

04,08

# Парамагнитные центры неконтролируемых примесей в $\text{ZnWO}_4$ , легированном редкими землями и литием

© В.А. Вазенин<sup>1</sup>, М.Ю. Артёмов<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, К.А. Субботин<sup>2,3</sup>, А.В. Фокин<sup>1</sup>,  
Ю.И. Зимина<sup>2,3</sup>, А.И. Титов<sup>2</sup>, Д.А. Лис<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики),  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> 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  $\text{ZnWO}_4$ , выращенные методом Чохральского и легированные Yb или Tm, а также Li, были исследованы методом ЭПР. Наблюдались переходы моноклинных центров  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , 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  $\text{Gd}^{3+}$  — 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 ( $\text{ZnWO}_4$ ) 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  $\text{ZnWO}_4$ , легированные трехзарядными редкоземельными ионами (РЗИ,  $\text{Ln}^{3+}$ ), активно изучаются как перспективные лазерные среды [7–11].

Одной из важнейших проблем кристалла  $\text{ZnWO}_4$ , 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 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  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ . Более того, введение некоторых дополнительных легирующих примесей в кристалл ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ag}^+$  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  $\text{ZnWO}_4$ , 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  $\text{Zn}^{2+}$  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 ( $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ ) 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 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) [11,18–21]. Однако на практике оказалось, что  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  лишь незначительно увеличивают коэффициенты распределения РЗИ в кристалле  $\text{ZnWO}_4$  [11,20,21], а ионы  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  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  $\text{Li}^+$ . Введение этого иона в структуру кристалла в эквимольных с РЗИ фактических концентрациях позволило увеличить коэффициент распределения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в вольфрамате цинка до 0.5 [18], а ионов  $\text{Tm}^{3+}$  до 0.45 [19]. При этом фактические концентрации РЗИ в кристалле удалось довести до нескольких ат.%, по отношению к цинку, а механические прочностные характеристики таких кристаллов не хуже, а по предварительным данным — даже несколько лучше, чем для номинально-чистого  $\text{ZnWO}_4$  [18,19].

Однако и здесь имеются вопросы и проблемы. Коэффициент распределения самого лития в кристалле вольфрамата цинка ниже, чем для  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ . 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  $\text{Li}^+$  и РЗИ, должен давать обратную тенденцию. На практике это означает, что для выращивания по Чохральскому кристаллов  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+:\text{ZnWO}_4$  с эквимольными фактическими концентрациями РЗИ и лития на уровне несколько ат.% каждого, номинальная концентрация лития в исходном расплаве должна быть порядка 20–25 ат.% по отношению к суммарному количеству ионов, претендующих на цинковые позиции структуры кристалла ( $\text{Zn}^{2+} + \text{Ln}^{3+} + \text{Li}^+$ ), 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  $\text{Ln}$ ,  $\text{Li}:\text{ZnWO}_4$  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  $\text{ZnWO}_4$ , легированных РЗИ, а также совместно легированных РЗИ и различными зарядовыми компенсаторами. Следует отметить, что наблюдение большинства трехзарядных РЗИ (кроме ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ) методами ЭПР представляет определенные сложности, в частности, их сигналы наблюдаются только при криогенных температурах. Вместе с тем ионы  $\text{Gd}^{3+}$  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  $\text{Gd}^{3+}$  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  $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$ , выращенный методом Чохральского на воздухе из платинового тигля. Фактическая концентрация тулия в кристалле составила 0.62 ат.% 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  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  (далее по тексту — центры  $\text{Fe1}$ ,  $\text{Cr1}$  и  $\text{Gd1}$ ), заместившие ионы  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{ZnWO}_4$ , 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  $\text{ZnWO}_4$  приведена в работах [7,8].

Пространственная группа  $\text{ZnWO}_4$  —  $P2/c (C_{2h}^4)$  № 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 моноклинно искаженные октаэдры, локальная группа симметрии позиций  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{W}^{6+}$  —  $2(C_2)$ .

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 хуз Cr1 ( $z$  повернута от оси  $+\mathbf{a}$  к  $+\mathbf{c}$  на  $4.2^\circ$ ). 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.

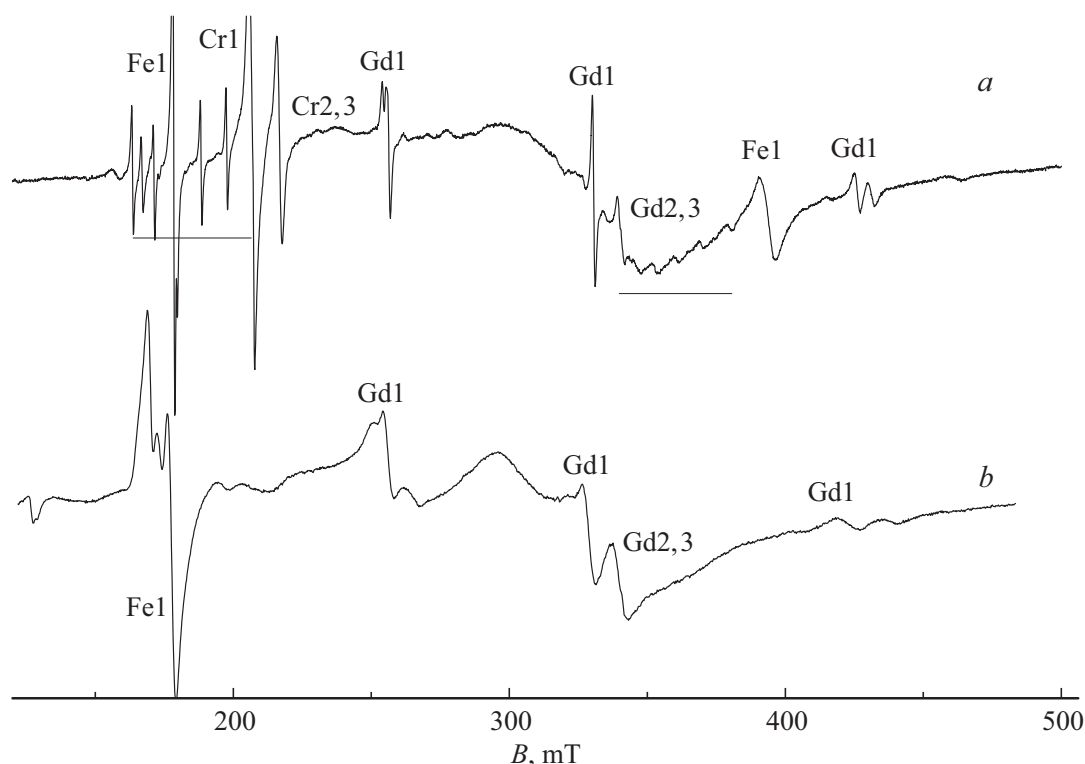
## 3. Результаты и обсуждение

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  $\text{ZnWO}_4$  № 2 этот угол оказался равен  $+10^\circ$ , для образца № 3  $+11^\circ$ , а для образца № 1  $-5^\circ$ . 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  $z$  моноклинного центра Cr1 для слаболегированного  $\text{ZnWO}_4$  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  $\text{ZnWO}_4$ . Как и ожидалось, в кристалле, со-легированном тулием и литием видны сигналы тех же случайных примесей —  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , 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 низкополевым 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  $\text{Mn}^{2+}$  [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 МГц [22], *b* — образец № 3 на частоте 9570 МГц. Горизонтальные отрезки показывают диапазоны полей двух секстетов сверхтонкой структуры центра  $\text{Mn}^{2+}$ .

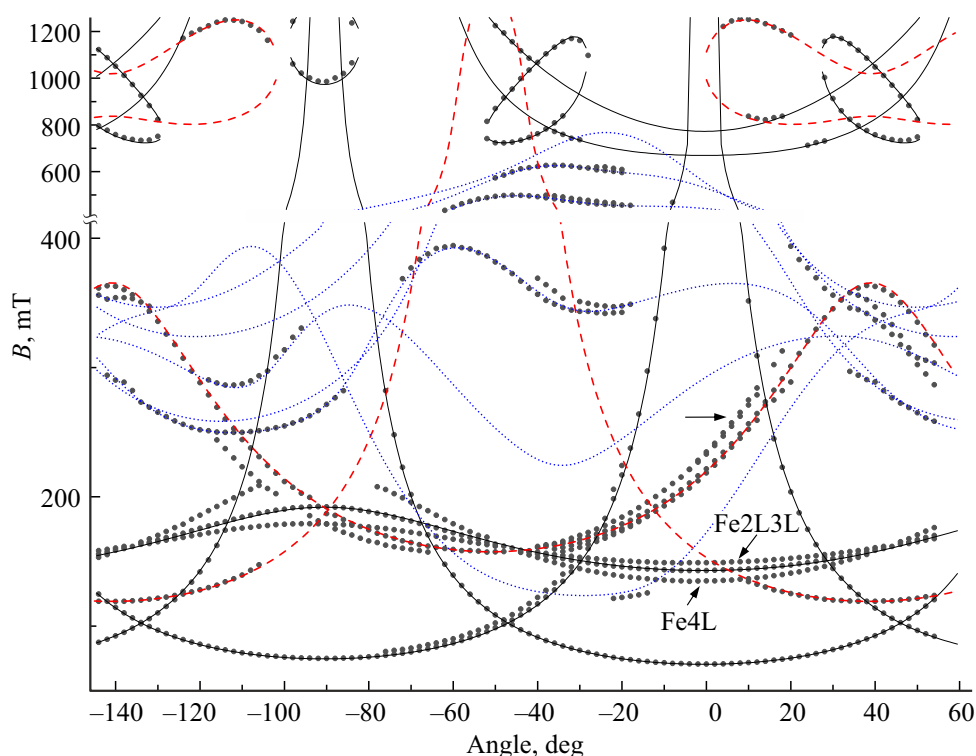
выращивались с использованием одних и тех же партий исходных реактивов  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , этот факт можно объяснить либо случайным попаданием микропримесей Cr и Mn в расплав, а отсюда и в образец № 0 из технологической оснастки в процессе выращивания или подготовки 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 моноклиньных 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  $\text{ZnWO}_4$ , легированных железом, хромом или гадолинием. В работе [27] в легированном хромом вольфрамате цинка помимо моноклиньного центра хрома (Cr1) были также обнаружены малоинтенсивные ЭПР-спектры двух пар триклиньных центров  $\text{Cr}^{3+}$  (Cr2, Cr3 и Cr4, Cr5), попарно связанных операцией  $C_2$ . Авторы работы предполагали, что указанные центры соответствуют ассоциатам  $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_{\text{Zn}}$ . Отсутствие в спектре [27] междулетных переходов затруднило оценку величины расщепления в нулевом магнитном поле (РНП).

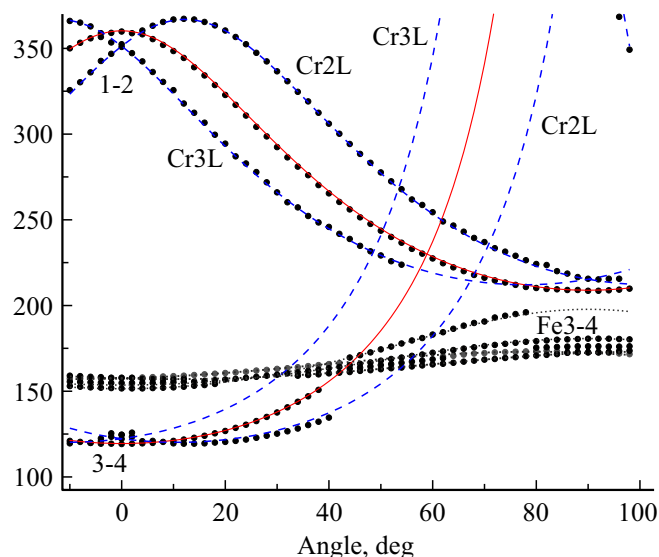
На рис. 2 видно, что кроме переходов указанных моноклиньных центров имеют место также сигналы новых центров. Обозначим их как Fe2L, Fe3L, Cr2L, и Cr3L. Эти сигналы, с ориентационным поведением близким к переходам центров Fe1 и Cr1, аналогичны исчезнувшим резонансам триклиньных центров Fe2, Fe3, Cr2,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

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

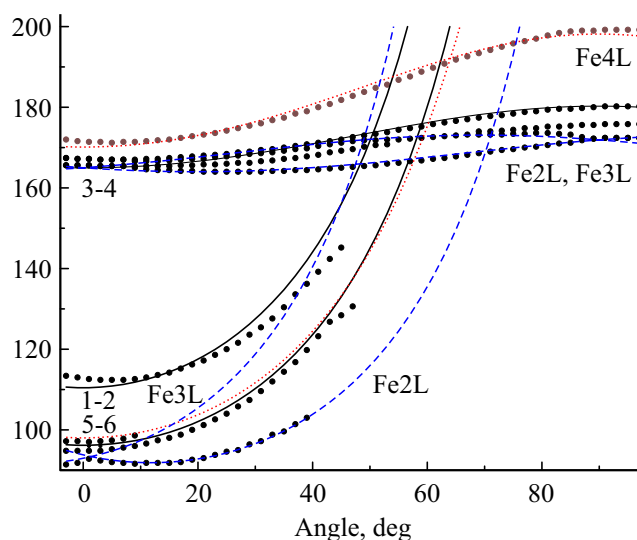
Сигналы триклиньных центров Gd2 и Gd3, показанные на рис. 8 работы [22] и связанные, по-видимому, с ассоциатами  $\text{Gd}^{3+}-\text{V}_{\text{Zn}}$ , в литий-содержащих образцах отсутствуют, но на крыльях переходов Gd1 появляются слабые спутники, которые на рис. 2 видны в небольшом диапазоне углов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



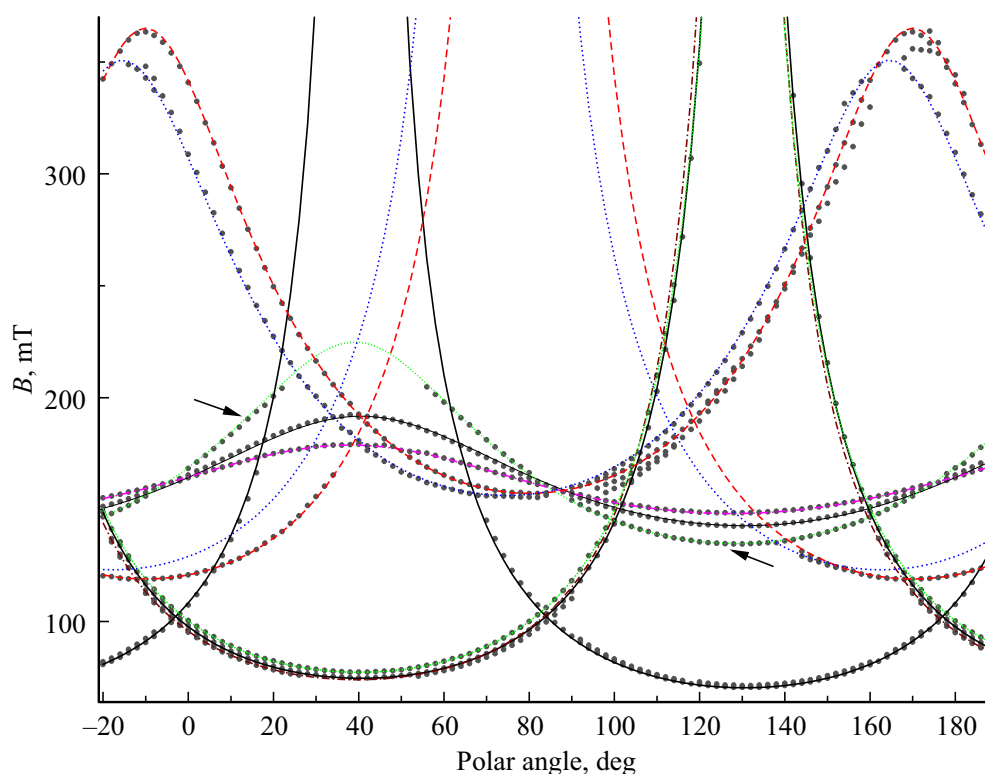
**Рис. 2.** Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов образца № 1 при вращении магнитного поля в плоскости **a**–**c** на частоте 9728 МГц. Ноль оси абсцисс соответствует  $z(\text{Fe1})$ . Точки — эксперимент, черные сплошные кривые — расчет для Fe1, красные штриховые — для Cr1, синие пунктирные — 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  $\perp N$ , на частоте 9727 МГц. Точки — эксперимент, красные сплошные кривые — расчет для центров Cr1, синие штриховые — для Cr2L, Cr3L, черные пунктирные — расчет для переходов  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Рис. 4.** Угловая зависимость положений трех внутридублетных переходов центров Fe2L, Fe3L и Fe1 образца № 3 в плоскости  $\perp N_g$  на частоте 9703 МГц. 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 МГц. 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 штрихпунктирные — 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  $V_{\text{Zn}}$ , и к возникновению заметного количества димеров, по-видимому, с участием ионов  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ . 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  $B \parallel Y \parallel \mathbf{b}$  (рис. 3, 4). В отличие от ориентационного поведения спектра образца № 2 (рис. 5) на образце № 1 (рис. 2) при углах больше  $5^\circ$  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  $1^\circ$ ). 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  $90^\circ$  его положение  $\sim 200$  мТ), 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  $90^\circ$  положение  $\sim 176$  мТ), 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  $z(\text{Cr1})$  [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<sub>4</sub> 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	$\pm 30840$	$\pm 30720$	$\pm 18290$	$\pm 19620$	$\pm 23780$	$\pm 25890$
$c_{22}$ , MHz	0	$\mp 1340$	$\mp 4380$	$\mp 2555$	$\mp 7130$	$\mp 4960$
РНП, GHz	$\approx 56$		$\approx 40$		$\approx 45$	
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  $\approx 51$  GHz [22]), а также триклинных центров Cr2, Cr3 ( $b_{20} = 22000$  MHz,  $b_{22} = -12100$  MHz, РНП  $\approx 59$  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 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<sub>4</sub> 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 ( $-74^\circ$ ) 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  $\Delta B_{pp}$ . 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  $B \parallel b$ . 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 зарядокompенсирующих дефектов необходимо привлечение микроскопической теории, учитывающей энергию связи рассматриваемых димеров.

Что касается соотношений концентраций моноклинных ПЦ, соответствующих гетеровалентно входящим

**Таблица 2.** Параметры СГ центров  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (двойные знаки  $c_{21}$  и  $c_{22}$ ) в трех образцах  $\text{ZnWO}_4$  и в двух системах координат при  $Y \parallel b$ .  $F(n)$ ,  $b_{nm}$  и  $c_{nm}$  в МГц, РНП в ГГц. В строке РНП для  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) приводится сумма двух междублетных интервалов

Образцы	№ 3		№ 1		№ 2	
Параметры	$Z \parallel N_m$	$z(\text{Cr1})$	$Z \perp N$	$z(\text{Cr1})$	$Z \parallel N_m$	$z(\text{Cr1})$
$g$	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
$c_{21}$	$\pm 18980$	$\pm 19290$	$\pm 15140$	$\pm 15460$	$\pm 19310$	$\pm 19940$
$c_{22}$	$\mp 1720$	$\pm 122$	$\pm 2170$	$\pm 1500$	$\mp 2670$	$\mp 950$
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  $\text{Fe}^{4+}$  в трех образцах  $\text{ZnWO}_4$  и в двух системах координат при  $Y \parallel b$ .  $F(n)$  и  $b_{nm}$  в МГц, РНП в ГГц

Образцы	№ 3		№ 1		№ 2	
Параметры	$Z \parallel N_m$	$z(\text{Cr1})$	$Z \perp N$	$z(\text{Cr1})$	$Z \parallel N_m$	$z(\text{Cr1})$
$g$	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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в трех кристаллах легированного вольфрамата цинка

№ образца	Измеренные концентрации допантов	Отношение концентраций	
		$c(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/c\text{Fe}^{1+}$	$c(\text{Cr}^{2+} + \text{Cr}^{3+})/c\text{Cr}^{1+}$
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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{ZnWO}_4$  механизм, способствующий димерной самоорганизации ионов  $\text{Fe}^{3+}(\text{Cr}^{3+})$  и ионов  $\text{Li}^+$ , не слишком эффективен, хотя в какой-то степени, все же, присутствует.

## 4. Заключение

Обсуждается проблема получения качественных кристаллов  $\text{ZnWO}_4$  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  $\text{ZnWO}_4$  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 X-диапазона. Спектры моноклинных центров  $\text{Cr}1$ ,  $\text{Fe}1$  и  $\text{Gd}1$  с нелокальной компенсацией заряда в указанных образцах практически не отличались от спектров в кристалле № 0, легированном  $0.6 \text{ at.\% Tm}$  и не содержащем лития [22].

Сигналы триклинных ПЦ  $\text{Cr}2$ ,  $\text{Cr}3$ ,  $\text{Fe}2$ ,  $\text{Fe}3$ , считающихся локально компенсированными за счет близко расположенных вакансий цинка, исчезли, но появилось несколько новых сигналов ( $\text{Cr}2\text{L}$ ,  $\text{Cr}3\text{L}$ ,  $\text{Fe}2\text{L}$ ,  $\text{Fe}3\text{L}$ ,  $\text{Fe}4\text{L}$ ) с иным расстоянием по полю от переходов соответствующих моноклинных центров. Спектр триклинных центров  $\text{Gd}2$  и  $\text{Gd}3$  не наблюдался, тогда как на крыльях переходов  $\text{Gd}1$  возникли слабые сателлиты. Логично предположить, что все указанные спутники переходов центров  $\text{Cr}1$ ,  $\text{Fe}1$  и  $\text{Gd}1$  являются соответствующими переходами в димерных комплексах с участием  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ .

Используя ориентационное поведение положений внутридублетных переходов ПЦ  $\text{Cr}2\text{L}$ ,  $\text{Cr}3\text{L}$ ,  $\text{Fe}2\text{L}$ ,  $\text{Fe}3\text{L}$  и  $\text{Fe}4\text{L}$  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  $\text{Fe}^{3+}(\text{Cr}^{3+})$  и  $\text{Li}^+$  в димерные центры в кристалле вольфрамата цинка не слишком эффективен: подавляющее количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в изученных кристаллах имеют нелокальную компенсацию заряда, т.е., ближайший ион лития отстоит от иона  $\text{Fe}^{3+}(\text{Cr}^{3+})$  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. Vasylychko, 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, Jiri 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. Ereemeev, Y. Zimina, Y. Didenko, S. Pavlov, A. Titov, E. Dunina, L. Fomicheva, A. Kornienko, A. Braud, R.M. Solé, M. Aguilo, 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. Korniylo, 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. Zyкова, 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  $\text{ZnWO}_4\text{:Tm}^{3+}$  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. Милляев, 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