

04,08

Парамагнитный резонанс кристаллов вольфрамата цинка, легированных железом, а также железом и литием

© М.Ю. Артёмов¹, А.П. Потапов¹, К.А. Субботин^{2,3}, В.А. Важенин¹,
Ю.И. Зимина^{2,3}, 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 10 июля 2026 г.

В окончательной редакции 14 июля 2026 г.

Принята к публикации 21 июля 2026 г.

В кристаллах ZnWO_4 , легированных 0.01 at.% Fe и 0.01 at.% Fe + 0.02 at.% Li, детектированы моноклинные парамагнитные центры Fe^{3+} и Cr^{3+} с нелокальной зарядовой компенсацией. Концентрация Fe^{3+} в образцах оказалась более, чем на два порядка, выше, наблюдаемой в нелегированных железом кристаллах. Обнаружены слабые сигналы ЭПР димерных комплексов Fe^{3+} и Cr^{3+} , ассоциированных с вакансиями цинка. В образце с литием наблюдались триклинные центры $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}_{\text{Zn}}$ и $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}_{\text{Zn}}$. У большинства центров исследовано ориентационное поведение положений переходов в двух ортогональных плоскостях, что позволило определить параметры их спиновых гамильтонианов.

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

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63674.10355

1. Введение

Интерес к кристаллу вольфрамата цинка (ZnWO_4) обусловлен уникальным сочетанием его свойств, таких, как высокая эффективность сцинтилляции [1–3], термическая и радиационная стабильность, неплохие теплопроводность [4] и механические прочностные характеристики [5,6], а также возможностью выращивания его из расплава методом Чохральского [2–7]. Он широко используется в качестве детектора ионизирующего излучения в физике высоких энергий, космических исследованиях, промышленности и медицине [8,9]. Кроме того, кристаллы ZnWO_4 , легированные редкоземельными ионами (РЗИ), являются перспективными лазерными кристаллами [7,10–13].

Одной из самых неприятных случайных примесей в кристаллах ZnWO_4 является железо. Даже в следовых концентрациях (десятичные доли ppm) эта примесь приводит к образованию достаточно интенсивного (порядка 1 cm^{-1}) паразитного оптического поглощения в кристаллах в видимой области спектра [14,15]. Это затрудняет работу твердотельных лазеров, а также критическим образом снижает световой выход сцинтилляции кристалла [14] и увеличивает продолжительность и интенсивность его послесвечения [3,16]. В качестве еще одной нежелательной случайной примеси, дающей паразитное поглощение в кристаллах ZnWO_4 , упоминается также хром [17]. Поэтому разработка эффективных методов

контроля концентрации указанных случайных примесей в данном кристалле представляется актуальной задачей.

Одним из самых высокочувствительных и селективных инструментов, пригодных для решения этой задачи, является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). В работах [18–20] мы изучали спектры ЭПР случайных примесей железа, хрома и гадолиния в вольфрамате цинка. Будучи случайными, указанные примеси присутствовали в изучавшихся образцах в очень малых концентрациях (единицы и даже десятые доли ppm). Соответственно, интенсивности сигналов ЭПР парамагнитных центров (ПЦ), формируемых этими примесями, были крайне слабы. Это сильно затрудняло их идентификацию и попытки определения параметров спиновых гамильтонианов (СГ), описывающих ориентационные зависимости данных сигналов.

Чтобы детально разобраться со структурой ПЦ на основе железа в ZnWO_4 , было принято решение вырастить и исследовать кристаллы, намеренно легированные железом в концентрации 0.01 at.%, а также солегированные железом и литием в концентрациях 0.01 и 0.02 at.%, соответственно. Здесь и далее по тексту речь идет о номинальных, шихтовых концентрациях, фактические концентрации допантов в данной работе не измерялись.

Литий обычно вводится в ZnWO_4 в качестве эффективного зарядового компенсатора гетеровалентного вхождения РЗИ в структуру кристалла [5,6]. Не будучи

сам по себе парамагнитным ионом, он встраивается в кристаллографические позиции цинка (Li_{Zn}) и формирует ассоциаты как с РЗИ, так и с ионами трехвалентного железа и хрома, внося возмущения в симметрию кристаллического поля на этих парамагнитных ионах и, соответственно, формируя отдельные виды ПЦ [19,20].

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы вольфрамата цинка (ZnWO_4), легированные ионами Fe в концентрации 0.01 at.% (образец № 1), а также совместно легированные ионами Fe (0.01 at.%) и Li (0.02 at.%) (образец № 2) были выращены методом Чохральского на воздухе из платинового тигля при скорости вытягивания 1 mm/h и скорости вращения 6 rpm. После выращивания образцы подвергались отжигу на воздухе в течение 2 недель при температуре 900°C. Более подробно методика выращивания образцов представлена в работах [5–7,10].

Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды с полированными гранями, ортогональными осям оптической индикатрисы (N_g, N_p, N_m). Положение оси оптической индикатрисы N_p , совпадающей с кристаллографической осью b , определялось, исходя из выраженной естественной огранки кристаллов, а положения осей N_g и N_m — методами оптической поляризационной микроскопии. Подробнее методика ориентации кристаллов ZnWO_4 изложена в работе [6]. Нюанс ориентации исследованных в настоящей работе образцов состоит в очень интенсивной, практически черной их окраске из-за существенных (по меркам ZnWO_4) концентраций железа. Поэтому для того, чтобы можно было на просвет сквозь образцы наблюдать положения погасания, из них приходилось вырезать тонкие пластинки.

Зависимости положений переходов ЭПР от ориентации измерялись при вращении магнитного поля в плоскостях $Z \parallel N_m - X$ и $Z - Y \parallel b$ на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в магнитных полях до 1.5 Т. Вращение образца в резонаторе осуществлялось штатным автоматическим гониометром.

Пространственная группа ZnWO_4 — $P2/c (C_{2h}^4)$ № 13, параметры элементарной ячейки $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 5.74 \text{ \AA}$, $c = 4.94 \text{ \AA}$, $\beta = 90.6^\circ$ [21]. Оба катиона в кристалле окружены шестью ионами кислорода, образующими моноклинно искаженные октаэдры, локальная группа симметрии позиций Zn^{2+} и W^{6+} — $2(C_2 \parallel b)$.

3. Результаты и обсуждение

В исследованных образцах $\text{Fe}:\text{ZnWO}_4$ (№ 1) и $\text{Fe,Li}:\text{ZnWO}_4$ (№ 2), наблюдаются интенсивные спектры ЭПР моноклиновых ПЦ Fe^{3+} (Fe1 , электронный спин $S = 5/2$), Cr^{3+} (Cr1 , $S = 3/2$) и Mn^{2+} ($S = 5/2$). Указанные центры возникают в результате замещения позиций

Zn^{2+} этими ионами с нелокальной зарядовой компенсацией (кроме марганца). Ориентационное поведение этих спектров удовлетворительно описывается СГ с параметрами, полученными ранее в работах [18,22–26].

В образце № 1 отношение интегральных интенсивностей сигналов ЭПР моноклиновых центров $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ (переходы между уровнями энергии 3–4 при $B_{\text{res}} = 183 \text{ мТ}$ и 1–2 при $B_{\text{res}} = 166 \text{ мТ}$, соответственно, при полярном угле $\theta = 56^\circ$, рис. 1) примерно в 10 раз больше, чем в ранее изученном нами образце вольфрамата цинка, легированном ионами Tm с номинальной концентрацией 4 at.% [18], тогда как отношение пиковых интенсивностей сигналов $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ больше, чем в кристалле $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$, лишь в 2.5 раза. Большая интенсивность сигналов центров Mn^{2+} , имеющих сложную и протяженную сверхтонкую структуру из-за ядерного спина 5/2, сильно затрудняет измерение переходов ПЦ железа и хрома. В образце № 2 (рис. 2) отношение интегральных интенсивностей сигналов ЭПР тех же переходов центров $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ больше, чем в образце $\text{ZnWO}_4:4 \text{ at.}\% \text{ Tm}$ [18] примерно в 7 раз.

При этом интегральная интенсивность сигнала Fe^{3+} в образце № 1 с учетом массы более чем на два порядка превышает аналогичную в кристалле с 4 at.% Tm. Таким образом, общая концентрация хрома и марганца в образцах № 1 и № 2 оказалась существенно выше, чем в ранее исследованных нами образцах [18–20]. Очевидно, что примеси хрома и марганца попали в кристалл из реактива Fe_2O_3 , использовавшегося нами для легирования кристаллов, хотя квалификация чистоты этого реактива декларируется производителем как „ОСЧ“.

Относительно высокая концентрация железа и небольшая ширина переходов позволили наблюдать в окрестности сигнала центра Fe1 (переход 3–4) образца с 0.01 at.% Fe множество сателлитов. Димерные комплексы, далее по тексту обозначенные как Fe2 и Fe3; Fe4 и Fe5; Fe6 и Fe7; Fe8 и Fe9; Fe11 и Fe12, попарно связаны друг с другом элементом симметрии кристалла C_2 и эквивалентны, когда магнитное поле находится в плоскости ZX или ортогонально ей (рис. 1). Часть из этих центров наблюдались нами и ранее, на образцах с гораздо меньшими концентрациями железа и/или упоминаются в литературе. Другие виды ПЦ ионов Fe^{3+} в кристалле ZnWO_4 зафиксированы нами в настоящей работе впервые. Аналогичная ситуация имеет место и для ПЦ ионов Cr^{3+} (см. ниже).

Большинство из обнаруженных дополнительных ПЦ Fe^{3+} имеют похожие на $B_{\text{res}}(\theta)$ центра Fe1 угловые зависимости (рис. 1 и 2). Пять пар из них, перечисленных выше, скорее всего, принадлежат триклинным ассоциатам железа с вакансией в позиции цинка (из них четыре показаны на рис. 3). Ранее в образце $\text{ZnWO}_4:4 \text{ at.}\% \text{ Tm}$ из-за малой концентрации случайной примеси железа удалось детектировать и исследовать лишь одну пару димерных центров Fe2,3 [18]. Аналогичное семейство сигналов димерных комплексов наблюдали авторы [26] в кристаллах ZnWO_4 , легированных железом в большом

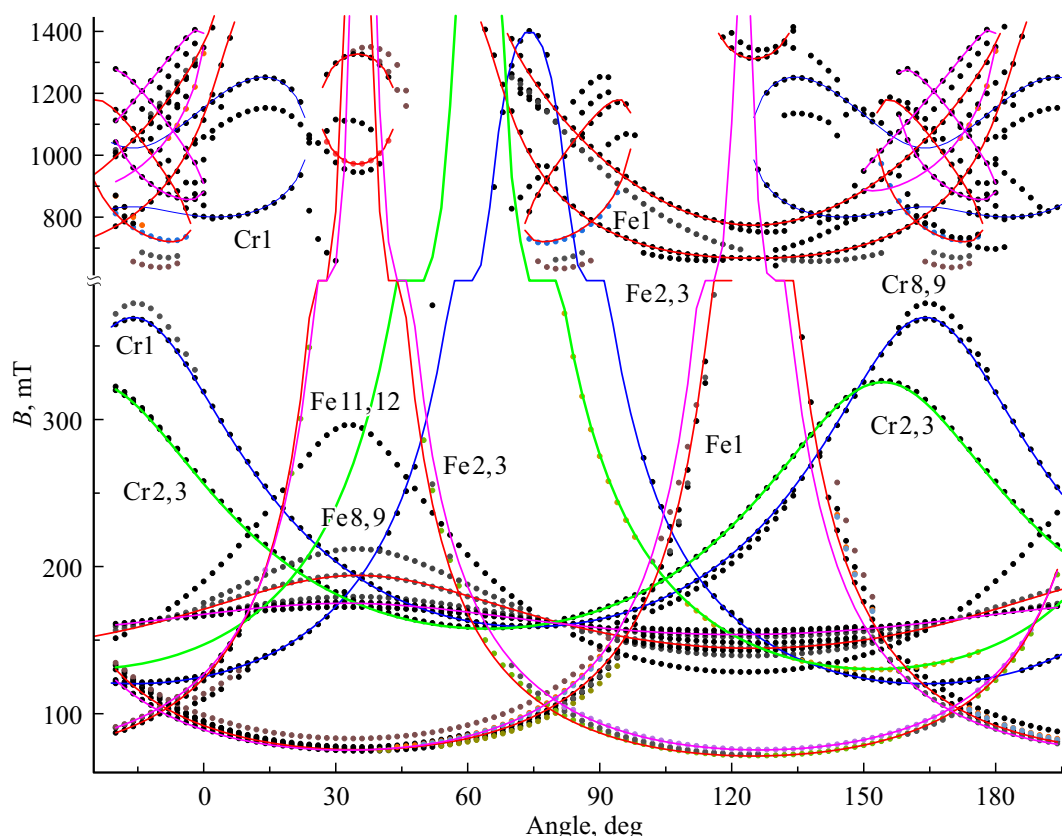


Рис. 1. Угловые зависимости положений интенсивных сигналов ЭПР образца № 1 в плоскости ZX на частоте 9830 МГц. $\theta = 0^\circ$ на оси абсцисс соответствует ориентации индукции магнитного поля $B \parallel N_m$. Расчетное ориентационное поведение переходов центра Fe1 представлено красными кривыми, Fe2,3 — пурпурными кривыми, Cr1 — синими кривыми, Cr2,3 — зелеными кривыми.

диапазоне концентраций, при комнатной температуре и на частоте 9420 МГц.

Следует заметить, что спектр ЭПР образца с 0.01 at.% Fe + 0.02 at.% Li (№ 2) более разрешенный и качественный, чем спектр образца № 1 с 0.01 at.% Fe. Скорее всего это обусловлено бóльшим отклонением вектора магнитного поля от плоскости ZX при измерениях на образце № 1 (рис. 1).

Представление о положениях и интенсивностях димерных спутников центра Fe1 дает рис. 3. Сигнал еще одного ПЦ с $B_{\text{res}} = 294$ мТл при $\theta = 33^\circ$ (далее по тексту именуемого как Fe11,12) судя по характеру ориентационного поведения следует отнести к ассоциату Fe^{3+} с вакансией цинка, несмотря на его большое удаление от перехода Fe1.

Таким образом, набор вакансионных димерных спутников центра Fe1 в исследованных в настоящей работе образцах № 1 и № 2 и, скорее всего, в ранее исследованном образце, легированном 4 at.% Tm, остается неизменным. Близость спектра димерного окружения Fe1 кристаллов № 1 и № 2 с примесью железа, в отличие от образцов вольфрамата цинка, легированных 4 at.% Tm + 4 at.% Li, исследованных в работе [20], обусловлена малой концентрацией лития в образце № 2.

Тем не менее в этом кристалле был обнаружен дополнительный сигнал-„сателлит“, именуемый в дальнейшем Fe10 (переход 3–4 на рис. 2 и 3), демонстрирующий в плоскости ZX отличное от Fe1 ориентационное поведение, но имеющий экстремумы B_{res} в тех же ориентациях магнитного поля. Указанный сигнал не расщепляется в плоскости ZY (рис. 4), как и ПЦ Fe4L называемый в работе [19] моноклинным. Димерные комплексы Fe^{3+} с осью связи параллельной или ортогональной C_2 будут представлять пару центров с антипараллельными осями связи и эквивалентными спектрами ЭПР во всех ориентациях магнитного поля.

На рисунках с угловыми зависимостями положений резонансов есть также масса детектированных, но не идентифицированных сигналов. Это могут быть переходы дополнительных димерных комплексов, которые лишь в отдельных ориентациях магнитного поля не перекрыты интенсивными резонансами моноклинных ПЦ железа, хрома и марганца, что не дает возможности провести идентификацию центров.

Энергетическая структура основного состояния ПЦ Fe^{3+} ($S = 5/2$) представляет собой три дублета, а парамагнитного центра Cr^{3+} ($S = 3/2$) — два дублета. В этих структурах возможны как междублетные, так и внутридублетные переходы. Положения первых из

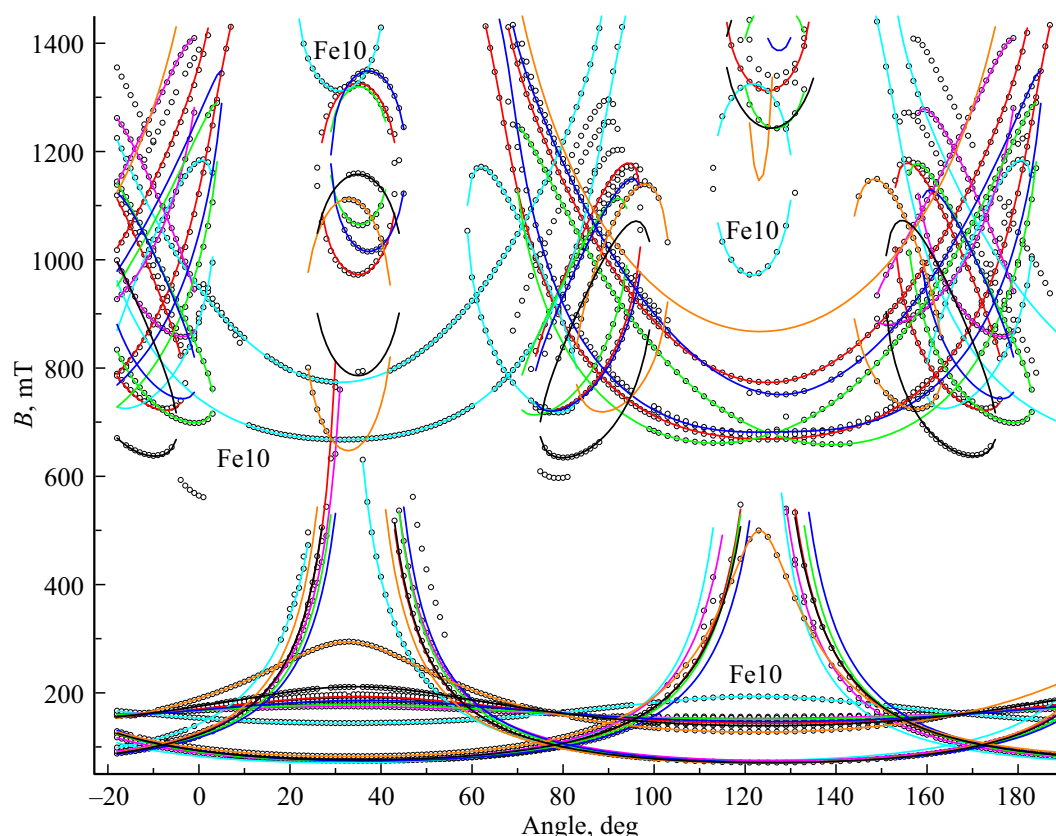


Рис. 2. Угловые зависимости положений сигналов ЭПР центров Fe^{3+} образца № 2 в плоскости ZX на частоте 9778 МГц. Расчетное ориентационное поведение переходов центра Fe1 представлено красными кривыми, Fe2,3 — пурпурными кривыми, Fe4,5 — зелеными кривыми, Fe6,7 — синими кривыми, Fe8,9 — черными кривыми, Fe10 — голубыми кривыми, Fe11,12 — оранжевыми кривыми.

них напрямую связаны с главными параметрами ПЦ — величинами расщепления в нулевом поле (РНП), положения вторых связаны с РНП весьма опосредовано.

Ранее в работе [18] междублетные переходы триклин-

ных ПЦ Fe^{3+} и Cr^{3+} , ассоциированных с вакансиями цинка, зарегистрировать не удалось, поэтому на том этапе были получены параметры СГ, описывающие лишь ориентационное поведение положений внутридублетных переходов и, соответственно, не претендующие на достоверность.

Более высокие интенсивности сигналов ЭПР и их меньшая ширина в образцах № 1 и № 2 в сравнении со спектрами, наблюдавшимися в наших работах [18–20], позволили нам среди множества сигналов в диапазоне высоких магнитных полей выделить последовательности точек, неплохо согласующихся с предсказаниями СГ, полученного на внутридублетных переходах и идентифицировать их как принадлежащие междублетным переходам. Так для центров Fe2,3 были найдены и измерены угловые зависимости переходов 2–3 и 4–5 в обеих плоскостях образца № 1. Это позволило уточнить параметры СГ для указанных центров с учетом междублетных переходов, в частности, корректно определить величину РНП.

Компьютерная оптимизация параметров тонкой структуры ПЦ Fe2, Fe3 с учетом всех переходов на двух образцах проводилась в рамках СГ, приведенного в

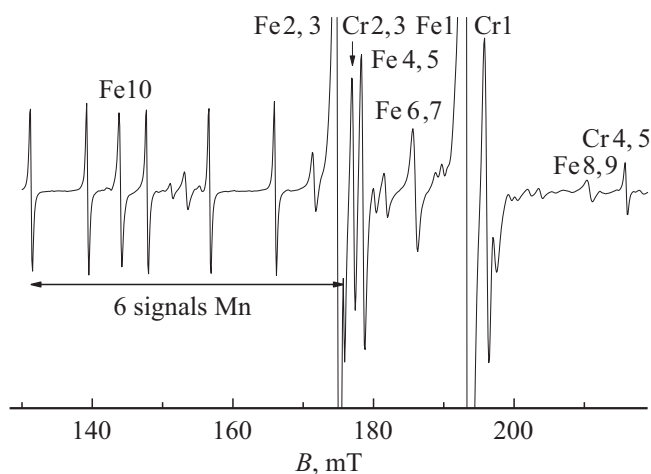


Рис. 3. Участок спектра ЭПР в окрестности перехода 3–4 центра Fe1 при $\theta = 33^\circ$, показанного на рис. 2 для образца № 2 (микроволновая частота 9778 МГц).

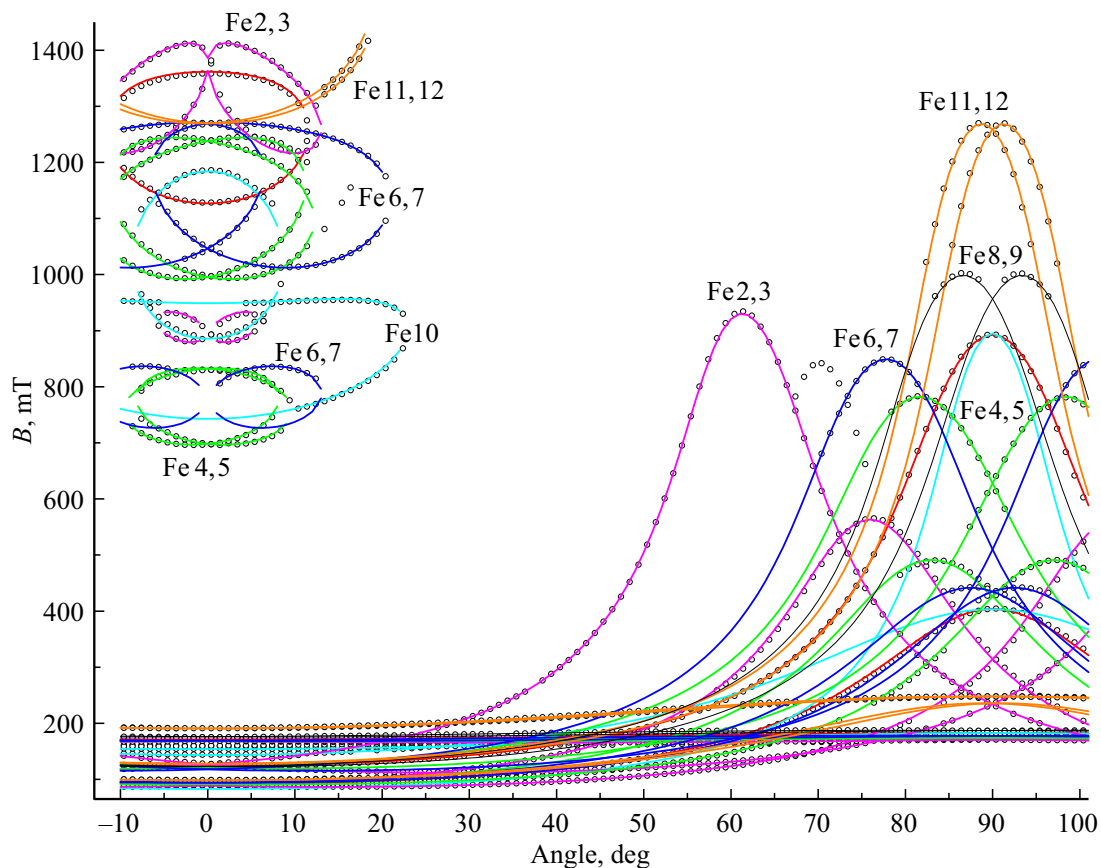


Рис. 4. Угловые зависимости положений сигналов ЭПР центров Fe^{3+} образца № 2 в плоскости ZY на частоте 9778 МГц. Расчетное ориентационное поведение переходов центра Fe1 представлено красными кривыми, Fe2,3 — пурпурными кривыми, Fe4,5 — зелеными кривыми, Fe6,7 — синими кривыми, Fe8,9 — черными кривыми, Fe10 — голубыми кривыми, Fe11,12 — оранжевыми кривыми.

книге [27]

$$H_{\text{sp}} = \beta(\mathbf{BgS}) + 1/3 \sum_m (b_{2m}O_{2m} + c_{2m}\Omega_{2m}) + \frac{1}{60} \sum_m (b_{4m}O_{4m} + c_{4m}\Omega_{4m}),$$

где $\mathbf{g}$ — $\mathbf{g}$ -тензор, β — магнетон Бора, $\mathbf{B}$ — индукция магнитного поля, O_{nm} и Ω_{nm} — спинные операторы Стивенса, b_{nm} и c_{nm} — параметры тонкой структуры [27]. Для описания спектров центров хрома приведенный гамильтониан ограничивается слагаемыми второго ранга.

Результаты проведенной оптимизации сведены в табл. 1. Там же приведены аналогичные данные для этих центров из работы [26] в главной системе координат (ГСК) тензора $\mathbf{D}$, полученные без учета междублетных переходов, а также для сравнения — параметры моноклинического центра Fe1 [22]. Переход из системы координат $Z \parallel N_m$, $Y \parallel b$ комплексов Fe2, Fe3 в ГСК тензора $\mathbf{D}$ происходит последовательными поворотами вокруг осей ZYZ на углы $\alpha_2 = -160.3^\circ$, $\beta_2 = 55.4^\circ$, $\gamma_2 = 92.1^\circ$, $\alpha_3 = -199.7^\circ$, $\beta_3 = 55.4^\circ$, $\gamma_3 = 87.9^\circ$.

Измеренные угловые зависимости поведения положений ЭПР-переходов 3–4 и других внутридублетных резонансов димерных комплексов Fe4,5, Fe6,7, Fe8,9 и Fe11,12 (рис. 2 и 4) в двух ортогональных плоскостях позволили оценить параметры СГ второго ранга.

Нами было замечено (рис. 2), что на образце № 2 в плоскости ZX кроме сигнала Fe10 наблюдаются также последовательности слабых сигналов, очень похожие по поведению на переходы Fe1 (как внутридублетные, так и междублетные), но смещенные примерно на 90° по полярному углу. Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов данного ПЦ в плоскости ZY приведен на рис. 4. В предположении, что это резонансы комплексов железа и так как они наблюдаются только в кристалле с литием, можно заключить, что это димер типа $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$. Нами была проведена оптимизация параметров СГ с учетом угловых зависимостей всех переходов этого центра (рис. 2 и 4).

Диагонализация тензора $\mathbf{D}$ тонкой структуры центра Fe10 показала, что его главная ось в плоскости ac отстоит от N_m на -34° с параметрами СГ второго ранга $b_{20} = 22246 \text{ МГц}$, $b_{22} = 7171 \text{ МГц}$. Учитывая, что ГСК моноклинического центра Fe1 повернута от оси N_m на

Таблица 1. Параметры тонкой структуры моноклинного ПЦ Fe1 и триклинных ПЦ Fe2,3. F — среднеквадратичное отклонение экспериментальных и расчетных зависимостей, n — количество использованных в оптимизации положений сигналов. В строке РНП для Fe^{3+} приводится сумма двух междублетных интервалов, $g = 2.002$, b_{nm} и c_{nm} в МГц*, РНП в ГГц

Параметры	Fe1 в ГСК тензора $\mathbf{D}$ [22]	Fe2, 3 в ГСК тензора $\mathbf{D}$ [26]	Fe2, 3 в ГСК тензора $\mathbf{D}$, эта работа	Fe2, 3 в СК $Z \parallel N_m$, образец № 1, эта работа
$b_{20} = D$	−20960	−20920	−23250	7390
b_{21}	0	0	0	78500
b_{22}	14805	−18640	−16010	−7880
c_{21}	0	0	0	∓ 30430
c_{22}	0	0	0	± 7300
b_{43}		—	—	−5424
РНП	$61 + 77 = 138$	$68 + 74 = 142$	$75 + 84 = 159$	$75 + 84 = 159$
$F(n)$			75 (920)	75 (920)

Примечание. * Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

Таблица 2. Параметры СГ димерных триклинных центров и ПЦ Fe1 в образце № 2 в системе координат $Z \parallel N_m$, $Y \parallel b$. $g = 2.002$, b_{nm} и c_{nm} в МГц*, РНП в ГГц

Параметры	Fe1	Fe2, 3	Fe4, 5	Fe6, 7	Fe8, 9	Fe10	Fe11, 12
b_{20}	5020	7310	4790	3830	4125	10645	4210
b_{21}	73090	78400	71780	74500	66820	−68600	70210
b_{22}	−11140	−7990	−8320	−8185	−11390	4430	−17515
b_{40}	−150	−125	−160	−140	190	−155	−160
b_{41}	640	330	715	480	−30	1000	960
b_{42}	−350	−130	−330	−255	−140	290	−275
b_{43}	−3620	−4820	−3580	−3520	−145	3100	−3800
b_{44}	300	510	150	120	530	−510	70
c_{21}		± 30350	± 9300	± 5340	± 510		± 1240
c_{22}		∓ 7440	∓ 1010	∓ 5390	∓ 1590		∓ 450
c_{41}		± 985	± 40	± 200	∓ 3535		± 230
c_{42}		∓ 200	∓ 70	± 30	± 1000		∓ 210
c_{43}		0	± 60	∓ 25	∓ 6300		∓ 1020
c_{44}		∓ 180	± 140	± 20	∓ 570		∓ 210
РНП	~ 138	~ 159	~ 135	~ 135	~ 126	~ 138	~ 139
$F(n)$	66 (1279)	68 (1180)	62 (821)	34 (406)	55 (344)	57 (635)	29 (519)

Примечание. * Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

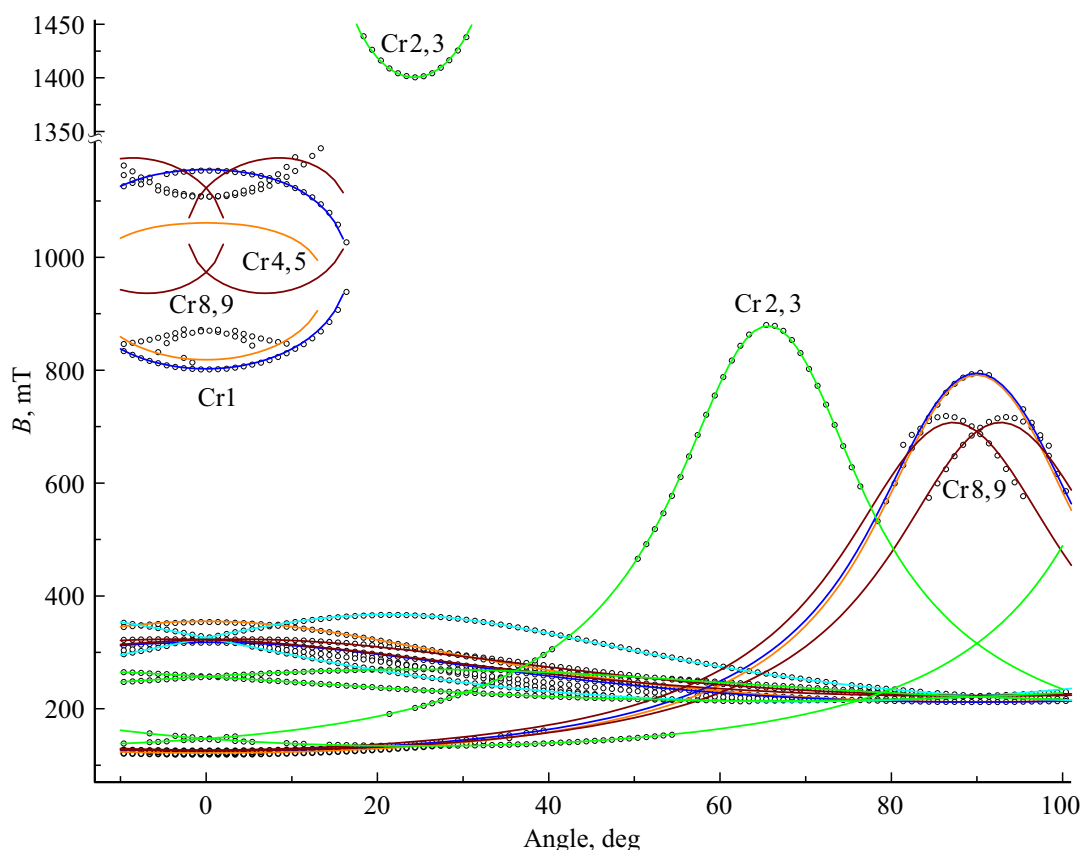


Рис. 5. Угловая зависимость положений сигналов ЭПР Cr^{3+} в плоскости ZY (образец № 2). Расчетное ориентационное поведение центра Cr1 представлено синими кривыми, Cr2, 3 — зелеными кривыми, Cr4 — оранжевыми кривыми, Cr6, 7 — голубыми кривыми, Cr8, 9 — коричневыми кривыми.

-55° , получаем угол между главными осями комплексов Fe10 и Fe1 равный $\sim 90^\circ$, что хорошо коррелирует с наблюдаемыми их угловыми зависимостями.

Такой поворот ГСК D-тензора комплекса Fe10 скорее всего обусловлен появлением около центра Fe1 иона лития с осью связи, лежащей в плоскости ac . То есть, искажение квазиоктаэдрического окружения центра Fe1, определяющее направления главных осей его D-тензора, за счет присутствия иона лития поворачивается вокруг оси Y на $\sim 90^\circ$.

Параметры СГ, удовлетворительно описывающие поведение внутридублетных переходов остальных димерных центров, были использованы для предсказаний локализации и характера их междублетных переходов. Учет экспериментальных точек, обнаруженных вблизи предсказанных положений, позволил в результате процедуры оптимизации найти параметры СГ димерных комплексов железа, приведенные в табл. 2.

Обращает на себя внимание близость величин параметра b_{21} у приведенных центров (исключая Fe10) при заметном разбросе значений других параметров СГ. Это неудивительно так как именно параметр b_{21} в основном (в силу величины) задает положение осей ГСК тензора $\mathbf{D}$ и, следовательно, экстремумов угловых

зависимостей в плоскости ZX [28]. Поэтому и у центра Fe4L, ассоциированного с Li_{Zn} , детектированного в образце ZnWO_4 , легированном 7 at.% Tm + 24 at.% Li [19], и демонстрирующего похожую угловую зависимость перехода 3—4, параметр $b_{21} = 66200 \text{ MHz}$ тоже близок по величине к b_{21} большинства ПЦ (табл. 2).

На ранее изученном образце ZnWO_4 , легированном 4 at.% Tm, кроме измерений ориентационного поведения положений внутридублетных переходов ПЦ Cr2,3 в двух ортогональных плоскостях были также проведены исследования спектра в третьей плоскости. Параметры СГ, полученные с учетом этих данных, предсказали, что нижний по магнитному полю междублетный переход 2—3 в угловой зависимости в плоскости ZY должен наблюдаться в доступном для нашего спектрометра магнитном поле ($\sim 1400 \text{ mT}$). Проведенные на образце ZnWO_4 , легированном 4 at.% Tm, измерения в этом районе подтвердили указанные предсказания, что позволило уточнить параметры СГ центров Cr2,3 уже с учетом поведения междублетного перехода.

В образцах № 1, № 2, как и в образце ZnWO_4 , легированном 4 at.% Tm, триклинные комплексы Cr2,3 при измерениях в плоскости ZY демонстрируют присутствие междублетного перехода 2—3 в высоких по-

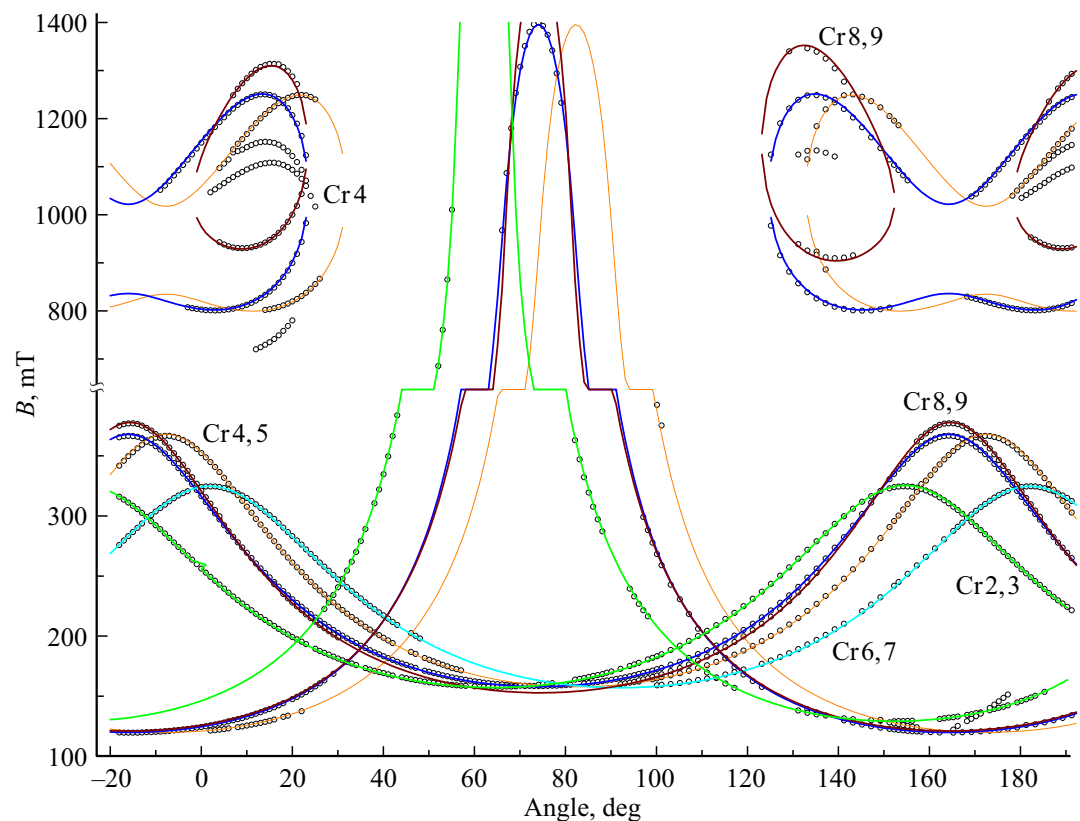


Рис. 6. Угловая зависимость положений сигналов ЭПР Cr^{3+} в плоскости ZX (образец № 2). Расчетное ориентационное поведение центра Cr1 представлено синими кривыми, Cr2,3 — зелеными кривыми, Cr4 — оранжевыми кривыми, Cr6,7 — голубыми кривыми, Cr8,9 — коричневыми кривыми.

Таблица 3. Параметры спинового гамильтониана триклинных центров Cr2,3 в образце с 0.01 at.% Fe. $g = 1.96$, b_{2m} и c_{2m} в МГц*, РНП в GHz

Параметры	$Z \parallel N_m$ эта работа	ГСК тензора D , эта работа	ГСК тензора D [29]	ГСК тензора D [18]
b_{20}	20340	40070	+42800	29100
b_{21}	−94000	0	0	0
b_{22}	−7560	12300	13500	9000
c_{21}	±64160	0	0	0
c_{22}	∓20810	0	0	0
РНП	~82	~82	~87.4	~59
$F(n)$	60 (347)	60 (347)		55 (270)

Примечание. * Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

лях (рис. 5). Набор параметров, полученный ранее на образце, легированном 4 at.% Tm был использован в качестве стартового при оптимизации СГ спектра Cr2,3 в образце № 1. Результат приведен в табл. 3, где также приведены параметры тонкой структуры, полученные авторами работ [18,29] без учета междублетных переходов. В образце № 1 переход из системы координат $Z \parallel N_m$,

$Y \parallel b$ центров Cr2, Cr3 в ГСК тензора **D** происходит последовательными поворотами вокруг осей ZYZ на углы $\alpha_2 = -41.4^\circ$, $\beta_2 = 145^\circ$, $\gamma_2 = 45^\circ$, $\alpha_3 = 221.4^\circ$, $\beta_3 = 35^\circ$, $\gamma_3 = 45^\circ$.
На рис. 1, 6, 7 видно, что в спектре образца № 2 в сравнении с № 1 наблюдаются сигналы двух дополнительных комплексов Cr4 (в плоскости ZY не расщепляется)

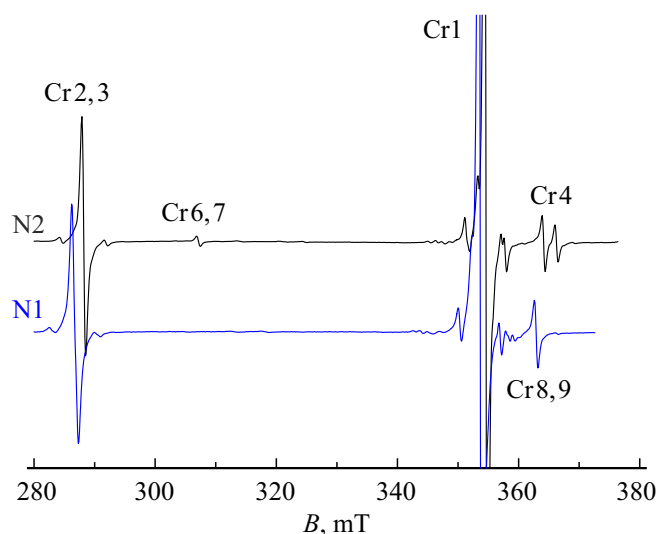


Рис. 7. Спектр ЭПР в районе перехода 1–2 центра Cr1 при $\theta = 171^\circ$ в плоскости ZX (ac) на рис. 1 и 2 образцов № 2 и № 1. Симметричные спутники сигналов ПЦ Cr1 и Cr2,3 представляют собой крайние компоненты квартета сверхтонкой структуры изотопа ^{53}Cr с естественной распространенностью 9.55 %.

Таблица 4. Параметры СГ моноклинного центра Cr1 и триклинных центров Cr^{3+} в образце № 2 с 0.01 at.% Fe + 0.02 at.% Li, в СК $Z \parallel N_m$. $g = 1.96$, b_{2m} и c_{2m} в МГц*, РНП в ГГц

Параметры	Cr1	Cr2,3	Cr4	Cr6,7	Cr8,9
b_{20}	22240	20380	24650	15540	23740
b_{21}	–44340	–95000	–22390	–25395	–48060
b_{22}	–4080	–6760	–6505	–20345	–6750
c_{21}		± 62050		± 70510	∓ 4400
c_{22}		∓ 21430		∓ 30170	± 4820
РНП	~81	~82	~52	~68	~56
$F(n)$	42 (642)	27 (582)	33 (273)	23 (272)	97 (281)

Примечание. * Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

и Cr6,7. Их близость к угловой зависимости сигнала Cr1, отсутствие сигналов данного ПЦ в образце № 1 без лития и присутствие в образце с примесью лития, а также наличие у указанных сигналов сверхтонкой структуры изотопа ^{53}Cr говорят в пользу того, что это триклинные ПЦ вида $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}_{\text{Zn}}$. В обоих кристаллах наблюдается еще одна пара триклинных центров (Cr8,9 — типа $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_{\text{Zn}}$), угловые зависимости которых близки к поведению сигналов ПЦ Cr1.

Используя угловые зависимости положений внутридублетных переходов в двух ортогональных плоскостях (рис. 5 и 6) в процедуре оптимизации были найдены параметры СГ этих трех центров. Расчеты с полученны-

ми параметрами предсказали положение и поведение их междублетных переходов 2–3 в плоскости ac (для ПЦ Cr4 угловая зависимость резонансных полей получилась в виде характерной „бабочки“, слегка сдвинутой от аналогичной для ПЦ Cr1, а в случае ПЦ Cr8,9 эти зависимости представляют собой вытянутые кольца вблизи крыльев „бабочки“ Cr1) (рис. 6), а также в плоскости ZY (рис. 5).

Учет идентифицированных положений переходов в процедуре оптимизации позволил определить величины параметров их СГ (табл. 4). Междублетные переходы центров Cr6,7 из-за слабости сигналов (рис. 7) детектировать не удалось, в связи с чем приведенные в табл. 4 параметры СГ этой пары центров пригодны лишь для описания перехода 1–2.

4. Заключение

В кристаллах ZnWO_4 , легированных 0.01 at.% Fe и 0.01 at.% Fe + 0.02 at.% Li, выращенных методом Чохральского на воздухе, наблюдались спектры ЭПР моноклинных центров Fe^{3+} (Fe1) и Cr^{3+} (Cr1) с нелокальной зарядовой компенсацией, а также множество триклинных димерных комплексов типа $\text{Me}^{3+}-\text{V}_{\text{Zn}}$ и $\text{Me}^{3+}-\text{Li}_{\text{Zn}}$. В кристалле ZnWO_4 : 0.01 at.% Fe детектированы переходы пяти триклинных центров железа (спутников Fe1, типа $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_{\text{Zn}}$) и двух димерных комплексов хрома (спутников Cr1, типа $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_{\text{Zn}}$). В образце ZnWO_4 : 0.01 at.% Fe + 0.02 at.% Li кроме указанных ПЦ обнаружены и исследованы димерные триклинные комплексы типа $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}_{\text{Zn}}$ и $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}_{\text{Zn}}$.

Все указанные переходы триклинных ПЦ идентифицированы и описаны спиновыми гамильтонианами, построенными с использованием угловых зависимостей положений как внутридублетных, так и междублетных переходов в двух ортогональных плоскостях. Сигналы димерных комплексов Fe10 и Cr4 в плоскости ZY не расщепляются, что свидетельствует о перпендикулярности, либо параллельности их осей связи кристаллографической оси b . Обнаружено, что главная ось СК Fe10 повернута вокруг оси b примерно на 90° от оси Z Fe1 в ГСК, скорее всего этот поворот обусловлен появлением в плоскости ac вблизи Fe^{3+} иона Li^+ в позиции цинка.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2026-0014).

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. 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] 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] 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).
- [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] 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. J. Lumin. **231**, 117811 (2021).
- [8] D.M. Trots, A. Senyshyn, L. Vasylechko, R. Niewa, T. Vad, V.B. Mikhailik, H. Kraus. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 1 (2009).
- [9] A. Dubovik, Yu.Yu. Vostretsov, B. Grinberg, F. Danevich, H. Kraus. Acta Phys. Pol. A **117**, 1 (2010).
- [10] 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. Aguiló, F. Díaz, W. Chen, P. Volkov, V. Petrov, X. Mateos. Opt. Mater. **157**, 1, 116039 (2024).
- [11] Z. Xia, F. Yang, L. Qiao, F. Yan. Opt. Commun. **387**, 357 (2017).
- [12] F.G. Yang, Z.Y. You, C.Y. Tu. Laser Phys. Lett. **9**, 3, 204 (2012).
- [13] F.G. Yang. J. Mater. Res. **27**, 16, 2096 (2012).
- [14] X. Leng, D. Li, C. Xu, Y. Xu, X. Jin. Optik **125**, 1267 (2014).
- [15] K. Subbotin, A. Titov, V. Solomatina, A. Khomyakov, E. Pakina, V. Yakovlev, D. Valiev, M. Zyкова, K. Kuleshova, Y. Didenko, D. Lis, M. Grischevkin, S. Batygov, S. Kuznetsov, I. Avetissov. Materials **16**, 2611 (2023).
- [16] A. Kotlov, L. Jonsson, M. Kirm, A. Lushchik, V. Nagirnyi, E. Rivkin, A. Watterich, B.I. Zadneprovski. Rad. Measur. **38**, 715 (2004).
- [17] A. Watterich, O.R. Gilliam, L.A. Kappers. Solid State Commun. **88**, 619 (1993).
- [18] В.А. Важенин, А.П. Потапов, К.А. Субботин, М.Ю. Артёмов, Ю.И. Зими́на, А.В. Фокин, А.И. Титов, Д.А. Лис, П.А. Волков. ФТТ **67**, 478 (2025).
- [19] В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, К.А. Субботин, А.В. Фокин, Ю.И. Зими́на, А.И. Титов, Д.А. Лис. ФТТ **67**, 1654 (2025).
- [20] М.Ю. Артёмов, В.А. Важенин, А.П. Потапов, К.А. Субботин, Ю.И. Зими́на, А.В. Фокин, А.В. Попов, О.Н. Лис. ФТТ **68**, 74 (2026).
- [21] M. Li, T. Takei, Q. Zhu, B.N. Kim, J.G. Li. Inorg. Chem. **58**, 9432 (2019).
- [22] W.G. Nilsen, S.K. Kurtz. Phys. Rev. **136**, A262 (1964).
- [23] S.K. Kurtz, W.G. Nilsen. Phys. Rev. **128**, 1586 (1962).
- [24] А.А. Галкин, Г.Н. Нейло, Г.А. Цинцадзе. ФТТ **9**, 359 (1967).
- [25] Е.Н. Емельянова, Н.В. Карлов, А.А. Маненков, В.А. Милеев, А.М. Прохоров, С.П. Смирнов, А.В. Ширков. ЖЭТФ **44**, 868 (1963).
- [26] A. Watterich, M. Wöhlecke, H. Müller, K. Raksanyij, A. Breitkopf, B. Zelei. J. Phys. Chem. Solids **53**, 889 (1992).
- [27] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [28] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, М.Ю. Артёмов, А.Е. Никифоров. ФТТ **36**, 2695 (1994).
- [29] В.А. Ацаркин, Л.П. Литовкина, М.Л. Мейльман. ФТТ **7**, 3099 (1965).

Редактор А.Н. Смирнов