

08,04

Парамагнитные центры хрома в кристаллах Y_2SiO_5 и Sc_2SiO_5

© В.А. Вазенин¹, А.П. Потапов¹, Г.С. Шакуров², А.В. Фокин¹,
М.Ю. Артёмов¹, В.А. Исаев³

¹ Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики),
Екатеринбург, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,
Казань, Россия

³ Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2018 г.)

На разных частотах исследован спектр ЭПР монокристаллов силикатов иттрия и скандия, легированных хромом. В Y_2SiO_5 обнаружен один триклинный центр Cr^{3+} с магнитной кратностью 2, тогда как кристаллы Sc_2SiO_5 демонстрируют два неэквивалентных центра. Определены параметры спинового гамильтониана указанных центров. Установлено, что исследованные центры представляют собой трехзарядные ионы хрома, локализованные в позициях иттрия или скандия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета (3.6115.2017/8.9).

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46530.054

1. Введение

Низкосимметричные парамагнитные центры, образованные примесными редкоземельными ионами Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} в кристаллах M_2SiO_5 (M — Y, Sc, Lu) активно исследуются авторами [1–5] как перспективные объекты для создания квантовых запоминающих устройств. Эти же моноклинные кристаллы, легированные Ce^{3+} , представляют собой класс эффективных и быстрых скинтилляционных материалов [6–8]. Кроме того, ортосиликат иттрия с примесью ионов четырехзарядного хрома является перспективным кристаллом для лазерных применений в инфракрасной области спектра [9].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) монокристаллов Y_2SiO_5 с примесью 2% Cr в температурном диапазоне 90–300 К на частоте 9.5 GHz был исследован в работе [10]. Наблюдаемый спектр, состоящий из четырех переходов, отнесен к центру Cr^{4+} со спином $S = 1$, расположенному в позиции Si^{4+} . Измерение угловой зависимости спектра при вращении магнитного поля в плоскости перпендикулярной оси c (в ячейке $I12/a1$) позволило получить следующие параметры ромбического спинового гамильтониана [10]: $|b_{20}| = |D| = 30$ GHz, $|b_{22}| = |3E| = 4.5$ GHz, $g = 1.98$ (b_{nm} — параметры в определении [11]). Однако в работе нет сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей. Авторами [10] также обсуждается наблюдаемый эффект антипересечения энергетических уровней.

Настоящая работа посвящена исследованию парамагнитного резонанса монокристаллов Y_2SiO_5 и Sc_2SiO_5 , легированных ионами хрома, с целью определения зарядовых состояний и локализации примесных центров.

2. Образцы и методика измерений

Исследовались кристаллы с концентрацией хрома порядка 1%, выращенные в Кубанском госуниверситете методом Чохральского из иридиевого тигля в атмосфере азота со скоростью 1.5 mm/h. Температура плавления превышала 1970°C. Оптические свойства этих кристаллов исследовались в работах [12–13], авторы которых считают, что ионы Cr^{4+} занимают тетраэдрические позиции кремния, а Cr^{3+} — квазиоктаэдрические позиции иттрия или скандия.

Измерения ориентационного поведения спектров парамагнитного резонанса при комнатной температуре проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker в полях до 1500 mT. Образцы крепились к штанге штатного автоматического гониометра. Для измерений в диапазоне частот (37–850 GHz) использовался широкополосный ЭПР-спектрометр, созданный на основе генераторов микроволнового излучения — ламп обратной волны. Измерения на нем выполнялись при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 900 mT.

Предварительная ориентация кристаллов проводилась на рентгеновском дифрактометре. Исследуемые кристаллы были подготовлены для оптических исследований и имели полированные грани, однако эти грани составляли с кристаллографическими осями произвольные углы. Для расчета угловых зависимостей положений переходов в произвольной плоскости и поворотов системы координат (см. разд. 4 и 5) использовался пакет Easyspin (5.2.13) [14] и формулы преобразования спиновых операторов [15–16].

3. Структура кристаллов

Кристаллы M_2SiO_5 имеют моноклинную пространственную группу $C2/c$ (C_{2h}^6). В ячейке $I12/a1$ для Y_2SiO_5 постоянные решетки: $a = 1.041$ nm, $b = 0.672$ nm, $c = 1.249$ nm и углы между кристаллографическими осями: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.65^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [5,9,10,17], для Sc_2SiO_5 в ячейке $C12/c1$: $a = 1.3679$ nm, $b = 0.64257$ nm, $c = 0.9967$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 121.12^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [18]. В данной работе используются кристаллографические оси, определенные в ячейке $I12/a1$. Все атомы в структуре имеют симметрию 1 (C_1), кремний находится в искаженном кислородном тетраэдре, редкоземельные (Lu) или псевдоредкоземельные (Y, Sc) ионы занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 ($M1$) и 7 ($M2$).

Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки (инверсия и ось $C_2 \parallel \mathbf{b}$) до четырех. Поскольку парамагнитные центры, связанные друг с другом операцией инверсии, в магнитном резонансе неразличимы, при локализации иона хрома в любой из трех позиций ($M1$, $M2$, Si) в ЭПР могут наблюдаться только два магнитно-неэквивалентных спектра. Далее эти спектры (и порождающие их центры) обозначаются как I и II. Если магнитное поле находится в плоскости ac или $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ (\mathbf{B} — индукция магнитного поля) эти два спектра становятся эквивалентными. Именно такое количество спектров наблюдается авторами [5] в случае замещения ионом Nd^{3+} одной из двух различных позиций Y^{3+} . Наблюдение в работе [10] четырех магнитно-неэквивалентных спектров хрома не согласуется с соотношением $K_\alpha/K_\alpha^M = 4/2$ (K_α и K_α^M кристаллографическая и магнитная кратность соответственно [19]) для позиции C_1 группы $C2/c$.

4. Парамагнитные центры хрома в Y_2SiO_5

В результате измерений частотно-полевой зависимости интенсивных ЭПР-сигналов в $Y_2SiO_5:Cr$ (рис. 1) нами были обнаружены четыре перехода между двумя дублетами с расщеплением в нулевом поле (РНП) 53 GHz. Этот факт можно объяснить только существованием в данном кристалле центров со спином $S = 3/2$ (например, Cr^{3+}).

Спектр ЭПР $Y_2SiO_5:Cr$, зарегистрированный в трехсантиметровом диапазоне при комнатной температуре, приведен на рис. 2. Большинство детектированных сигналов, скорее всего, принадлежит редкоземельным ионам гадолиния. Редкоземельные элементы, как правило, присутствуют в виде примесей в соединениях иттрия, но большинство из них, за исключением гадолиния и двухзарядного европия не наблюдается при комнатной температуре.

Наиболее интенсивные сигналы можно отнести к центрам хрома, сверхтонкая структура (СТС) которых обус-

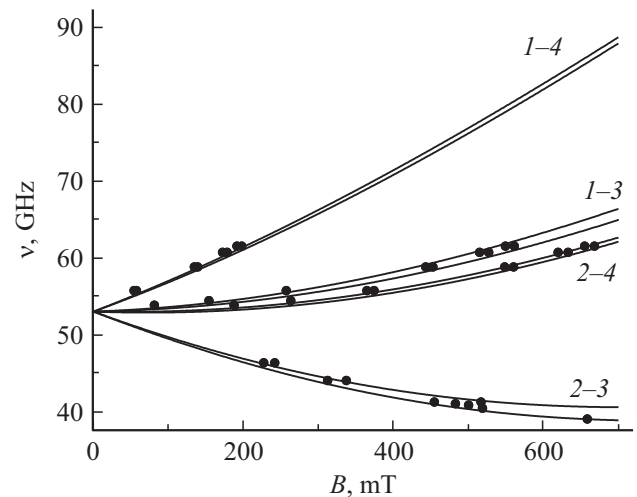


Рис. 1. Частотно-полевая зависимость ЭПР-сигналов $Y_2SiO_5:Cr$ в ориентации $\approx \mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Расщепление каждого из четырех сигналов обусловлено отклонением магнитного поля от плоскости ac . Расчет с параметрами (4b) при $\theta = 95^\circ$. 1, 2, 3, 4 — номера уровней энергии в порядке возрастания.

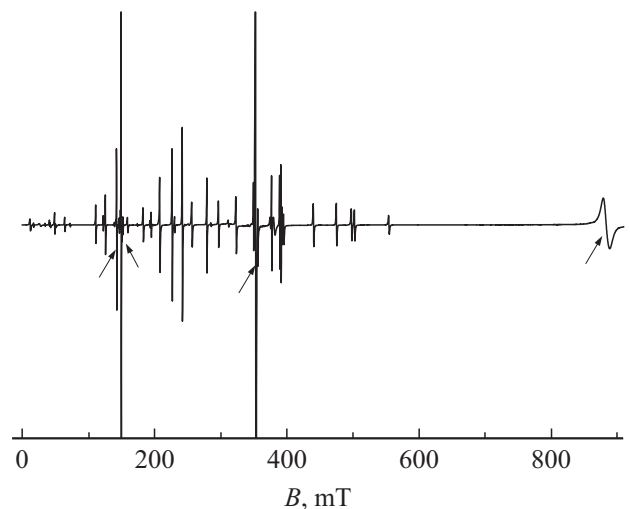


Рис. 2. Вид спектра ЭПР (производная сигналов поглощения) на частоте 9.86 GHz кристалла $Y_2SiO_5:Cr$ (при $\phi = 32^\circ$ на рис. 3). Стрелками помечены переходы центров Cr^{3+} .

ловлена взаимодействием с ядерным спином изотопа ^{53}Cr ($I = 3/2$, естественная распространенность 9.55%). Используя указанные особенности этих сигналов, были получены угловые зависимости положений переходов ионов хрома (см. рис. 3). Некоторые осложнения были при уходе сигналов в высокие магнитные поля (рис. 3), где их ширина растет и СТС становится ненаблюдаемой. Кроме того, сигнал перехода $3 \leftrightarrow 4$ центра II в районе максимума демонстрирует расщепление (см. рис. 3), скорее всего обусловленное наличием в образце блоков, развернутых на небольшой угол.

Наличие четырех сигналов в произвольной ориентации магнитного поля можно объяснить только существо-

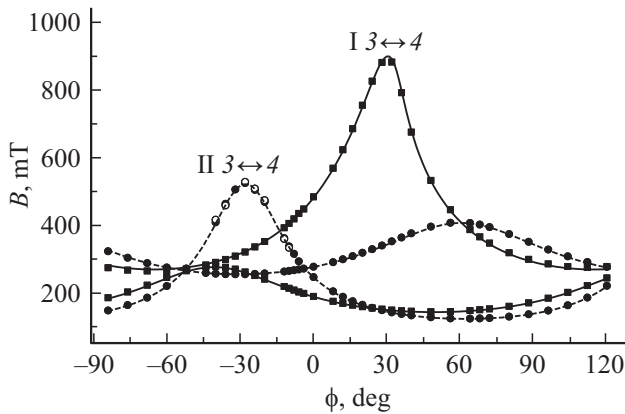


Рис. 3. Экспериментальное (точки) и расчетное с параметрами (2, 3) или (4b) ориентационное поведение положений переходов центров Cr^{3+} в плоскости, нормаль к которой отстоит от \mathbf{b} на $\approx 39^\circ$. I центр — квадраты и сплошные кривые, II центр — круглые точки и штриховые кривые.

ванием двух внутридублетных переходов двух магнитно-неэквивалентных центров Cr^{3+} с $S = 3/2$ с большим начальным расщеплением, что согласуется с выводами, основанными на измерениях высокочастотных междублетных переходов (рис. 1). ЭПР-спектр такого центра в любой системе координат можно описать следующим спиновым гамильтонианом [11]:

$$H_{sp} = \beta(\mathbf{B}g\mathbf{S}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22} + c_{21}\Omega_{21} + c_{22}\Omega_{22}), \quad (1)$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, O_{2m} и Ω_{2m} — спиновые операторы Стивенса, b_{2m} и c_{2m} — параметры тонкой структуры [11]. Считая, что зависимости на рис. 3 измерены при вращении магнитного поля в плоскости xy ($\mathbf{B} \perp z$), методом наименьших квадратов с учетом РНП = 53 GHz были получены параметры гамильтониана (1) для двух (I и II) магнитно-неэквивалентных центров (b_{2m} и c_{2m} в GHz)

$$(I) \quad g = 1.98, \quad b_{20} = 19.08, \quad b_{21} = -9.09, \quad b_{22} = -0.91,$$

$$c_{21} = 51.29, \quad c_{22} = -18.32, \quad F(77) = 95 \text{ MHz}, \quad (2)$$

$$(II) \quad g = 1.98, \quad b_{20} = -19.59, \quad b_{21} = 3.57, \quad b_{22} = -16.68,$$

$$c_{21} = -15.16, \quad c_{22} = 24.83, \quad F(73) = 51 \text{ MHz}, \quad (3)$$

где $F(n)$ — среднеквадратичное отклонение расчетных частот от экспериментальных, n — число используемых экспериментальных положений сигналов. Кривые на рис. 3 представляют результаты расчетов со спиновым гамильтонианом (1) и параметрами (2, 3). Как видно, даже при изотропном g -факторе качество описания ориентационного поведения достаточно хорошее. Далее величина g -фактора не изменялась.

Рассчитывая с помощью параметров (2, 3) угловые зависимости в различных плоскостях, находим такую, в которой ориентационное поведение положений переходов двух (I и II) центров практически идентично. Выполнение этого условия значит, что найдена плоскость ac , нормалью к которой является ось \mathbf{b} . Вращением системы координат xuz на полученные углы Эйлера переходим в новую с $Z \parallel \mathbf{b}$ и плоскостью XY , совпадающей с ac . В этой системе координат параметры тонкой структуры центров I и II оказались следующими (угол между z и $Z \approx 39^\circ$):

$$(I) \quad b_{20} = -2.4, \quad b_{21} = 45.7, \quad b_{22} = -10.1,$$

$$c_{21} = 74.8, \quad c_{22} = 8.0 \text{ GHz}, \quad (4)$$

$$(II) \quad b_{20} = -1.8, \quad b_{21} = -46.9, \quad b_{22} = -9.1,$$

$$c_{21} = -74.7, \quad c_{22} = 8.2 \text{ GHz}. \quad (4a)$$

Видно, что с учетом экспериментальных погрешностей наборы параметров отличаются лишь знаками b_{21} и c_{21} . Именно так должны соотноситься параметры центров, переходящих друг в друга поворотом на 180° вокруг оси \mathbf{b} . Поворотом системы координат вокруг $Z \parallel \mathbf{b}$ можно один из недиагональных параметров обратить в ноль. Повернув на угол $\approx 70^\circ$, получаем

$$b_{20} = -2.1, \quad b_{21} = \pm 86.13, \quad b_{22} = 12.56,$$

$$c_{21} = \mp 17.93, \quad c_{22} = 0 \text{ GHz}. \quad (4b)$$

Расчетные кривые для положений переходов центров Cr^{3+} на рис. 3, полученные с использованием параметров (4b) и матрицы перехода к системе координат xuz , не отличаются от угловых зависимостей, построенных с параметрами (2, 3).

Ориентационное поведение положений переходов центров Cr^{3+} было измерено и в другой плоскости, приблизительно перпендикулярной к первой (рис. 4), полученной в результате поворота образца примерно на 90° вокруг горизонтальной оси. В этой плоскости кроме внутридублетных переходов был обнаружен и междублетный переход $2 \leftrightarrow 3$. Наличие этого перехода делает наши результаты измерений похожими на спектры, наблюдаемые в [10]. Сигналы перехода $3 \leftrightarrow 4$, уходящие на рис. 4 в высокие поля, слегка расщепляются вследствие уже упомянутой блочности образцов.

Считая, что зависимости на рис. 4 измерены при вращении магнитного поля в плоскости zy , для описания этих результатов (с учетом положений перехода $2 \leftrightarrow 3$ и ранее измеренного начального расщепления) были получены следующие параметры спинового гамильтониана:

$$(I') \quad b_{20} = 19.77, \quad b_{21} = -18.51, \quad b_{22} = -0.65,$$

$$c_{21} = 43.77, \quad c_{22} = -19.79 \text{ GHz}, \quad F(109) = 78 \text{ MHz}, \quad (5)$$

$$(II') \quad b_{20} = 19.38, \quad b_{21} = -13.17, \quad b_{22} = 15.49,$$

$$c_{21} = 5.67, \quad c_{22} = -26.22 \text{ GHz}, \quad F(98) = 66 \text{ MHz}. \quad (6)$$

Продельвая процедуру аналогичную описанной выше, получаем параметры спинового гамильтониана при $Z \parallel \mathbf{b}$ (угол между z и $Z \approx 135^\circ$):

$$(I') \quad b_{20} = -2.09, \quad b_{21} = -16.2, \quad b_{22} = -9.2, \\ c_{21} = -87.0, \quad c_{22} = 8.6 \text{ GHz}, \quad (7)$$

$$(II') \quad b_{20} = -2.05, \quad b_{21} = 16.4, \quad b_{22} = -9.0, \\ c_{21} = 86.5, \quad c_{22} = 8.4 \text{ GHz}. \quad (7a)$$

После усреднения абсолютных значений (7), (7a) и поворота вокруг $Z \parallel \mathbf{b}$ на $\approx 68^\circ$ получены следующие параметры:

$$b_{20} = -2.07, \quad b_{21} = \pm 86.6, \quad b_{22} = 12.4, \\ c_{21} = \mp 16.8, \quad c_{22} = 0 \text{ GHz}. \quad (7b)$$

Кривые на рис. 4 представляют результат расчета ориентационного поведения положений переходов центров Cr^{3+} в Y_2SiO_5 с параметрами (5, 6). Угол между двумя плоскостями, в которых проводились измерения угловых зависимостей (рис. 3–4), в результате расчетов оказался равным 93° , что хорошо согласуется с поворотом образца примерно на 90° .

Измерение угловой зависимости положений переходов было проведено еще в одной (третьей) плоскости (рис. 5). В этом случае путем вращения системы координат минимизировалось выражение:

$$[b_{20}(I) - b_{20}(II)]^2 + [b_{21}(I) + b_{21}(II)]^2 + [b_{22}(I) - b_{22}(II)]^2 \\ + [c_{21}(I) + c_{21}(II)]^2 + [c_{22}(I) - c_{22}(II)]^2, \quad (8)$$

где b_{2m} и c_{2m} — параметры спинового гамильтониана первого (I) и второго (II) магнитно-неэквивалентных

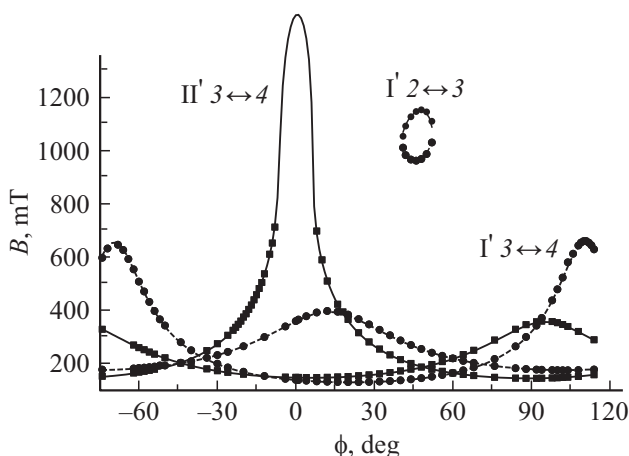


Рис. 4. Угловые зависимости положений переходов центров Cr^{3+} в плоскости перпендикулярной направлению, отстоящему от \mathbf{b} на $\approx 45^\circ$, экспериментальные зависимости — точки, расчетные — кривые с параметрами (5, 6). I' центр — круглые точки и штриховая кривая, II' центр — квадраты и сплошная кривая. На горизонтальной оси деления гониометра.

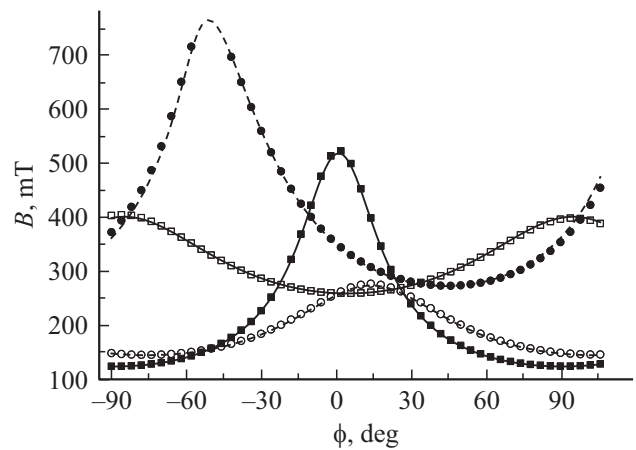


Рис. 5. Угловые зависимости положений переходов центров Cr^{3+} в Y_2SiO_5 в плоскости перпендикулярной направлению, отстоящему от \mathbf{b} на $\approx 37^\circ$, экспериментальные зависимости — точки, расчетные — кривые с параметрами (9). I центр — круглые точки и штриховые кривые, II центр — квадраты и сплошные кривые. На горизонтальной оси деления гониометра.

центров, найденные в системе координат с осью z параллельной нормали к экспериментальной плоскости вращения. В результате при $Z \parallel \mathbf{b}$ для центров I и II получены следующие усредненные по абсолютным значениям параметры (угол между z и $\mathbf{b} \approx 37^\circ$):

$$b_{20} = -2.05, \quad b_{21} = \pm 87.7, \quad b_{22} = 12.2, \\ c_{21} = \mp 6.5, \quad c_{22} = 3.2 \text{ GHz}. \quad (9)$$

Для подтверждения факта совпадения ориентационного поведения положений переходов магнитно-неэквивалентных центров, предсказываемого не усредненными наборами параметров, строились угловые зависимости в плоскости $X'Y'$.

Повернув систему координат вокруг $Z \parallel \mathbf{b}$ на 7.3° , получаем параметры, очень близкие к наборам (4b) и (7b)

$$b_{20} = -2.05, \quad b_{21} = \pm 86.2, \quad b_{22} = 12.5, \\ c_{21} = \mp 17.6, \quad c_{22} = 0 \text{ GHz}. \quad (9a)$$

Необходимость вращения системы координат вокруг $Z \parallel \mathbf{b}$ с целью обращения параметра c_{22} в 0 на различных углах ($\approx 70^\circ$, 68° и 7°) обусловлена произвольностью задания положений осей xu в зависимостях на рис. 3–5.

Решить вопрос о том, являются ли исследованные нами и авторами [10] спектры центров хрома идентичными, несколько затруднительно: сравнение найденных параметров спиновых гамильтонианов не правомерно, поскольку они получены в различных моделях ($S = 1$ и $S = 3/2$); экспериментальные угловые зависимости спектров сравнить невозможно, так как они измерены в различных плоскостях. Однако расчеты ориентационного поведения положений переходов центров Cr^{3+} с

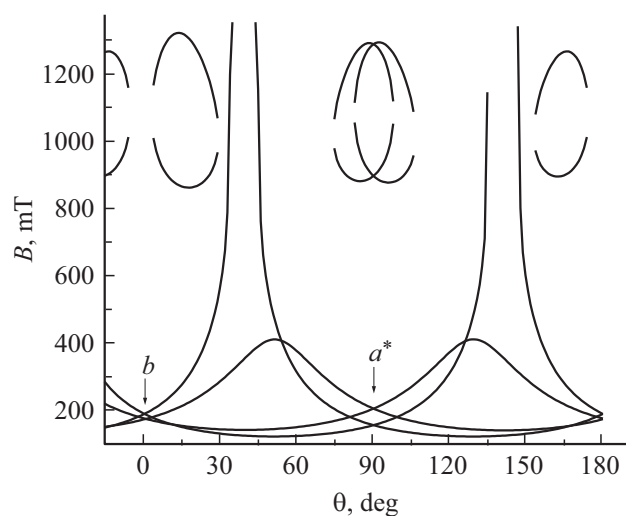


Рис. 6. Расчетное ориентационное поведение положений переходов центров Cr^{3+} в Y_2SiO_5 вблизи плоскости ZX ($Z \parallel b$, $X \parallel a^*$) с параметрами (9a), a^* — проекция оси a на плоскость, перпендикулярную оси c .

определенными выше параметрами (9a) позволили нам найти плоскость, в которой угловые зависимости (рис. 6) качественно согласуются с результатами, полученными в работе [10] в плоскости перпендикулярной оси c . Таким образом, можно утверждать, что спектры ЭПР, наблюдаемые нами и авторами [10] в кристаллах $Y_2SiO_5:Cr$, идентичны.

Указанная плоскость (рис. 6) в системе координат, в которой определены параметры (4b), (7b), (9a), является плоскостью, отстоящей на единицы градусов от ZX . И, следовательно, указанная система координат связана с кристаллографическими направлениями примерно следующим образом: $Z \parallel b$, $X \parallel a^*$, где a^* — проекция оси a на плоскость, перпендикулярную оси c .

Как было отмечено выше, одной из особенностей, позволивших в Y_2SiO_5 выделить из большого числа наблюдаемых ЭПР-сигналов (рис. 2) переходы Cr^{3+} , было наличие у них сверхтонкой структуры. При исследовании ориентационного поведения положений переходов (рис. 3–5) было замечено ее необычное поведение: протяженность сверхтонкой структуры перехода $3 \leftrightarrow 4$ центра I (рис. 3) в зависимости от угла меняется в диапазоне 10–40 мТ, наблюдаются „запрещенные“ сверхтонкие переходы, некоторые сигналы демонстрируют не эквидистантную СТС.

ЭПР-спектр переходов центра I при $\phi = 40^\circ$ (рис. 3) показан на рис. 7, здесь же приведены результаты расчета (численная диагонализация комплексной матрицы спинового гамильтониана 16 порядка) СТС с параметром изотропного сверхтонкого взаимодействия $A = 50$ МГц, характерным для $^{53}Cr^{3+}$, и без учета ядерного квадрупольного взаимодействия. Как видно, расчет даже в столь грубых предположениях качественно описывает наблюдаемую СТС. Возможность более точного

определения констант сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий затруднена расположением в центре СТС каждого перехода (рис. 7) интенсивного сигнала от четных изотопов Cr (естественная распространенность 90.45%). Несомненно, наблюдаемые особенности объясняются наличием больших недиагональных параметров b_{2m} и c_{2m} . Угловая зависимость протяженности СТС в основном обусловлена сильной ориентационной зависимостью дифференциального g -фактора $g_d = \Delta\nu/\beta\Delta B$, так для перехода $3 \leftrightarrow 4$ (рис. 3) при $\phi = 40^\circ$ величина $g_d = 0.58$, а при $\phi = 104^\circ$ $g_d = 2.55$, для перехода $1 \leftrightarrow 2$ при $\phi = 40^\circ$ $g_d = 4.76$.

Хорошее описание ориентационного поведения спектра в трех различных плоскостях триклинным спиновым гамильтонианом (1) с практически одинаковыми параметрами (4b), (7b), (9a), а также качественное объяснение наблюдаемой сверхтонкой структуры свидетельствует о том, что эти спектры принадлежат трехзарядным ионам хрома с $S = 3/2$.

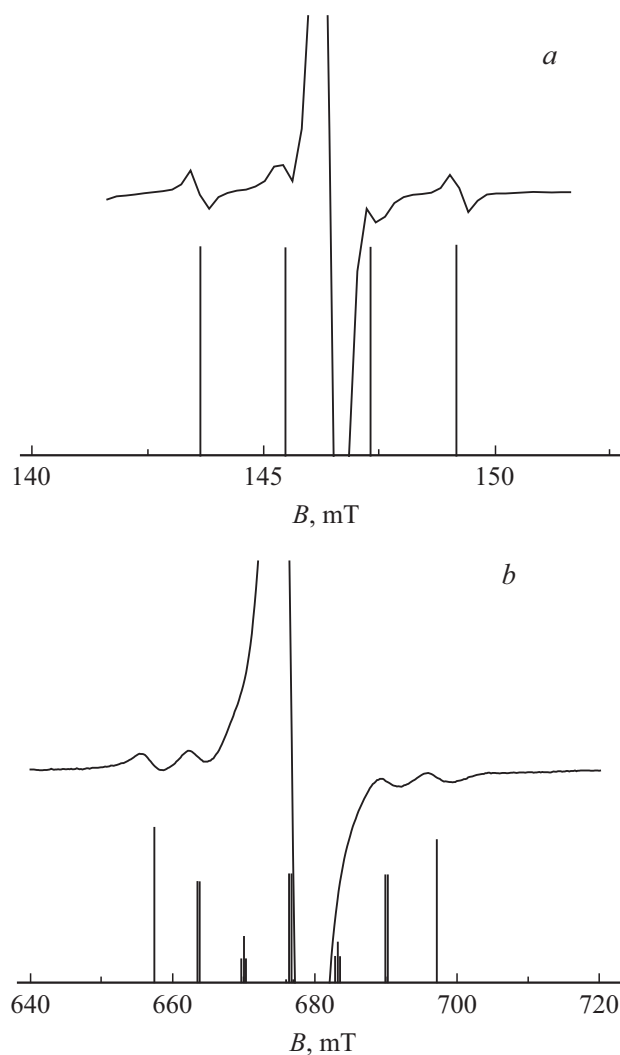


Рис. 7. Наблюдаемая и расчетная сверхтонкая структура переходов центров Cr^{3+} в Y_2SiO_5 при $\phi = 40^\circ$ на рис. 3. a — переход $1 \leftrightarrow 2$, b — переход $3 \leftrightarrow 4$.

5. Парамагнитные центры хрома в Sc₂SiO₅

Измерения частотно-полевой зависимости ЭПР-сигналов в кристалле Sc₂SiO₅:Cr (рис. 8) показали наличие переходов двух центров со спином $S = 3/2$ и расщеплениями в нулевом поле 42 и 68 GHz. Угловая зависимость положений ЭПР-сигналов центров Cr³⁺ (тоже двух) с $S = 3/2$ в этом кристалле, зарегистрированная на частоте 9.63 GHz при комнатной температуре, приведена на рис. 9. Ширина линий этих сигналов больше, чем в Y₂SiO₅:Cr. В связи с этим, сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием с ядерным спином изотопа ⁵³Cr, не наблюдается. Однако большая интенсивность указанных переходов позволила выделить их из большого числа слабых не идентифицированных сигналов.

Существование двух парамагнитных центров Cr³⁺ (A и D) с близкими РНП и ЭПР-спектрами со сравнимыми интенсивностями логично объяснить локализацией примесных ионов в двух скандиевых позициях (M1 и M2, см. разд. 3), как и предполагалось авторами [12]. Каждый из A-, D-центров представлен в ЭПР двумя (A I, A II и D I, D II) магнитно-неэквивалентными спектрами.

Путем перебора кривых на рис. 9 нам удалось сопоставить наблюдаемые сигналы с переходами четырех магнитно-неэквивалентных центров и определить для каждого параметры спинового гамильтониана. При этом предполагалось, что вращение магнитного поля происходит в плоскости zy, а в процедуре оптимизации параметров учитывались величины РНП.

$$\begin{aligned}
 (A\ I) \quad & b_{20} = -7.71, \quad b_{21} = 30.21, \quad b_{22} = 11.65, \\
 & c_{21} = 14.19, \quad c_{22} = -27.02 \text{ GHz}, \\
 & \text{РНП} = 42 \text{ GHz}, \quad F(104) = 81 \text{ MHz}, \quad (10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (A\ II) \quad & b_{20} = -2.31, \quad b_{21} = 12.83, \quad b_{22} = 33.78, \\
 & c_{21} = 4.32, \quad c_{22} = -10.73 \text{ GHz}, \\
 & \text{РНП} = 42 \text{ GHz}, \quad F(96) = 140 \text{ MHz}, \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (D\ I) \quad & b_{20} = -9.75, \quad b_{21} = 29.48, \quad b_{22} = 33.50, \\
 & c_{21} = 13.72, \quad c_{22} = -42.36 \text{ GHz}, \\
 & \text{РНП} = 68 \text{ GHz}, \quad F(105) = 99 \text{ MHz}, \quad (12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (D\ II) \quad & b_{20} = -3.35, \quad b_{21} = 55.61, \quad b_{22} = -0.01, \\
 & c_{21} = -25.94, \quad c_{22} = -49.93 \text{ GHz}, \\
 & \text{РНП} = 68 \text{ GHz}, \quad F(102) = 75 \text{ MHz}. \quad (13)
 \end{aligned}$$

Когда с помощью полученных параметров (10–13) были построены расчетные угловые зависимости, оказалось, что набор (13) кроме переходов 1 ↔ 2 и 3 ↔ 4 предсказывает существование в высоких полях и в малом диапазоне углов перехода 2 ↔ 3. Измерения в этом диапазоне позволили обнаружить указанный переход (см. рис. 9).

Как и в разд. 4 выражения, аналогичные (8), минимизировались путем вращения системы координат. Полученные наборы параметров для A- и D-центров путем поворота системы координат вокруг $Z \parallel \mathbf{b}$ на углы $\approx 22^\circ$ и $\approx 65^\circ$, соответственно, приведены к виду с $c_{22} = 0$. В результате для двух центров Cr³⁺ в Sc₂SiO₅ в системе координат $Z \parallel \mathbf{b}$ получены следующие параметры спинового гамильтониана:

$$\begin{aligned}
 (A) \quad & b_{20} = -14.1, \quad b_{21} = \pm 17.8, \quad b_{22} = -22.1, \\
 & c_{21} = \pm 24.2, \quad c_{22} = 0 \text{ GHz}, \quad \text{РНП} = 42 \text{ GHz}, \quad (14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (D) \quad & b_{20} = -22.9, \quad b_{21} = \pm 41.8, \quad b_{22} = 38.2, \\
 & c_{21} = \mp 0.5, \quad c_{22} = 0 \text{ GHz}, \quad \text{РНП} = 68 \text{ GHz}. \quad (15)
 \end{aligned}$$

Нормаль к плоскости, в которой были измерены зависимости, приведенные на рис. 9, отстоит от \mathbf{b} на $\approx 68^\circ$.

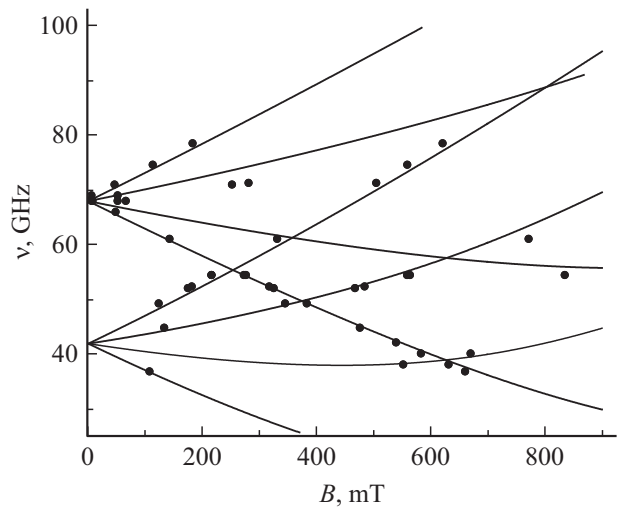


Рис. 8. Частотно-полевая зависимость ЭПР сигналов двух центров Cr³⁺ в силикате скандия при B примерно \parallel оси c . Расчет с параметрами (15) при $\theta = 90^\circ$.

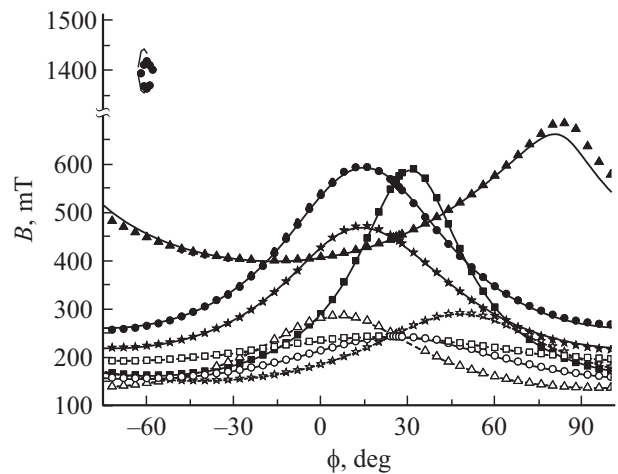


Рис. 9. Ориентационное поведение положений переходов центров Cr³⁺ в ScSiO₅ в плоскости с нормалью, отстоящей от b на $\approx 68^\circ$. A I — эксперимент-треугольники, расчет — штриховые кривые, A II — звезды, штрих-пунктирные, D I — квадраты, пунктирные, D II — круглые, сплошные.

Знание феноменологических параметров спинового гамильтониана ввиду отсутствия у исследуемых парамагнитных центров симметрично выделенных направлений не позволяет соотнести центры A , D с их возможными местами локализации ($Sc1$, $Sc2$). Для решения этого вопроса необходим микроскопический анализ взаимодействий примесного иона с окружающей кристаллической решеткой.

6. Заключение

В результате экспериментального исследования ориентационного поведения положений переходов центров хрома в $Y_2SiO_5:Cr$ при вращении магнитного поля в трех произвольных плоскостях и прямого измерения начальных расщеплений установлено, что наблюдаемые центры являются трехзарядными ионами хрома. Построение спинового гамильтониана и расчет угловых зависимостей спектра в различных плоскостях позволили показать, что парамагнитные центры, исследуемые авторами [10] и нами, идентичны. Необычное поведение сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием с ядрами ^{53}Cr , объясняется большими недиагональными параметрами b_{2m} и, как следствие, сильной зависимостью от ориентации магнитного поля величины дифференциального g -фактора.

Обнаружение и исследование двух неэквивалентных триклинных центров Cr^{3+} в Sc_2SiO_5 позволяет сделать вывод о замещении ионами Cr^{3+} двух различных позиций скандия. Наблюдение в $Y_2SiO_5:Cr$ только одного центра Cr^{3+} можно объяснить малой вероятностью замещения ионом хрома позиций иттрия с координационным числом 7 и, следовательно, малой интенсивностью спектра.

Измерения проведены на ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета и высокочастотном перестраиваемом ЭПР-спектрометре Казанского физико-технического института.

Список литературы

- [1] O. Guillot-Noël, Ph. Goldner, Y. Le Du, E. Baldit, P. Monnier, K. Bencheikh. Phys. Rev. B **74**, 214409 (2006).
- [2] G. Wolfowicz, H. Maier-Flaig, R. Marino, A. Ferrier, H. Vezin, J.J.L. Morton, Ph. Goldner. Phys. Rev. Lett. **114**, 170503 (2015).
- [3] S. Welinski, A. Ferrier, M. Afzelius, Ph. Goldner. Phys. Rev. B **94**, 155116 (2016).
- [4] Sukhanov, V.F. Tarasov, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, R.F. Likerov, A.V. Shestakov, Yu.D. Zavartsev, A.I. Zagumennyi, S.A. Kutovoi. Appl. Magn. Reson. **48**, 589 (2017).
- [5] R. Eremina, T. Gavrilova, I. Yatsyk, I. Fazlizhanov, R. Likerov, V. Shustov, Yu. Zavartsev, A. Zagumennyi, S. Kutovoi. J. Magn. Magn. Mater. **440**, 13 (2017).
- [6] M. Buryi, V. Laguta, J. Rosa, M. Nikl. Rad. Measurements. **90**, 23 (2016).
- [7] V. Laguta, Yu. Zorenko, M. Buryi, V. Gorbenko, T. Zorenko, J.A. Mares, M. Nikl. Opt. Mater. **72**, 833 (2017).
- [8] L. Pícol, O. Guillot-Noël, A. Kahn-Harari, B. Viana, D. Pelenc, D. Gourier. J. Phys. Chem. Solids **67**, 643 (2006).
- [9] C. Deka, B.H.T. Chai, Y. Shimony, X.X. Zhang, E. Munin, M. Bass. Appl. Phys. Lett. **61**, 2141 (1992).
- [10] R.R. Rakhimov, H.D. Horton, D.E. Jones, G.B. Loutts, H.R. Ries. Chem. Phys. Lett. **319**, 639 (2000).
- [11] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [12] A.G. Avanesov, V.A. Lebedev, V.V. Zhorin, A.G. Okhrimchuk, A.V. Shestakov. J. Lumin. **72-74**, 155 (1997).
- [13] А.Г. Аванесов, В.Г. Дворникова, В.В. Жорин, А.Ф. Канеева, В.А. Лебедев, В.Ф. Писаренко, А.В. Шестаков. Изв. РАН. Сер. физ. **59**, 10 (1995).
- [14] S. Stoll, A. Schweiger. J. Magn. Reson. **178**, 1, 42 (2006).
- [15] J.M. Baker, F.I.B. Williams. Proc. Phys. Soc. **78**, 1340 (1961).
- [16] М.Л. Фалин, М.М. Зарипов, А.М. Леушин. И.Р. Ибрагимов. ФТТ **29**, 2814 (1987).
- [17] Б.А. Максимов, В.В. Илюхин, Ю.А. Харитонов, Н.В. Белов. Кристаллография **15**, 926 (1970).
- [18] U.C. Rodewald, L. Zheng, B. Heying, X. Xu, L. Su, J. Xu, R. Pöttgen. Z. Naturforschung B **67**, 113 (2012).
- [19] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР-активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). С. 30.

Редактор К.В. Емцев