optical Materials **157**, *9*, 116039 (2024).
[21] F. Yang, C. Tu. The spectroscopy investigation of $ZnWO_4$:Tm^{3+} single crystal. J. Alloys and Compounds, **535**, 83 (2012).

[22] 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).
[23] W.S. Brower Jr., P.H. Fang. J. Appl. Phys. **41**, 2266 (1970).
[24] S.K. Kurtz, W.G. Nilsen. Phys. Rev. **128**, 1586 (1962).
[25] W.G. Nilsen, S.K. Kurtz. Phys. Rev. **136**, A262 (1964).
[26] 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).
[27] В.А. Ацаркин, Л.П. Литовкина, М.Л. Мейльман. ФТТ **7**, 3099 (1965).
[28] А.А. Рядун, Е.Н. Галашов, В.А. Надолинный, В.Н. Шлегель. Журнал структурной химии **53**, 696 (2012).
[29] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.

Редактор В.В. Емцев