

04,08

## Вольфрамат цинка: люминесценция и магнитный резонанс

© М.Ю. Артёмов<sup>1</sup>, В.А. Важенин<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, К.А. Субботин<sup>2,3</sup>, Ю.И. Зимина<sup>2,3</sup>,  
А.В. Фокин<sup>1</sup>, А.В. Попов<sup>3,4</sup>, О.Н. 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

<sup>4</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,  
Москва, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 25 ноября 2025 г.

Принята к публикации 27 ноября 2025 г.

В разных частях монокристалла вольфрамата цинка, легированного тулием и литием, обнаружено заметное различие в поведении кинетики затухания люминесценции ионов туния. На четырех частях этого кристалла проведены ЭПР исследования неконтролируемых примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  с целью определения их концентраций и степени ассоциации центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-V}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Gd}^{3+}\text{-Li}_{\text{Zn}}$ , возможно коррелирующих с оптическими характеристиками.

**Ключевые слова:** вольфрамат цинка, примесные ионы, люминесценция, парамагнитный резонанс

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62579.332-25

### 1. Введение

Кристалл  $\text{Tm:ZnWO}_4$  является перспективной активной средой твердотельных лазеров двухмикронного диапазона, работающих на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ . Лазеры этого диапазона нашли широкое применение в лазерной хирургии [1], дистанционном зондировании атмосферы [2] в качестве источников накачки для лазеров среднего инфракрасного диапазона [3,4] и многих других сферах. Кристалл  $\text{Tm:ZnWO}_4$  как активная среда таких лазеров обладает целым рядом преимуществ, в том числе:

— значительным неоднородным уширением полос излучения и поглощения ионов  $\text{Tm}^{3+}$  [5,6], удобным для диодной накачки лазеров и для получения ультракоротких импульсов в режиме синхронизации мод;

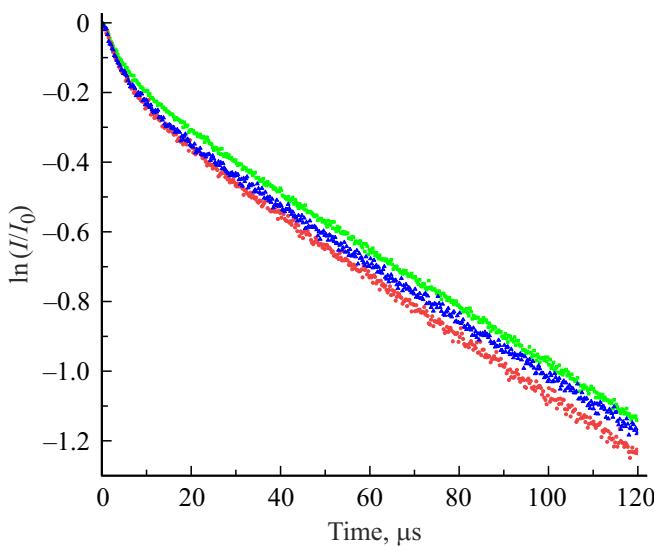
— существенным штарковским расщеплением основного состояния  ${}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , что приводит к снижению порога генерации благодаря очень слабому спектральному наложению полосы излучения на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  и поглощения на обратном переходе [2,3,7,8], что позволяет получать лазерную генерацию туния на указанном переходе на длинах волн, превышающих  $2\mu\text{m}$  [5];

— высокими значениями и сильной анизотропией пиковых сечений поглощения и стимулированной люминесценции [5,6], что является необходимым условием получения интенсивного и линейно-поляризованного лазерного излучения.

Помимо этого, кристаллы  $\text{ZnWO}_4$  обладают неплохой теплопроводностью [9] и могут быть выращены методом Чохральского [3,10]. При этом оптимизация вида (ионы  $\text{Li}^+$ ) и шихтовой концентрации зарядового компенсатора гетеровалентного замещения  $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  позволило довести коэффициент распределения активатора между кристаллом и расплавом до вполне приличной величины 0.45, а доступные фактические концентрации активатора в кристалле — до нескольких at.% (здесь и далее — по отношению к  $\text{Zn}^{2+}$ ) при сохранении приемлемого оптического качества и механических прочностных характеристик образцов [6].

Как известно, в схеме работы двухмикронных тулиевых лазеров на вышеуказанном спектральном переходе при полупроводниковой диодной накачке в уровень  ${}^3\text{H}_4$  ключевую роль играет процесс кросс-релаксации ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ;  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ). В случае эффективного протекания этого процесса квантовый выход оптической накачки и генерации двухмикронных тулиевых лазеров существенно превышает 100 %. Важнейшим и наиболее информативным инструментом изучения указанного процесса является измерение и анализ кинетики затухания люминесценции ионов туния с уровня  ${}^3\text{H}_4$  при различных концентрациях активатора в одной и той же матрице.

Исследуя кинетику затухания данной люминесценции в серии кристаллов  $\text{Tm, Li:ZnWO}_4$  с различными сочетаниями концентраций легирующих примесей, мы обнаружили особое поведение кинетик, измеренных на разных участках одного и того же образца (см. рис. 1),



**Рис. 1.** Кинетики затухания люминесценции ионов тулия с уровня  $^3\text{H}_4$  на различных участках образца 4% Tm + 4% Li (начало — синие точки, середина — зеленые, конец — красные). Длина волны возбуждения — 808 nm, длина волны мониторинга — 825 nm, температура — 300K.

выращенного из расплава с номинальными концентрациями Tm и Li по 4 at.% каждого (далее по тексту — 4% Tm + 4% Li).

На конечной стадии кинетики (спустя  $40\mu s$  после прохождения  $\Delta$ -импульсного возбуждения и далее) кривые затухания люминесценции для всех участков кристалла моноэкспоненциальны и различаются между собой довольно слабо (аппроксимация этих участков моноэкспоненциальной функцией показывает времена жизни  $132\mu s$ ,  $126\mu s$  и  $120\mu s$  для начального, серединного и конечного участка образца, соответственно). Эти отличия легко объяснить постепенным увеличением концентрации тулия по длине образца в силу не очень высокого коэффициента распределения тулия между кристаллом и расплавом в этом образце [6]. Действительно, исследование поляризованных спектров оптического поглощения указанных частей данного образца при 300K выявило незначительное монотонное возрастание концентрации ионов  $\text{Tm}^{3+}$  от начала к концу були от  $0.92 \pm 0.08$  до  $0.99 \pm 0.03$  at.% по отношению к цинку.

Вместе с тем, начальные стадии кинетик затухания люминесценции этого образца (не более  $40\mu s$  после прохождения  $\Delta$ -импульсного возбуждения) имеют аномально высокую скорость распада. При этом вид этой стадии кинетики для серединной части образца заметно отличается от такого для начальной и конечной частей. Это может говорить о том, что в разных частях этого кристалла имеют место серьезные отличия в:

- концентрациях ассоциатов ионов тулия друг с другом;

- концентрациях неконтролируемых микропримесей, принимающих активное участие в тушении люминесценции;

- центральных составах ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , т. е., по наличию, виду и/или концентрациям точечных дефектах, находящихся в ближайшем окружении указанных ионов. Такие дефекты вносят существенные возмущения в кристаллическое поле на ионах тулия, что может влиять на вероятности излучательных и безызлучательных процессов;

Однако, по результатам данного исследования можно констатировать отсутствие кардинальной разницы в концентрации лития на различных участках кристалла, поскольку ранее [6] было установлено, что спектры поглощения кристаллов  $\text{Tm:ZnWO}_4$ , содержащих и не содержащих литий, заметно отличаются по форме полос (по соотношению вероятностей отдельных штарковских компонентов спектральных переходов). В спектрах, снятых на различных участках кристалла  $\text{ZnWO}_4 : 4\% \text{ Tm} + 4\% \text{ Li}$  никаких подобных различий не обнаружено.

Для дальнейшей проверки различных версий, обуславливающих причины упомянутых различий в кинетиках затухания люминесценции мы провели исследования различных участков образца  $\text{ZnWO}_4 : 4\% \text{ Tm}/4\% \text{ Li}$  методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который, как известно, чувствителен как к различиям в ближайшем окружении парамагнитных (спектроскопически-активных) центров, так и к микроКонцентрациям случайных парамагнитных примесей, могущих быть центрами безызлучательной релаксации возбужденных состояний редкоземельных активаторов в лазерных кристаллах.

В нашей работе [11] методом ЭПР в кристалле  $\text{ZnWO}_4$ , легированном только тулием, были исследованы неконтролируемые примесные центры  $\text{Fe}^{3+}$  (электронный спин  $S = 5/2$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) и  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S=7/2$ ) (так называемые Fe1, Cr1 и Gd1), замещившие ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и сохранившие симметрию позиции  $\text{C}_2$  [12–16]. Наряду с указанными моноклинными парамагнитными центрами (ПЦ) наблюдались ЭПР спектры триклининых центров (Fe2, Fe3, Cr2, Cr3), сигналы которых как сателлиты сопровождали переходы Fe1, Cr1 в большом диапазоне ориентаций магнитного поля [17,18]. Напротив, триклинические центры Gd2, Gd3 имели весьма отличное от Gd1 ориентационное поведение. Скорее всего, все перечисленные центры обусловлены димерными комплексами парамагнитного иона с близкой вакансией цинка. Следует заметить, что триклинические центры с цифрами 2 и 3 связаны операцией  $\text{C}_2$  кристалла, а их спектры становятся эквивалентными при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$  и когда  $\mathbf{B}$  находится в плоскости  $\mathbf{a}-\mathbf{c}$  ( $\mathbf{B}$  — вектор индукции магнитного поля).

В работе [19] мы исследовали ЭПР неконтролируемых примесных центров  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZnWO}_4$  с примесью в шихте 5 at.%  $\text{Yb}$  + 5 at.% Li, 4 at.%  $\text{Yb}$  + 16 at.% Li и 7 at.% Tm + 24 at.% Li. Ориентационное поведение моноклинных центров Fe1, Cr1 и

Gd1 в этих кристаллах удовлетворительно описывалось спиновым гамильтонианом (СГ) с параметрами, полученными в работах [11–16]. Триклиновые центры Fe2, Fe3, Cr2, Cr3, Gd2, Gd3 исчезли или сильно потеряли интенсивность, но появились новые спутники (ПЦ Fe2L, Fe3L, Cr2L, Cr3L) с иным расстоянием по полю от переходов Fe1 и Cr1, которые были отнесены авторами к димерным центрам с участием Li<sub>Zn</sub>. Один из спутников Fe1 оказался не триклиновым, а моноклинным (Fe4L). На крыльях центров Gd1 в ограниченном диапазоне углов появились сигналы-сателлиты.

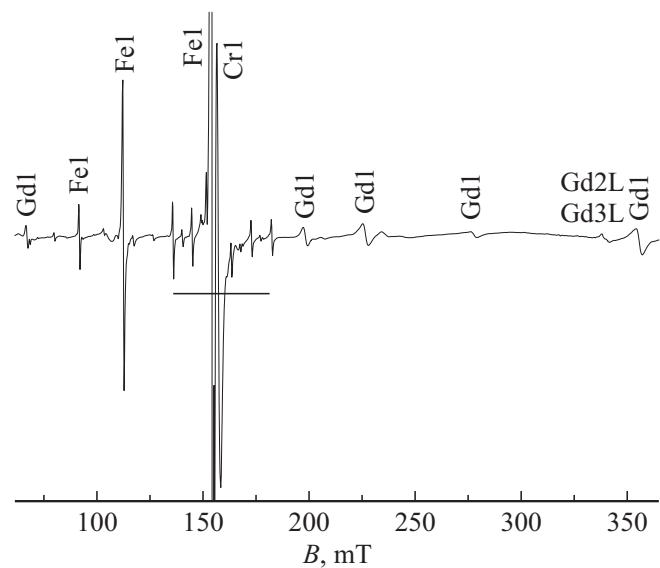
Измерение ориентационного поведения положений переходов димерных ПЦ (Fe2L, Fe3L, Fe4L, Cr2L, Cr3L) позволило в процедуре оптимизации получить наборы параметров СГ, описывающие наблюдаемые угловые зависимости. Однако отсутствие в спектре междублетных переходов заставляет сомневаться в истинности полученных величин, так как приводит к получению в процедуре оптимизации множества локальных минимумов.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Монокристалл вольфрамата цинка ( $ZnWO_4$ ) с примесью в шихте 4 at.% Tm + 4 at.% Li был выращен методом Чохральского. Описание синтеза шихты, выращивания и отжига кристалла приведено в работах [7,8,11]. Данный кристалл был разрезан на четыре части, из которых были сделаны пригодные для ЭПР исследований образцы, названные t1, t2, t3 и t4. Образец t1 вырезан из конечной части були, образец t4 — из начальной, а образцы t2 и t3 — из серединной. Все образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды с полироваными гранями ( $N_g$ ,  $N_p$ ,  $N_m$ ), ортогональными осьм оптической индикатрисы. Оказалось, что грани  $N_p$  и  $N_m$  у всех образцов повернуты вокруг  $N_g$  примерно на 10°.

Пространственная группа  $ZnWO_4$ -P2/c ( $C_{2h}^4$ ) № 13, параметры элементарной ячейки  $a = 4.69 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.72 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.92 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.6^\circ$  [20]. Оба катиона в кристалле окружены шестью ионами кислорода, образующими моноклинно искаженные октаэдры, локальная группа симметрии позиций Zn<sup>2+</sup> и W<sup>6+</sup> — 2 ( $C_2$ ). Связь кристаллографических осей с осями оптической индикатрисы для нелегированного  $ZnWO_4$  приведена в работах [5,8].

Зависимости положений ЭПР переходов от ориентации измерялись при вращении магнитного поля в плоскостях **a**—**c** и ось  $N_m$  — **b** || Y на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в магнитных полях до 1.5 Т. Параметры СГ приводятся в лабораторных системах координат XYZ ( $Z \parallel$  оси  $N_m$ ,  $Y \parallel$  **b**), в локальной СК xyz центра Cr1 ( $z$  повернута от оси +**a** к +**c** на 4.2° [14]) и в главной СК (ГСК) тензора тонкой структуры второго ранга  $D$  (параметр  $b_{20} = D$ ).

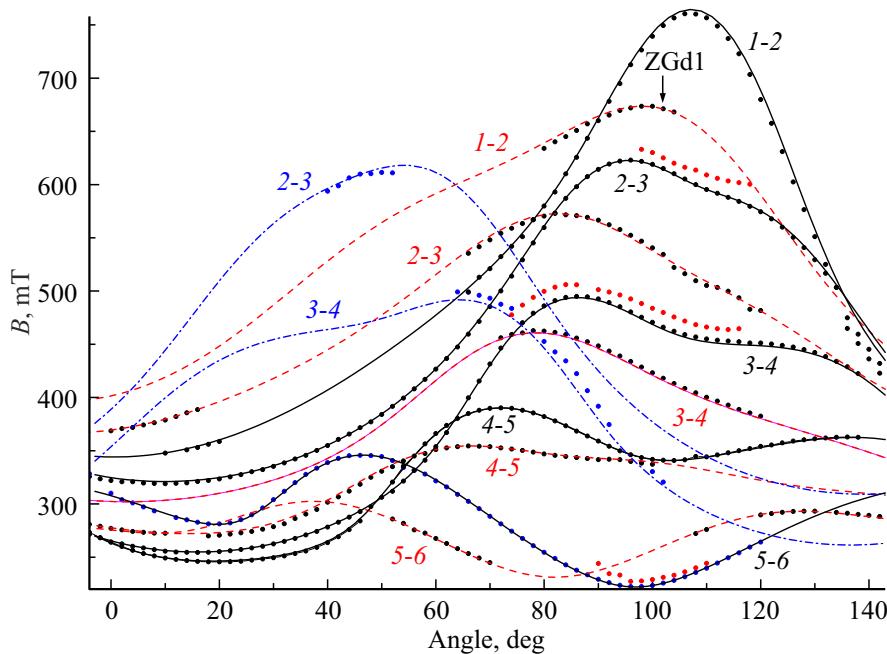


**Рис. 2.** ЭПР спектр образца t1 на частоте 9576 MHz при  $\theta = 90^\circ$  в плоскости **a**—**c** (см. рис. 3, 5, 6). Горизонтальный отрезок указывает на положение шести компонент сверхтонкой структуры Mn<sup>2+</sup>.

Образец в резонаторе спектрометра крепился к торцу кварцевой трубы, закрепленной в штатном автоматическом гониометре. Для измерения угловых зависимостей положений ЭПР сигналов в плоскости **a**—**c** между трубкой и образцом вклеивался 10°-клип. Начальная установка кристалла в микроволновом резонаторе (ось  $N_m \parallel B$ ) производилась путем наблюдения луча лазера, отраженного от полированной грани образца  $N_g$  через штатное окно резонатора.

Ориентационное поведение сигналов моноклинных центров хорошо описывается в двух плоскостях параметрами СГ, приведенными в [11]. Угловые зависимости положений переходов центров Gd1 в плоскости **a**—**c** приведены на рис. 3, там же показано ориентационное поведение сигналов, обнаруженных нами в  $t$ -образцах триклиновых центров Gd2L, Gd3L (в плоскости **a**—**c** два триклиновых центра эквивалентны). Скорее всего эти центры принадлежат димерным ассоциатам Gd<sup>3+</sup><sub>Zn<sup>2+</sup></sub>·Li<sup>+</sup><sub>Zn<sup>2+</sup></sub>.

Кроме того, на высокополевых крыльях трех переходов Gd1 наблюдаются сателлиты (красные точки), имеющие похожие на угловые зависимости Gd1 и, видимо, обусловленные димерами Gd<sup>3+</sup> с далекими ионами лития. На рис. 3 также приведены результаты расчета с параметрами [11] углового поведения двух переходов центров Gd2, Gd3, отнесенных в [11] к димерным ассоциатам с участием вакансий цинка. Оказалось, что местами во всех  $t$ -образцах вдоль расчетных линий располагаются цепочки экспериментальных точек, соответствующих слабым ЭПР сигналам. Следовательно, в  $t$ -образцах небольшое количество димерных центров Gd<sup>3+</sup><sub>Zn<sup>2+</sup></sub>·V<sub>Zn<sup>2+</sup></sub> сохранилось.



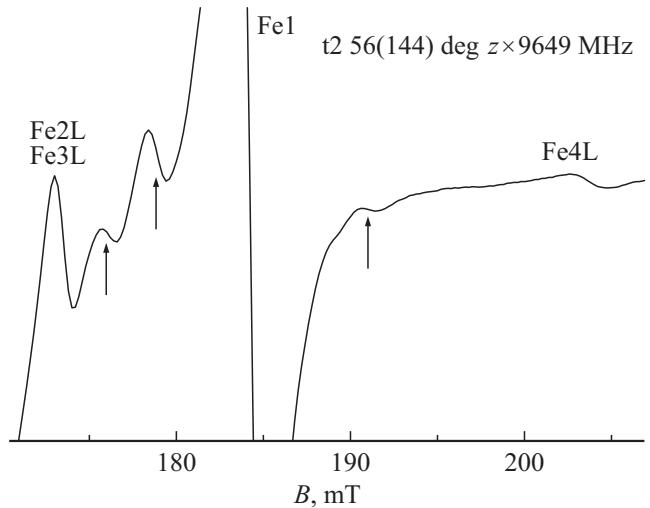
**Рис. 3.** Угловые зависимости положений ЭПР переходов ( $i-j$  -номера уровней энергии) центров Gd1 (сплошные черные кривые), Gd2L, Gd3L (штриховые красные), Gd2, Gd3 (штрихпунктирные синие) в плоскости **a–c** образца t3. Красные точки — положения спутников переходов Gd1. Ноль оси абсцисс —  $N_m$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Кристаллы вольфрамата цинка  $t$ -серии, легированные 4 at.% Tm + 4 at.% Li, демонстрируют интенсивные ЭПР спектры центров Fe1 и Cr1, а также более слабые Gd1 (так называемых первых центров) и ПЦ  $Mn^{2+}$ , исследованных ранее в работах [11,19]. Следует заметить, что спектры  $t$ -серии более разрешенные, чем полученные на образцах с легированием в шихте 5 at.% Yb + 5 at.% Li, 4 at.% Yb + 16 at.% Li и 7 at.% Tm + 24 at.% Li [19], этот факт обусловлен как меньшей концентрацией примесей, так и, видимо, особенностями режимов выращивания. На рис. 2 приведена низкополевая часть спектра образца t1 с интенсивными сигналами Fe1, Cr1 и Gd<sup>3+</sup>.

На рис. 3 хорошо видно, что все наблюдаемые центры Gd<sup>3+</sup> (один моноклинный и три триклинических) демонстрируют эффекты низкой симметрии, в частности несовпадение положений экстремумов угловых зависимостей (осей) разных переходов, а также асимметрию угловых зависимостей [21]. Эти явления обусловлены несовпадением у низкосимметричных центров главных осей тензоров тонкой структуры второго, четвертого и шестого рангов.

Результаты оптимизации параметров СГ [22] триклинических ПЦ Gd2L, Gd3L методом наименьших квадратов с использованием положений переходов в двух плоскостях приведены в табл. 1, там же приведены параметры центров Gd1 и Gd2, Gd3 из работы [11]. Главная магнитная ось моноклинного ПЦ Gd1 с учетом результатов [14] повернута от оси **+a** к **+c**



**Рис. 4.** Фрагмент ЭПР спектра перехода 3–4 центра Fe1 и его спутников в образце t2 на частоте 9649 MHz при  $\theta = 56^\circ$  в плоскости **a–c** (рис. 5). Стрелками помечены положения трех не исследованных сателлитов.

на  $\sim 73^\circ$ . Поворот системы координат центров Gd2, Gd3 в ГСК тензора  $D$  происходит последовательно вокруг ZYZ на углы  $\alpha_2 = 6.1^\circ$ ,  $\beta_2 = 61.3^\circ$ ,  $\gamma_2 = 177^\circ$ ;  $\alpha_3 = 173.9^\circ$ ,  $\beta_3 = 118.7^\circ$ ,  $\gamma_3 = -2.9^\circ$ , соответственно, для центров Gd2L, Gd3L в ГСК поворот тензора  $D$  на углы  $\alpha_{2L} = 92.6^\circ$ ,  $\beta_{2L} = 93.6^\circ$ ,  $\gamma_{2L} = 175.7^\circ$ ;  $\alpha_{3L} = 87.4^\circ$ ,  $\beta_{3L} = 86.5^\circ$ ,  $\gamma_{3L} = -4.3^\circ$ . При этом, как видно (табл. 1), тензор тонкой структуры четвертого ранга остается недиагональным. Параметры шестого ранга из-за экспе-

**Таблица 1.** Параметры\* СГ центров Gd1, Gd2, Gd3 и Gd2L, Gd3L в разных системах координат,  $g = 1.991$ .  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$  и среднеквадратичное отклонение расчета от эксперимента  $F(n)$  в MHz, РНП в GHz,  $(n)$  — количество экспериментальных резонансных значений

	Gd1 ГСК тензора $D$ [11]	Gd2, Gd3 Z центра Cr1 [11]	Gd2, Gd3 ГСК тензора $D$ [11]	Gd2L, Gd3L $Z \parallel N_m$ , эта работа	Gd2L, Gd3L ГСК тензора $D$ , эта работа
$b_{20}$	1872	251	1854	202	-1773
$b_{21}$	0	3469	0	389	0
$b_{22}$	1409	2943	1400	3314	-1369
$b_{40}$	-1.7	-62	-19	-42	-56
$b_{41}$	377	9	244	273	-118
$b_{42}$	223	-27	-195	-77	20
$b_{43}$	-156	-383	-530	537	356
$b_{44}$	-310	-219	-185	-249	-177
$c_{21}$	0	$\pm 621$	0	$\pm 502$	0
$c_{22}$	0	$\pm 566$	0	$\pm 312$	0
$c_{41}$	0	75	-19	119	77
$c_{42}$	0	15	-75	-19	-190
$c_{43}$	0	108	-117	-80	-64
$c_{44}$	0	-137	-123	-88	138
РНП	$\sim 8 + 7 + 11 = 26$	—	$\sim 9 + 7 + 10 = 26$	—	$\sim 11 + 6 + 8 = 25$
$F(n)$	18(632)	25(450)	—	15(196)	—

\* Знаки  $b_{nm}$  и  $c_{nm}$  относительные.

риментальных погрешностей оценить не удалось. Для определения параметров СГ триклинного центра, представленного сателлитами на крыльях переходов Gd1, было слишком мало экспериментальных данных.

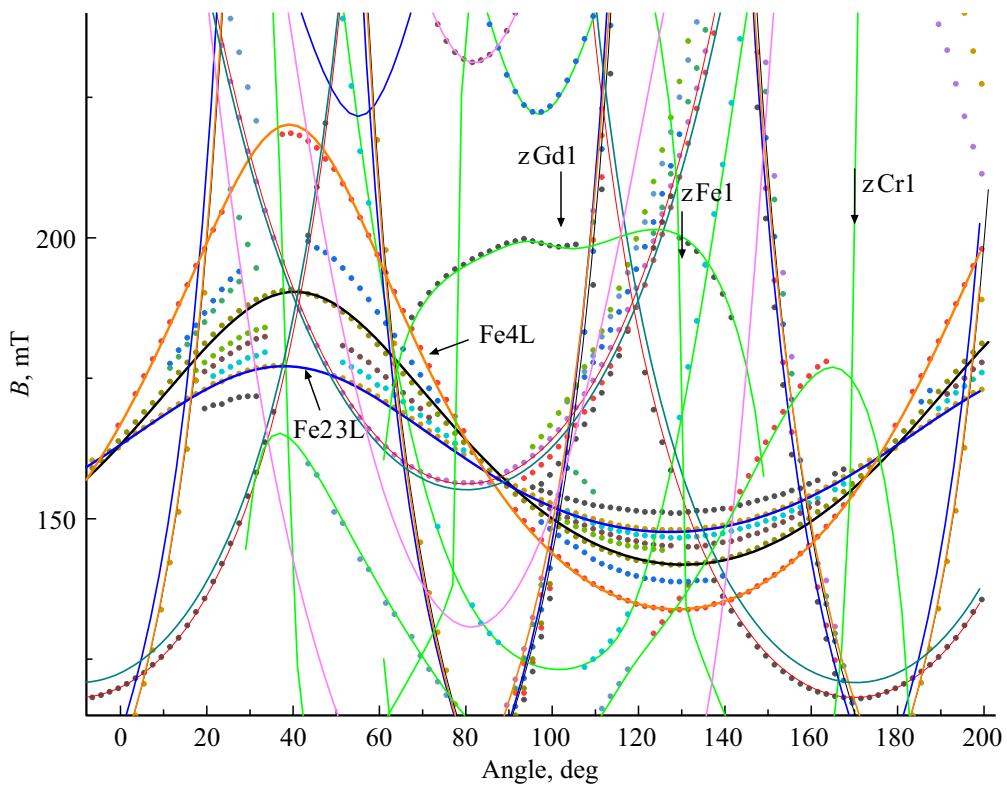
Параметры СГ второго ранга трех центров гадолиния в ГСК тензора  $D$  (согласно табл. 1) отличаются очень мало, что говорит о слабом влиянии компенсатора на величину начального расщепления, тогда как оси ГСК тензора  $D$  сильно развернуты (так угол между осями  $z$  центров Gd2, Gd3 и Gd2L, Gd3L составляет  $\sim 90^\circ$ ).

В отличие от работ [11,19] в ЭПР спектрах t-образцов наблюдается множество сателлитов сигналов ПЦ Fe1 (рис. 4, 5) с близким ориентационным поведением (см. рис. 5). Лишь для крайних на рис. 4 спутников первого центра (Fe2L, Fe3L и Fe4L) удалось собрать экспериментальные данные, достаточные для определения параметров их СГ. В процедуре оптимизации параметров СГ указанных центров использовались угловые зависимости положений всех внутридублетных переходов при вращении магнитного поля в двух плоскостях.

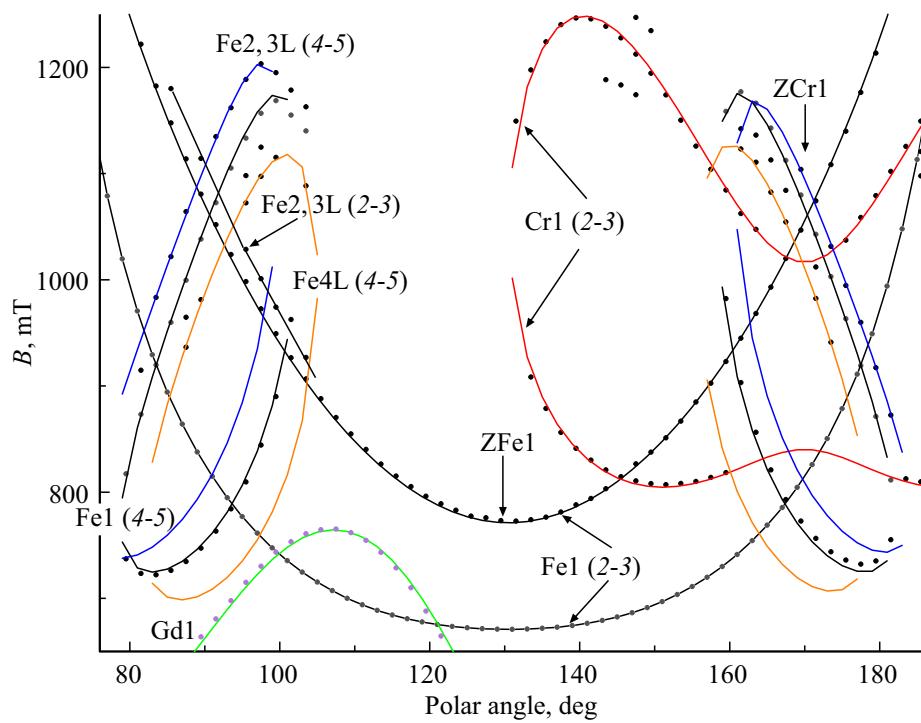
В случае центров Fe2L, Fe3L нам удалось идентифицировать их высокополевые междублетные переходы 2–3 и 4–5 в обеих исследуемых плоскостях (рис. 6, 7).

На рис. 7 видно, что сигналы моноклинных центров Fe1 и Cr1 вблизи плоскости **a–c** имеют экстремумы, а триклинные ПЦ Fe2L, Fe3L при уходе от направления  $N_m$  перестают быть эквивалентными. Внесение полученных для Fe2L, Fe3L данных в процедуру оптимизации привело к результатам табл. 2.

Поворот системы координат центров Fe2L, Fe3L в ГСК тензора  $D$  происходит последовательно вокруг ZYZ на углы  $\alpha_{2L} = 170^\circ$ ,  $\beta_{2L} = 50.4^\circ$ ,  $\gamma_{2L} = 88.6^\circ$ ;  $\alpha_{3L} = 10^\circ$ ,  $\beta_{3L} = 129.6^\circ$ ,  $\gamma_{3L} = -91.4^\circ$ . Для центра Fe4L в ГСК тензора  $D$  поворот на углы  $\alpha_{4L} = 0^\circ$ ,  $\beta_{4L} = 130^\circ$ ,  $\gamma_{4L} = 270^\circ$ . Как видно в табл. 2 параметры СГ и РНП центров Fe2L, Fe3L и Fe4L в ГСК тензора  $D$  довольно близки как друг к другу, так и к параметрам Fe1:  $b_{20} = -20960$  MHz,  $b_{22} = 14805$  MHz, РНП = 138 GHz, что говорит о небольшом возмущении  $\text{Fe}^{3+}$  присутствием в его окрестности иона лития. Параметры СГ центра Fe4L получены при учете лишь внутридублетных переходов, но предсказываемые ими угловые зависимости для перехода 4–5 попадают в область не идентифицированных экспериментальных резонансов (рис. 6). Скорее всего, здесь наблюдается не один димерный центр (см. рис. 6) с резонансными полями, промежуточными между зависимостями Fe1 и Fe4L. Кстати, на рис. 4, 5 наблюда-



**Рис. 5.** Ориентационное поведение перехода 3–4 центра Fe1 и его спутников в плоскости а–с на частоте 9649 MHz. ПЦ Fe1 — черные кривые, Fe2L, Fe3L — синие, Fe4L — оранжевые. Сигналы центров гадолиния, попавшие в поле рисунка — зеленые и фиолетовые кривые (см. рис. 3), ПЦ хрома — красные. Ноль оси абсцисс —  $N_m$ .



**Рис. 6.** Фрагмент угловой зависимости положений переходов центров Fe1 (черные кривые), Fe2L, Fe3L (синие) и Cr1 (красные) в плоскости а–с на частоте 9649 MHz. Оранжевые кривые — зависимости перехода 4–5 центра Fe4L, предсказываемые параметрами табл. 2. Ноль оси абсцисс —  $N_m$ .

**Таблица 2.** Параметры\* СГ центров Fe2L, Fe3L и Fe4L в *t*-образцах,  $g = 2.002$ .  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$  и  $F(n)$  в MHz, РНП в GHz, (*n*) — количество экспериментальных резонансных значений

	Fe2L, Fe3L		Fe4L		Fe1
	$Z \parallel$ оси $N_m$	ГСК тензора $D$	$Z \parallel$ оси $N_m$	ГСК тензора $D$	ГСК тензора $D$ [12]
$b_{20}$	2610	−22070	1060	−21680	−20961
$b_{21}$	80080	0	76120	0	0
$b_{22}$	−7560	−16840	−10440	−12300	14805
$b_{40}$	−212	−357	123	75	196
$b_{41}$	−530	943	243	0	0
$b_{42}$	−3131	−194	−148	−697	−107
$b_{43}$	−121	−1921	−4064	0	0
$b_{44}$	1399	−2242	−24	−724	−1038
$c_{21}$	±15352	0	0	0	
$c_{22}$	±2187	0	0	0	0
$c_{41}$	±452	−1323	0	0	0
$c_{42}$	±702	−996	0	0	0
$c_{43}$	±2350	8408	0	0	0
$c_{44}$	±523	−213	0	0	0
РНП	$64 + 81 = 145$	—	$57 + 82 = 139$	—	$61 + 77 = 138$
$F(n)$	51 (308)	—	48 (230)	—	—

\* Знаки  $b_{nm}$  и  $c_{nm}$  относительные.

**Таблица 3.** Параметры\* СГ триклинических центров Cr2L, Cr3L в *t*-образцах,  $g = 1.96$ .  $b_{2m}$ ,  $c_{2m}$  и  $F(n)$  в MHz, РНП в GHz, (*n*) — количество экспериментальных резонансных значений

Параметры	Cr2L, Cr3L $Z \parallel$ оси $N_m$ , этота работа	Cr2L, Cr3L, ГСК, этота работа	Cr1, ГСК [11,14]
$b_{20}$	24590	30170	+25490
$b_{21}$	−50640	0	0
$b_{22}$	−8160	10410	−7230
$c_{21}$	±31550	0	0
$c_{22}$	±8300	0	0
РНП	~ 61	—	~ 51
$F(n)$	110(140)	—	—

\* Знаки  $b_{nm}$  и  $c_{nm}$  относительные.

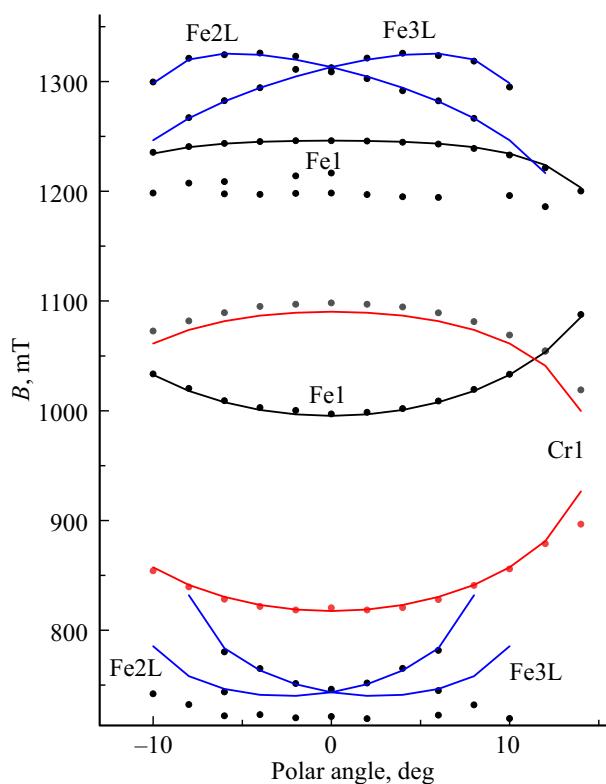
ется по крайней мере пять литиевых ПЦ железа. В связи с этим отнесение наблюдаемых (внутридублетных и междублетных) переходов к определенному центру сильно затруднено.

Информацию о междублетном переходе триклинических ПЦ Cr2L и Cr3L удалось получить при измерении ЭПР спектров (рис. 7) в плоскости, повернутой вокруг  $Y$  на  $+18^\circ$  относительно плоскости (ось  $N_m - b \parallel Y$ ). В стандартной для *t*-образцов плоскости эти переходы не наблюдаются. Угол поворота плоскости определялся по факту совпадения положений резонансов в двух перпендикулярных исследуемых плоскостях.

На рис. 8 хорошо видно, что наблюдается еще один триклинический центр  $\text{Cr}^{3+}$  (синие кривые) и несколько моноклинических. Полученные угловые зависимости положений трех переходов Cr2L и Cr3L (рис. 8) с учетом данных о внутридублетных резонансах из плоскости  $a-c$  в результате процедуры оптимизации дали параметры СГ, приведенные в табл. 3 в двух системах

**Таблица 4.** Отношение концентраций литиевых и вакансационных ассоциатов гадолиния к концентрации центров Gd1 в *t*-образцах.

	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$
$c(\text{Gd-Li})/c(\text{Gd1})$	0.065	0.075	0.086	0.072
$c(\text{Gd-V})/c(\text{Gd1})$	0.026	0.041	0.049	0.044



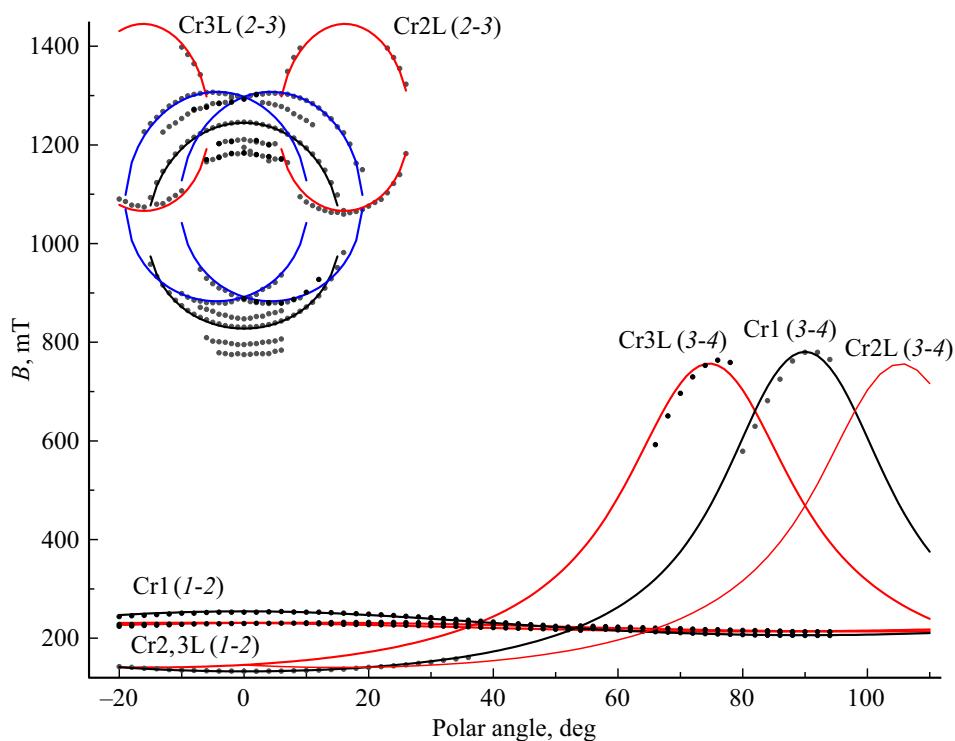
**Рис. 7.** Угловая зависимость положений переходов 2–3 центров Fe1 (черные кривые), Fe2L, Fe3L (синие) и Cr1 (красные) в плоскости ось  $N_m$ – $\mathbf{b} \parallel Y$  (образец t1) на частоте 9571 MHz. Не идентифицированные на рисунке экспериментальные точки, скорее всего, принадлежат димерным центрам  $\text{Fe}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{3}+}\text{--Li}_{\text{Zn}^{2+}}^+$ , сигналы некоторых из них можно увидеть на рис. 4.

координат. Поворот СК центров Cr2L, Cr3L в ГСК тензора  $D$  происходит последовательно вокруг ZYZ на углы  $\alpha_{2L} = 141^\circ$ ,  $\gamma_{2L} = 20.7^\circ$ ,  $\beta_{2L} = 137.3^\circ$ ;  $\alpha_{3L} = 39^\circ$ ,  $\beta_{3L} = 159.3^\circ$ ,  $\gamma_{3L} = -43.7^\circ$ .

У второго триклинического центра  $\text{Cr}^{3+}$  (синие кривые на рис. 8) удалось получить угловые зависимости положений в двух плоскостях лишь для перехода 2–3 и в небольшом диапазоне углов. Этого оказалось недостаточно для определения надежных параметров СГ.

Степень искажения шестикратного окружения моноклинных центров Fe1, Cr1 и Gd1 иллюстрируют значения параметров  $b_{20}$  и  $b_{22}$  в главных системах координат (табл. 1–3, рис. 4), учитывая тот факт, что у ПЦ в кубическом окружении (октаэдрическом в  $\text{ZnWO}_4$ ) эти параметры имеют нулевые значения. Понижение симметрии димерных ПЦ до триклинической отражается как на величинах  $b_{20}$  и  $b_{22}$ , так и на ориентации ГСК тензора  $D$ . При этом изменение  $b_{20}$  за счет появления близкого компенсирующего заряда  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  составляет единицы %, лишь  $b_{22}$  у центров  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  меняется на величину, превышающую 10 %.

Записи спектров (рис. 2), использованные для построения ориентационного поведения положений ЭПР переходов (рис. 3, 5–8), не позволяют качественно оценить интенсивности наблюдаемых сигналов. Для улучшения качества записей в ориентациях магнитного поля  $\theta = 0^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $110^\circ$  (рис. 3, 5) было проведено многократное прохождение с увеличенным временем измерения в каждой точке и суммирование полученных спектров. Спектр  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при  $\theta = 0^\circ$  из-за малой ширины сигналов



**Рис. 8.** Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов ПЦ Cr1 (черные кривые), Cr2L и Cr3L (красные) при вращении магнитного поля от направления, отстоящего в плоскости  $\mathbf{a}$ – $\mathbf{c}$  на  $+18^\circ$  от оси  $N_m$ , к оси  $\mathbf{b} \parallel Y$  (образец t1) на частоте 9576 MHz.

$Mn^{2+}$  записывался с малой амплитудой (0.1 mT) магнитной модуляции и уменьшенной величиной (0.025 mT) шага по полю. За интегральную интенсивность принималось произведение пиковой интенсивности первой производной линии поглощения  $I_{pp}$  на квадрат ширины линии между экстремумами первой производной  $\Delta B_{pp}$ .

Результаты для центров гадолиния приведены в табл. 4. Как видно, лишь отношение концентраций  $c(Gd\text{-V})/c(Gd1)$  заметно ( $\sim 1.7$  раза) изменялось в серии исследованных образцов, а концентрации димерных центров не превышали единицы %. Однако в образце с 4 at.% Tm (без лития) в шихте согласно работе [11] отношение концентрации  $c(Gd\text{-V})/c(Gd1) \approx 0.4$ . Скорее всего, в  $t$ -образцах ионы лития, в основном, локализуются заметно дальше от гадолиния, чем ваканции цинка, и дают сигналы в крыльях сигналов Gd1, увеличивая их интенсивности. Что-то подобное можно заметить на спектрах  $Fe^{3+}$  (рис. 4, 5), для которых удалось измерить угловые зависимости положений только для удаленных от переходов Fe1 сигналов димерных ПЦ.

Отношение интегральных интенсивностей  $Mn/Fe1$  в серии  $t$ -образцов с хорошей точностью оказалось постоянным. Замечено, что интегральная интенсивность сигналов Fe1, Cr1 и Gd1 в ряду образцов t1–t4 с учетом их массы уменьшилась на  $\sim 30\%$ ,  $\sim 20\%$  и  $\sim 10\%$ , соответственно.

Указанный тренд интенсивности центров гадолиния прекрасно согласуется с тенденцией изменения концентрации ионов  $Tm^{3+}$  по длине були, выявленной методами поляризованной оптической абсорбционной спектроскопии и приведенной во Введении, согласно которой, от начала (образец t4) к концу були (образец t1) концентрация туния монотонно растет также примерно на 10 %. Это подтверждает корректность нашего подхода, согласно которому гадолиний можно рассматривать как удобный для ЭПР исследований маркер кристаллохимического поведения и других редкоземельных ионов (в том числе туния) в кристалле  $ZnWO_4$ .

## 4. Заключение

Обнаружено различие в поведении кинетики затухания люминесценции, измеренной на разных участках одного и того же образца  $ZnWO_4$ , выращенного методом Чохральского (с примесью в шихте 4 at.% Tm + 4 at.% Li). Сделана попытка методом ЭПР обнаружить корреляцию поведения кинетики затухания люминесценции с концентрацией и степенью ассоциации неконтролируемых параметромагнитных ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ .

В результате ЭПР исследований четырех  $t$ -образцов из этого монокристалла вольфрамата цинка, идентифицированы переходы триклинических ПЦ  $Gd^{3+}$ , ассоциированных с ионами лития, локализованными в позициях цинка, и определены параметры их СГ. Кроме того, в этих образцах наблюдались слабые ЭПР сигналы димерных

ПЦ  $Gd^{3+}\text{-V}_{Zn}$ . Детектирование в высоких полях междублетных переходов аналогичных центров  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  с участием ионов лития позволило уточнить параметры их спиновых гамильтонианов и корректно определить величины РНП.

В ряду образцов t1–t4 наблюдается изменение отношения концентраций  $c(Gd\text{-V})/c(Gd1)$  и некоторое уменьшение интегральной интенсивности сигналов Fe1, Cr1 и Gd1. Связаны ли эти изменения с различиями в кинетике затухания люминесценции разных участков кристалла сказать пока трудно. Для этого требуются дальнейшие исследования.

В частности, исследуемые образцы кристалла  $ZnWO_4$ : 4 at.% Tm + 4 at.% Li могут отличаться поведением сопутствующих ионов  $Fe^{2+}$  или ионов  $Tm^{3+}$  и их ассоциатов (как с компенсаторами заряда, так и друг с другом), что можно наблюдать только при температурах жидкого гелия и на больших микроволновых частотах. Также, возможно, отличия между образцами проявятся в рамках измерений спектров поглощения и люминесценции образцов при криогенных температурах.

## 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. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **486**, 395 (2002).
- [3] L.L. Nagornaya, A.M. Dubovik, Y.Y. Vostretsov, B.V. Grinyov, F.A. Danovich, 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] П.А. Попов, С.А. Скробов, А.В. Матовников, Н.В. Митрошенков, В.Н. Шлегель, Ю.А. Боровлев. ФТТ **58**, 4, 827 (2016). [P.A. Popov, S.A. Skrobov, A.V. Matovnikov, N.V. Mitroshenkov, V.N. Shlegel, Yu.A. Borovlev. Phys. Solid State **58**, 4, 853 (2016).]
- [5] Gh.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. D'iaz, W. Chen, P. Volkov, V. Petrov, X. Mateos. Opt. Mater. **157**, 116039 (2024).
- [6] Yu.I. Zimina, K.A. Subbotin, A.I. Titov, P.A. Volkov, Ya.S. Didenko, D.A. Lis, S.K. Pavlov, E.V. Zharikov. Phys. Wave Phenom. **33**, 227 (2025).

- [7] 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. Zharkov. *J. Cryst. Growth* **582**, 126498 (2022).
- [8] 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. D'iaz, X. Mateos. *J. Lumin.* **231**, 117811 (2021).
- [9] M. Buryi, V.V. Laguta, J. Hybler, M. Nikl. *Phys. Status Solidi B* **248**, 993 (2011).
- [10] E.N. Galashov, V.A. Gusev, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev. *Crystallography Reports* **54**, 4, 689 (2009).
- [11] 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).
- [12] W.G. Nilsen, S.K. Kurtz. *Phys. Rev.* **136**, A262 (1964).
- [13] А.А. Галкин, Г.Н. Нейло, Г.А. Цинцадзе. *ФТТ* **9**, 359 (1967).
- [14] S.K. Kurtz, W.G. Nilsen. *Phys. Rev.* **128**, 1586 (1962).
- [15] 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).
- [16] А.А. Рядун, Е.Н. Галашов, В.А. Надолинный, В.Н. Шлегель. *Журнал структурной химии* **53**, 696 (2012).
- [17] A. Watterich, M. Wöhlecke, H. Müller, K. Rakanyij, A. Breitkopf, B. Zelei. *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 889 (1992).
- [18] В.А. Ацаткин, Л.П. Литовкина, М.Л. Мейльман. *ФТТ* **7**, 3099 (1965).
- [19] В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, К.А. Субботин, А.В. Фокин, Ю.И. Зимина, А.И. Титов, Д.А. Лис. *ФТТ* **67**, 1654 (2025).
- [20] W.S. Brower Jr., P.H. Fang. *J. Appl. Phys.* **41**, 2266 (1970).
- [21] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 270 с.
- [22] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.

Редактор Ю.Э. Китаев