

04,08

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

© В.А. Важенин¹, М.Ю. Артёмов¹, А.П. Потапов¹, К.А. Субботин^{2,3}, А.В. Фокин¹, Ю.И. Зимина^{2,3}, А.И. Титов², Д.А. Лис²

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 триклинических 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 (триклинические, 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-рентгеногеновой катодолюминесценции [15], а также световых выходов сцинтилляции кристалла [16,17].

Несмотря на отсутствие сомнений в том, что данное паразитное поглощение напрямую связано с присутствием в кристалле примеси железа, конкретная при-

рода этого поглощения остается не до конца понятной. По крайней мере, величины пиковых сечений данного поглощения ($\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$) 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 никак 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+} невозможны 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 доноров 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 доноров 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 тулля 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 триклиновой симметрии, обозначаемых как Fe2, Fe3, Cr2, Cr3 и Gd2, Gd3 и предположительно возникающих в результате появления в ближайшем окружении соответствующего парамагнитного иона вакансии цинка, поникающей симметрию ПЦ. Были определены параметры спиновых гамильтонианов (СГ) всех указанных центров. Сделаны оценки отношения концентраций триклиновых и моноклиновых 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 оси 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 $\mathbf{a} = 4.69 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 5.72 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 4.92 \text{ \AA}$, $\beta = 90.6^\circ$ [23]. Оба катиона в кристалле окружены шестью ионами кислорода, образующими моноклинико-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 Т. 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 (з повернута от оси $+\mathbf{a}$ к $+\mathbf{c}$ на 4.2°). Именно в этой СК приведены параметры

триклиновых 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 з моноклинового центра Cr1 [22] и осью N_m . Для образца $ZnWO_4$ № 2 этот угол оказался равен $+10^\circ$, для образца № 3 $+11^\circ$, 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 $+12^\circ$. Погрешность определения всех указанных углов составляет $\pm 1^\circ$. Средняя величина угла для образцов №№ 0, 2 и 3 — около $+11^\circ$.

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 $\sim 16^\circ$.

Согласно результатам работ [7,8,24] угол между осью N_m и главной осью з моноклинового центра Cr1 для слаболегированного $ZnWO_4$ составляет $+15.9^\circ$. 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 туния, а также введение лития приводит к росту ширины линии и, следовательно, к ухудшению разрешения. На низкополевом крыле перехода Fe1 (177 мТ) 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

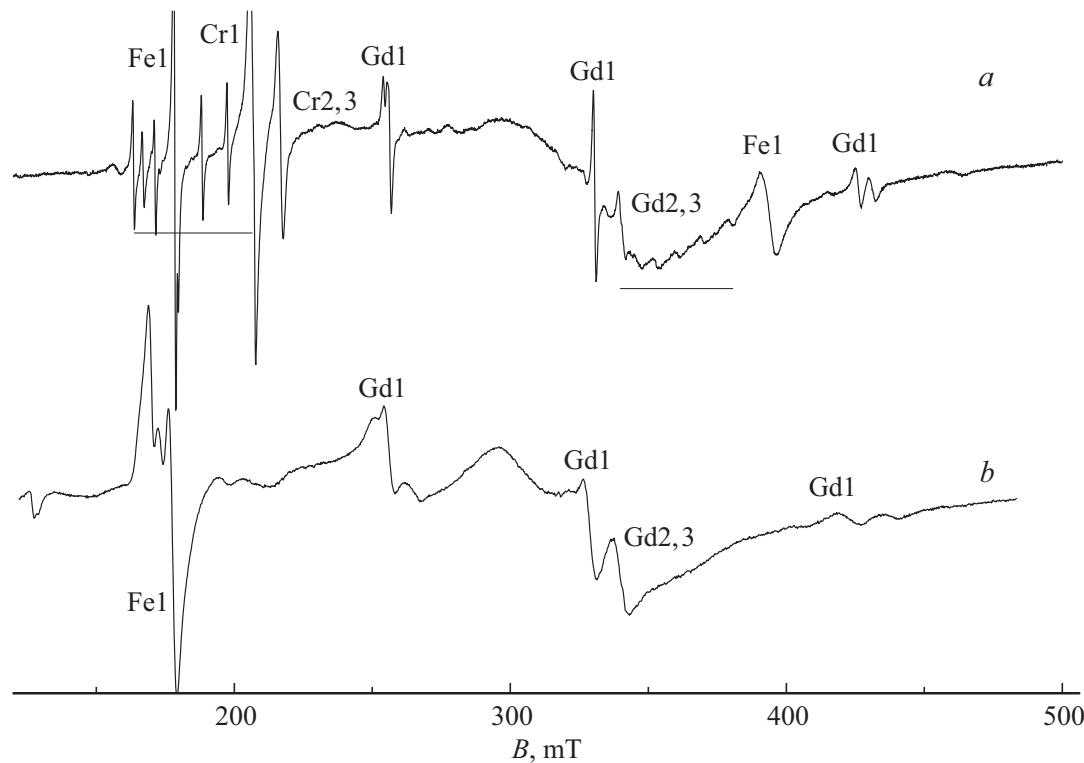


Рис. 1. Фрагменты ЭПР спектров (первая производная спектра поглощения) при $B \parallel Y \parallel b$. *a* — образец № 0 на частоте 9608 MHz [22], *b* — образец № 3 на частоте 9570 MHz. Горизонтальные отрезки показывают диапазоны полей двух секстетов сверхтонкой структуры центра Mn^{2+} .

выращивались с использованием одних и тех же партий исходных реагентов 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 триклининых 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 триклинических 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-вакансационных 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 триклинических 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

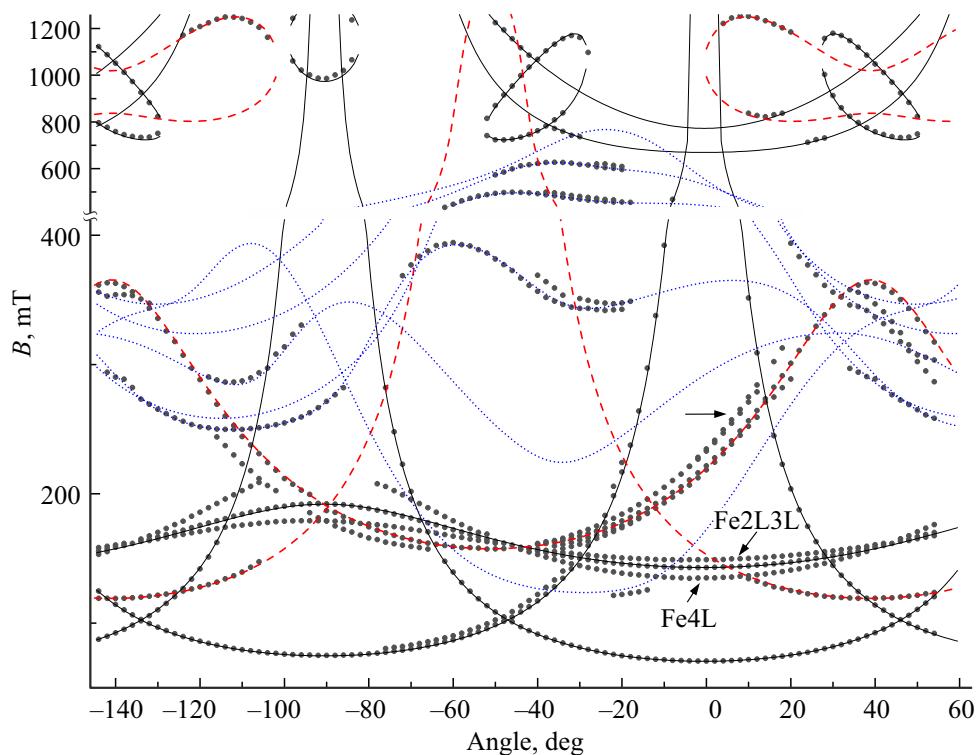


Рис. 2. Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов образца № 1 при вращении магнитного поля в плоскости а–с на частоте 9728 MHz. Ноль оси абсцисс соответствует z (Fe1). Точки — эксперимент, черные сплошные кривые — расчет для Fe1, красные штриховые — для Cr1, синие пунктирные — для Gd1 с параметрами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

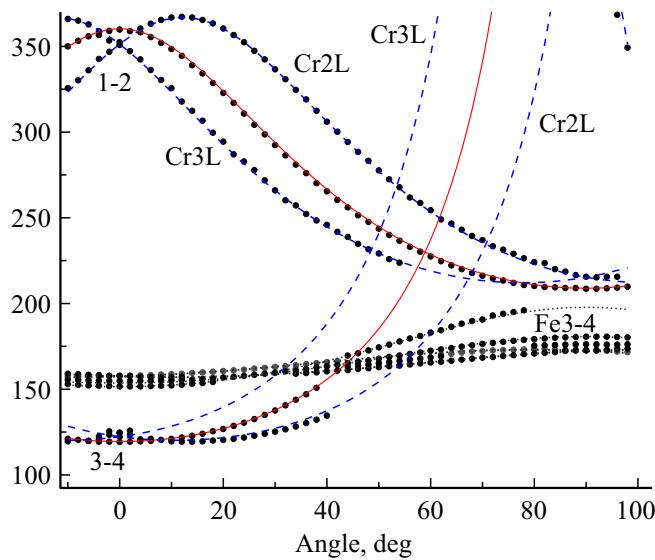


Рис. 3. Угловая зависимость положений двух внутриублётных переходов центров Cr2L, Cr3L и Cr1 образца № 1 в плоскости $\perp N$, на частоте 9727 MHz. Точки — эксперимент, красные сплошные кривые — расчет для центров Cr1, синие штриховые — для Cr2L, Cr3L, черные пунктирные — расчет для переходов Fe^{3+}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

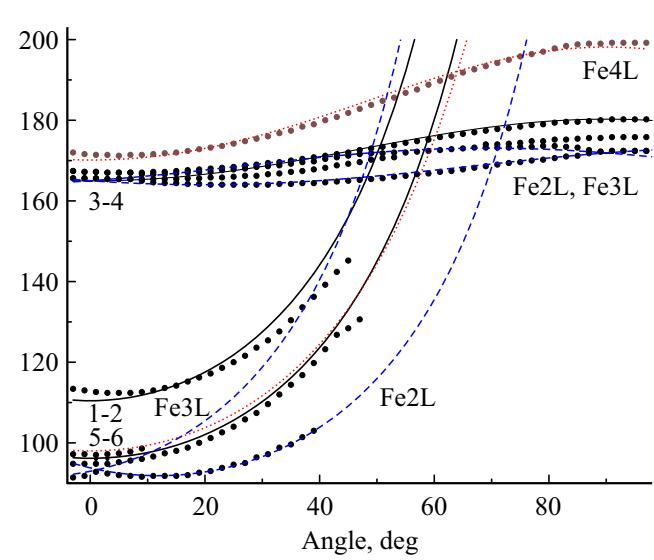


Рис. 4. Угловая зависимость положений трех внутриублётных переходов центров Fe2L, Fe3L и Fe1 образца № 3 в плоскости $\perp N_g$ на частоте 9703 MHz. Точки — эксперимент, черные сплошные кривые — расчет для центров Fe1, синие штриховые — для Fe2L, Fe3L, красные пунктирные — для Fe4L.

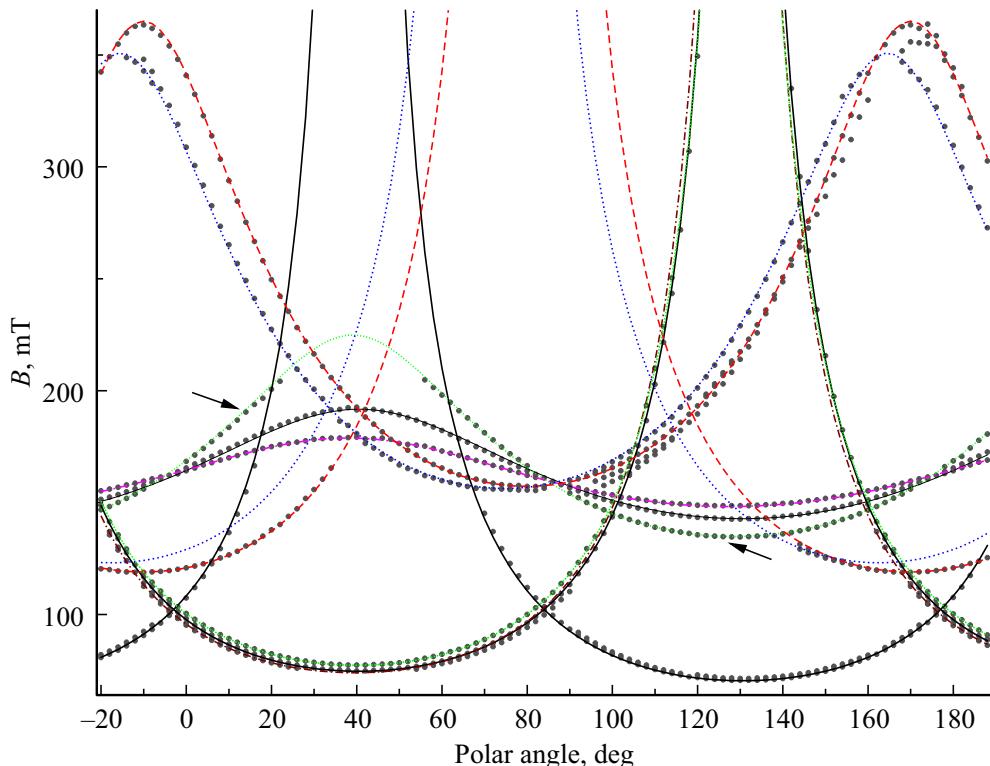


Рис. 5. Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов образца № 2 при вращении магнитного поля в плоскости **а–с** на частоте 9715 MHz. Отсчет углов на оси абсцисс от оси оптической индикатрисы N_m . Точки — эксперимент, черные сплошные кривые — расчет для Fe1, красные штриховые — для Cr1, синие короткие штриховые — для Cr2L, пурпурные штрих-пунктирные — Fe2L, зеленые пунктирующие — 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 **а–с** всех образцов эквивалентны, а в плоскости, перпендикулярной оси N_g их сигналы заметно расщепляются, сливаясь при $B \parallel Y \parallel b$ (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 **а–с** (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 **а–с** 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 **а–с** измерить не удалось.

Оптимизация параметров триклинического 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 ZnWO₄ и в двух системах координат при $Y \parallel b$. F — среднеквадратичное отклонение, n — количество использованных положений сигналов. РНП — расщепление в нулевом магнитном поле

Образцы	№ 1		№ 3		№ 2	
Параметры	$Z \perp N$	$z(\text{Cr1})$	$Z \parallel N_m$	$z(\text{Cr1})$	$Z \parallel N_m$	$z(\text{Cr1})$
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 триклининых 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 $\alpha = 245.7^\circ$, $\beta = 13.3^\circ$, $\gamma = 205.3^\circ$.

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 триклининых 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 ZnWO₄ 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 триклининых 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 триклинические центры Cr2, Cr3, Fe2, Fe3 [22] и Cr2L, Cr3L, Fe2L, Fe3L попарно эквивалентны только при магнитном поле в плоскости **a**–**c** и при $B \parallel b$. Такое возможно, если компенсатор V_{Zn} (или Li_{Zn}) в димере локализован в соседнем (ниже или выше позиции параметрического 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 $Y \parallel b$. $F(n)$, 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	$Z \parallel N_m$	$z(Cr1)$	$Z \perp N$	$z(Cr1)$	$Z \parallel N_m$	$z(Cr1)$
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	$\approx 164(74 + 90)$		$\approx 140(64 + 76)$		$\approx 191(92 + 99)$	
$F(n)$	23 (251)		15 (181)		16 (212)	

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

Образцы	№ 3		№ 1		№ 2	
Параметры	$Z \parallel N_m$	$z(Cr1)$	$Z \perp N$	$z(Cr1)$	$Z \parallel N_m$	$z(Cr1)$
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	$\approx 123(53 + 70)$		$149(62 + 87)$		$\approx 109(44 + 65)$	
$F(n)$	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	3.7 at.% 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 $3d$ -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 ($2.0 \text{ at.\% Yb} + 1.5 \text{ at.\% Li}$); ($2.7 \text{ at.\% Yb} + 2.5 \text{ at.\% Li}$); ($3.7 \text{ at.\% Tm} + 1.9 \text{ at.\% Li}$), выращенные методом Чохральского, были исследованы на спектрометре ЭПР Х-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 триклинических 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 триклинических 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. Aguiló, 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. Pashkovsky. *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. Ацаткин, 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