

04,08

Идентификация парамагнитных центров гадолиния и железа в ортосиликатах скандия и иттрия

© В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, К.А. Субботин^{2,3}, А.В. Фокин¹, М.Ю. Артёмов¹,
А.И. Титов^{2,3}, С.К. Павлов^{2,3}

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 27 марта 2023 г.

В окончательной редакции 27 марта 2023 г.

Принята к публикации 28 марта 2023 г.

Методом парамагнитного резонанса проведено исследование специально выращенных кристаллов $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Gd}$ и $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Fe}$. Установлено, что ионы Fe^{3+} замещают Sc^{3+} в обеих кристаллографических позициях, тогда как ионы Gd^{3+} демонстрируют один центр, локализованный в более просторной позиции с координационным числом 7. Измерение ориентационного поведения положений переходов центров Fe^{3+} и Gd^{3+} в двух ортогональных плоскостях позволило определить параметры их триклинных спиновых гамильтонианов. Ориентация главных осей Z тензоров тонкой структуры второго ранга используется для определения локализации примесных ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} и Gd^{3+} в силикатах скандия и иттрия.

Ключевые слова: силикаты скандия и иттрия, примесные ионы, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55494.45

1. Введение

При разработке материалов для квантовой электроники, квантовой кибернетики, сцинтилляторов и других применений особое значение имеет возможность определять концентрации и зарядовые состояния неконтролируемых примесей. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее информативных методов детектирования переходных и редкоземельных примесных элементов в кристаллах на электронном уровне [1]. Это, в частности, касается ионов двух- и трехвалентного железа, которые являются важнейшей случайной примесью во многих кристаллах, ухудшающей их характеристики. Для реализации такой диагностики необходима достоверная информация о спектрах ЭПР примесных центров в кристаллах актуальных для вышеуказанных применений.

Кристаллы изоструктурных ортосиликатов иттрия и скандия являются именно такими материалами. Y_2SiO_5 , легированный ионами хрома, исследуется в качестве активной среды твердотельных лазеров, генерирующих излучение в ближней инфракрасной области [2], а также в качестве пассивного лазерного затвора [3]. Монокристаллы Sc_2SiO_5 , с примесью редкоземельных элементов (Tm^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+}) привлекают внимание ввиду их возможного применения в твердотельных лазерах [4,5]. Примесные ионы редкоземельных элементов с ядерным спином, в частности в силикате иттрия [6], исследуются

как возможная основа для реализации квантовой памяти в оптическом диапазоне.

Исследование кристаллов $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ методом ЭПР было проведено авторами [7], которые пришли к выводу, что наблюдаемый ими спектр обусловлен ионами Cr^{4+} с электронным спином $S = 1$, локализованными в тетраэдрической позиции кремния. В работе [8] были исследованы спектры ЭПР ортосиликатов скандия и иттрия, легированных хромом. В Sc_2SiO_5 были обнаружены и изучены два различных триклинных центра Cr^{3+} со спином $S = 3/2$, локализованных в неэквивалентных (6- и 7-координированных) позициях скандия. В кристалле Y_2SiO_5 был детектирован только один центр, имеющий спектр идентичный спектру, наблюдаемому в [7]. При этом в работах [8,9] было убедительно показано, что этот центр обусловлен ионом Cr^{3+} в одной из двух неэквивалентных позиций иттрия, а не ионом Cr^{4+} в позиции кремния, как считали авторы [7]. Сигналы второго центра Cr^{3+} в Y_2SiO_5 на два порядка меньшей интенсивности, чем сигналы первого, были зарегистрированы в специально выращенном кристалле с нечетным изотопом ^{53}Cr авторами [10]. Этот центр обусловлен локализацией Cr^{3+} в другой иттриевой позиции кристалла. В обоих кристаллах, исследованных в работах [8,10], наблюдалось большое количество слабых, не идентифицированных на том этапе сигналов.

Известно, что помимо железа в коммерчески доступных иттрий и скандий содержащих реактивах, а, сле-

довательно, и в выращиваемых из них монокристаллах нередко присутствуют в следовых количествах редкоземельные ионы (ввиду сходства их химических свойств), замещая эти псевдоредкоземельные ионы в структуре кристаллов, но их ЭПР спектры, за исключением Gd^{3+} и Eu^{2+} , не наблюдаются при комнатной температуре. Действительно, авторы работы [11], скрупулезно исследовав вышеупомянутые слабые (не принадлежащие ионам хрома) ЭПР сигналы кристаллов $Y_2SiO_5:53Cr$, изучавшихся в [10] показали, что все эти сигналы обусловлены двумя ионами Gd^{3+} , локализованными в двух физически неэквивалентных позициях иттрия (таких же, в которых локализуются и центры Cr^{3+}).

Центры Cr^{3+} в ортосиликате скандия с примесью хрома исследовались в работах [8,12,13]. И во всех этих работах помимо интенсивных переходов Cr^{3+} детектировались более слабые неизвестные сигналы. В результате тщательного анализа ориентационного поведения указанных сигналов было показано, что часть из них соответствует переходам центра Gd^{3+} в структурной локализации ионов Sc^{3+} одного вида (см. рис. 1 в [13]). Отсутствие видимых сигналов центра гадолиния в другой скандиевой позиции могло быть обусловлено его меньшей интенсивностью на фоне большого числа неидентифицированных сигналов, среди которых, в частности, возможны переходы неконтролируемой примеси трехзарядного железа. Кроме того, второй центр Gd^{3+} мог быть замаскирован интенсивными сигналами Cr^{3+} .

Для надежной идентификации неконтролируемых примесей в этом кристалле в рамках настоящей работы были выращены кристаллы Sc_2SiO_5 , легированные только гадолинием (электронная конфигурация $Gd^{3+}-4f^7$, основное состояние $^8S_{7/2}$) и только железом ($3d^5$, $^6S_{5/2}$ — для ионов Fe^{3+}). Проведены ЭПР-исследования природы парамагнитных центров, реализующихся в указанных кристаллах.

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы $Sc_2SiO_5:Gd$ и $Sc_2SiO_5:Fe$ выращивались методом Чохральского на установке „Кристалл-2“ (СССР). Шихты для выращивания кристаллов готовились из реактивов Sc_2O_3 марки СкО-3, ОСТ 48-4-417-87, Gd_2O_3 марки ГдО-г, ОСТ 48-200-81 (оба реактива — п/я М-5649, СССР) SiO_2 W30 (Wacker Chemie AG, Австрия) и Fe_2O_3 ОСЧ 2-4 ТУ 6-09-1418-78 (Реахим, СССР). Все реактивы имели квалификацию чистоты не ниже 4N. Реактивы предварительно сушились, навешивались в необходимых количествах на электронных аналитических весах Adventurer AX523 (ОНАУС, США), затем навески тщательно перемешивались с помощью мешалки Multi RS-60 (BioSan, Латвия). Полученные смеси обжигались на воздухе в муфельной печи ЭКПС-10/1250 СПУ 4107 (Россия) при $700^\circ C$ в течение 5 h. Номинальная (шихтовая) концентрация Gd_2O_3

в кристалле $Sc_2SiO_5:Gd$ составляла 0.005 wt%, номинальная концентрация Fe_2O_3 в кристалле $Sc_2SiO_5:Fe$ составляла 0.1 wt%.

Выращивание проводилось из иридиевого тигля диаметром и высотой 30 mm в атмосфере технического азота (фактическая остаточная концентрация кислорода в ростовой атмосфере не измерялась, но по нашим оценкам она не превышала 1 vol%). Скорость вытягивания на номинальной стадии роста составляла 1 mm/h, скорость вращения — 6 rpm. После завершения роста и отрыва выращенной були от зеркала расплава она охлаждалась со скоростью $8^\circ C/h$ до комнатной температуры. После выращивания проводился дополнительный отжиг кристаллов на воздухе в муфельной печи при температуре $1000^\circ C$ в течение трех недель. Скорость нагрева/охлаждения составляла $10^\circ C/h$. Выращенные кристаллы были прозрачны и бесцветны. Ростовой полосчатости, трещин и иных трехмерных дефектов в кристаллах не было.

Структура кристаллов Sc_2SiO_5 принадлежит к моноклинной сингонии, пространственная группа C_2/c (C_{2h}^6). В ячейке $I2/c$ постоянные решетки: $a = 0.997$ nm, $b = 0.643$ nm, $c = 1.206$ nm, $\beta = 103.94^\circ$ [14]. Все атомы в структуре имеют локальную симметрию кристаллического поля 1 (C_1): кремний находится в искаженном кислородном тетраэдре, ионы Sc^{3+} занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 ($M1$) и 7 ($M2$). Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки (центр инверсии и ось $C_2 \parallel b$) до четырех. В связи с этим при локализации парамагнитного иона в любой из трех позиций ($M1$, $M2$, Si) в ЭПР будет наблюдаться два магнитно неэквивалентных спектра. При этом если вектор индукции магнитного поля \mathbf{B} лежит в кристаллографической плоскости \mathbf{ac} или параллелен кристаллографической оси \mathbf{b} , тогда эти два спектра становятся эквивалентными.

Ориентация кристаллов относительно осей оптической индикатрисы (одна из которых совпадает с кристаллографической осью \mathbf{b} , а две остальных лежат в кристаллографической плоскости \mathbf{ac} , будучи повернутыми относительно осей \mathbf{a} и \mathbf{c} , на определенный угол, зависящий от длины волны) проводилась кристаллооптическими методами на поляризационном оптическом микроскопе „Биомед-5“ (КНР). Погрешность ориентации не превышала 1° . После ориентации для ЭПР-измерений образцы вырезались в виде кубиков со стороной, равной 6 mm. Грани кубиков были параллельны осям оптической индикатрисы.

Измерения ориентационного поведения спектров ЭПР при комнатной температуре проводились на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker в полях до 1.5 T. Образцы в резонаторе спектрометра крепились к держателю, закрепленному на штанге штатного автоматического гониометра и способному вращаться вокруг оси перпендикулярной штанге.

Таблица 1. Параметры СГ центра Gd^{3+} в Sc_2SiO_5 при комнатной температуре в системе координат $z \parallel \mathbf{b}$ и в главных осях тензора тонкой структуры второго ранга. b_{nm} , c_{nm} и среднее квадратичное отклонение $F(N)$ — в МГц; N — число положений переходов, использованных в процедуре оптимизации. Двойные знаки параметров b_{nm} и c_{nm} с нечетными проекциями соответствуют магнитно неэквивалентным спектрам одного центра (см. разд. 2). Абсолютные знаки параметров не определялись.

Параметры	$z \parallel \mathbf{b}$ (наст. работа)	В главных осях (наст. работа)	$z \parallel \mathbf{b}$ [13]	В главных осях [13]
g	1.990	1.990	1.990	1.990
b_{20}	2880	3510	2860	3480
b_{21}	± 5500	0	± 5430	0
b_{22}	2900	2470	2880	2470
c_{21}	± 2980	0	± 3200	0
c_{22}	100	0	160	0
b_{40}	10	10	6	0
b_{41}	± 80	5	∓ 60	40
b_{42}	40	-20	45	15
b_{43}	∓ 50	100	± 10	110
b_{44}	-15	15	15	40
c_{41}	∓ 50	90	± 40	40
c_{42}	-20	10	-10	-30
c_{43}	± 5	90	∓ 100	-370
c_{44}	-60	-50	85	60
$F(N)$	47(588)		60(438)	

3. Центры Gd^{3+} в ортосиликате скандия

Измерение ЭПР-спектров образцов Sc_2SiO_5 , легированных гадолинием, при вращении магнитного поля в двух ортогональных плоскостях показало наличие только одного центра Gd^{3+} , представленного двумя магнитно неэквивалентными спектрами. На рис. 1 хорошо видно, что практически все сигналы в ортосиликате скандия принадлежат единственному центру Gd^{3+} (см. введение), наблюдавшемуся в работе [13].

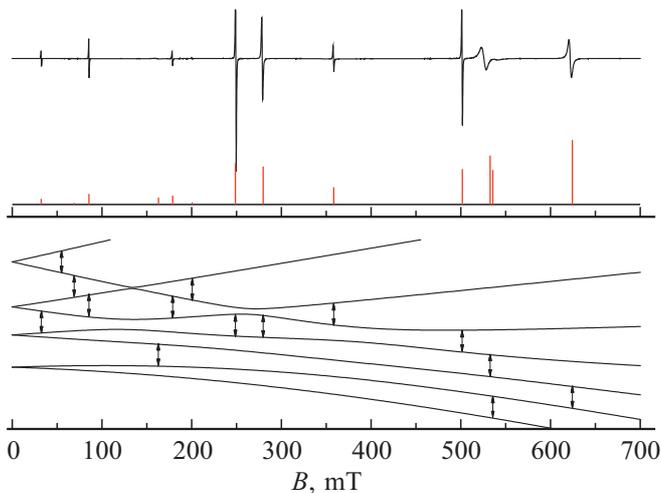


Рис. 1. Экспериментальный ЭПР-спектр, уровни энергии, а также расчетные положения и интегральные интенсивности переходов центра Gd^{3+} в Sc_2SiO_5 при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ на частоте 9836 МГц.

Для описания спектра использовалась лабораторная система координат, введенная в [13]: $z \parallel \mathbf{b}$, ось x отстоит от кристаллографической оси c на 6° . Спиновый гамильтониан (СГ) для электронного спина $S = 7/2$ имеет вид [15]:

$$\begin{aligned}
 H_{sp} = & \beta(\mathbf{B}g\mathbf{S}) + \frac{1}{3} \sum_m (b_{2m}O_{2m} + c_{2m}\Omega_{2m}) \\
 & + \frac{1}{60} \sum_m (b_{4m}O_{4m} + c_{4m}\Omega_{4m}) \\
 & + \frac{1}{1260} \sum_m (b_{6m}O_{6m} + c_{6m}\Omega_{6m}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, O_{nm} , Ω_{nm} — спиновые операторы Стивенса, b_{nm} , c_{nm} — параметры тонкой структуры.

Ориентационное поведение (азимутальное — в плоскости \mathbf{ac} и полярное — в ортогональной плоскости, содержащей ось z) положений ЭПР сигналов Gd^{3+} приведено на рис. 2–3. Двойные экспериментальные точки на азимутальной зависимости (рис. 2) обусловлены расщеплением сигналов за счет выхода магнитного поля из плоскости \mathbf{ac} , не превышающего, по нашим оценкам, одного градуса, в процедуре оптимизации параметров СГ в этом случае использовались средние значения.

Перед оптимизацией параметров СГ проводилась идентификация номеров уровней переходов наблюдаемых зависимостей, особенности процедуры которой описаны в работе [11]. Минимизацией среднее квадратичного отклонения расчетных (путем диагонализации комплексной матрицы восьмого порядка) от измеренных

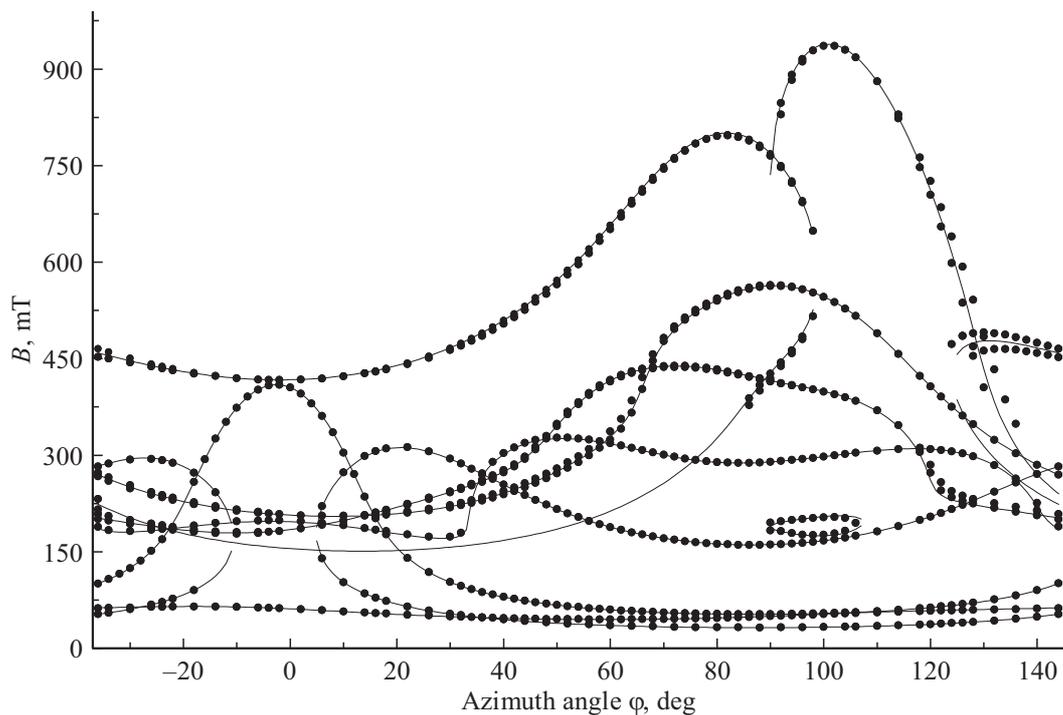


Рис. 2. Азимутальная угловая зависимость положений переходов центра Gd^{3+} в Sc_2SiO_5 на частоте 9827 MHz. Кривые — результат расчета зависимостей с параметрами табл. 1.

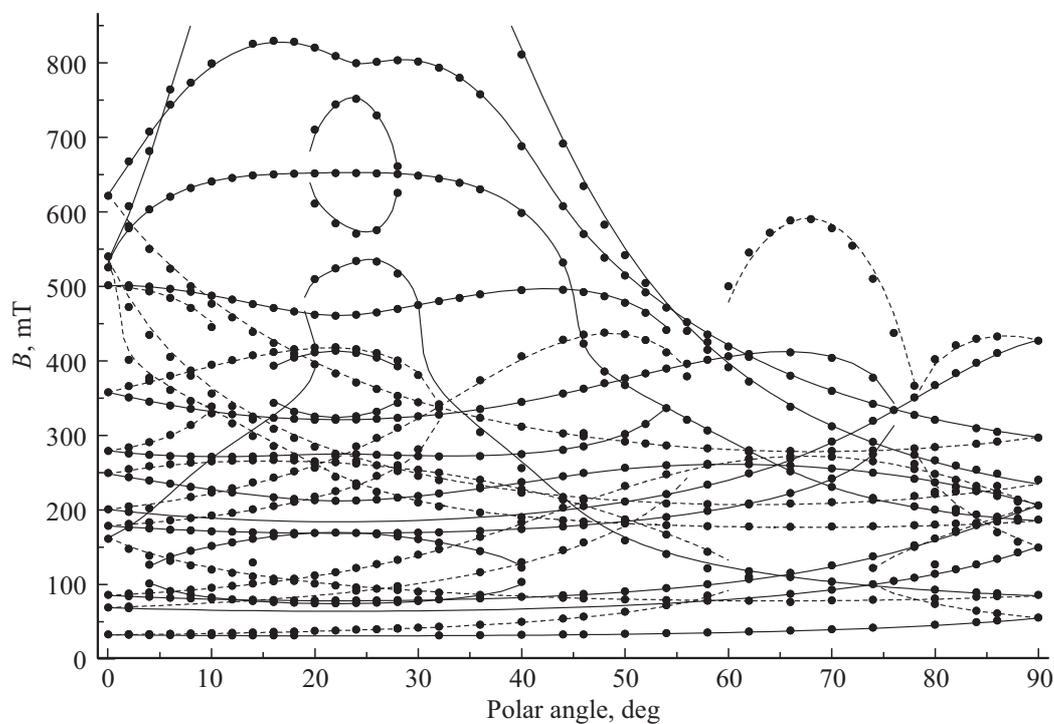


Рис. 3. Полярная угловая зависимость положений ЭПР-переходов центра Gd^{3+} в Sc_2SiO_5 на частоте 9835 MHz при $\varphi = 14^\circ$ (рис. 2). Кривые — результат расчета зависимостей с параметрами табл. 1. Сплошные и штриховые кривые соответствуют двум ионам гадолиния в связанных операции C_2 магнитно неэквивалентных позициях.

резонансных частот переходов получены параметры СГ, приведенные в табл. 1. Учет параметров шестого ранга практически не улучшал описания спектра. В этой же таблице приводятся параметры СГ центра Gd^{3+} в локальной системе координат XYZ тензора тонкой структуры второго ранга, становящегося диагональным с $|b_{20}| > |b_{22}|$. Матрица направляющих косинусов, связывающая две системы координат, имеет следующий вид:

	X	Y	Z
x	-0.9300	0.0923	0.3558
y	-0.0460	-0.9896	0.1364
z	0.3647	0.1105	0.9246

Полученные в настоящей работе параметры второго ранга неплохо согласуются с результатами [13], тогда как заметное отличие двух наборов параметров четвертого ранга (вплоть до знаков, табл. 1) говорит о большой погрешности, не позволяющей анализировать их систему главных осей.

Таким образом, в Sc_2SiO_5 , легированном гадолинием, наблюдается лишь один центр Gd^{3+} , что согласуется с результатами [13]. Если второй центр и существует, то концентрация его на несколько порядков меньше первого. Скорее всего, описанный центр обусловлен ионом Gd^{3+} (ионный радиус $R_i = 0.938 \text{ \AA}$ [16]), локализованным в более просторной позиции скандия M2 с семикратным кислородным окружением и $R_i > 0.745 \text{ \AA}$ [16]. Главная ось центра Z, согласно матрице направляющих косинусов, отстоит от **b** на угол $\sim 22^\circ$ ($\arccos 0.9246$), тогда как в Y_2SiO_5 по данным [11] наблюдаются два центра Gd^{3+} (Gd 1 и Gd 2), оси которых в локальных системах координат, повернуты относительно кристаллографической оси **b** на $\sim 66^\circ$ (Gd 1) и $\sim 19^\circ$ (Gd 2).

Учитывая близость отклонения главной оси центра Gd 2 в силикате иттрия к аналогичной величине для единственного центра гадолиния, обнаруженного в силикате скандия, логично предположить, что именно Gd 2 локализован в позиции иттрия ($R_i = 0.96 \text{ \AA}$ [16]) с координационным числом 7. Следует заметить, что концентрация центров Gd 2 в Y_2SiO_5 , следующая из интегральных интенсивностей сигналов, примерно в три раза больше, чем Gd 1.

Иная ситуация в обсуждаемых силикатах складывается для нечетного изотопа редкоземельного иона $^{143}Nd^{3+}$ ($R_i = 0.983 \text{ \AA}$ [16]). Как в Y_2SiO_5 ($g_z = 4.1038$) [17,18], так и в Sc_2SiO_5 ($g_z = 3.48$) [19] наблюдается только по одному центру $^{143}Nd^{3+}$. В работе [20] в результате анализа огибающей модуляции в методе трехимпульсного электронного спинового эха на образцах с изотопом ^{28}Si было установлено, что центр $^{143}Nd^{3+}$ в Y_2SiO_5 обусловлен ионом неодима в позиции иттрия с семикратным кислородным окружением. Логично предполагать, что эту же позицию Y^{3+} в силикате иттрия будет занимать

центр Gd 2 с более интенсивным ЭПР-спектром, имеющий в семикратном окружении ионный радиус 1.0 \AA [16].

Важно отметить, что в более ранней работе [21] в ЭПР-спектре кристалла Y_2SiO_5 , легированного неодимом, наблюдалось два центра с $g_{\max} = 3.825$ и $g_{\max} = 4.171$, отнесенных авторами к ионам Nd^{3+} , локализованным в двух физически неэквивалентных позициях иттрия. Аналогичные пары спектров были обнаружены в кристаллах силиката иттрия с примесью редкоземельных ионов Ce^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} [21]. Скорее всего различие в количестве парамагнитных редкоземельных центров, детектируемых в Y_2SiO_5 , обусловлено отличием в методах и режимах выращивания кристаллов.

4. Центры Fe^{3+} в ортосиликате скандия

ЭПР-спектр Sc_2SiO_5 , легированного железом, демонстрирует при комнатной температуре переходы двух центров Fe^{3+} (Fe 1 и Fe 2), локализованных естественно в двух разных позициях скандия. Также были обнаружены сигналы одного центра Gd^{3+} , аналогичные описанным в разделе 3 и множество слабых сигналов, идентифицированных нами как принадлежащие случайной примеси марганца с ядерным спином 5/2 (Mn^{2+} , $S = 5/2$ или/и Mn^{4+} , $S = 3/2$). Большое количество сигналов ионов марганца может быть связано с вхождением их как в позиции скандия обоих видов, так и в позиции кремния. Например, в работе [22] ионы марганца в кристалле граната $Y_3Al_5O_{12}$ были обнаружены во всех трех видах катионных позиций данного кристалла.

Присутствуют в ЭПР-спектре исследуемого кристалла $Sc_2SiO_5 : Fe$ и не идентифицированные сигналы. На рис. 4 показан спектр данного кристалла в магнитном поле, вектор **B** которого слегка вышел из плоскости **ac**.

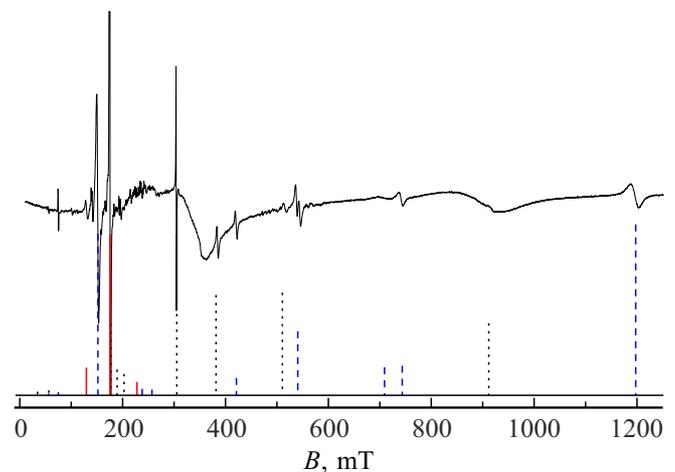


Рис. 4. ЭПР-спектр кристалла $Sc_2SiO_5 : Fe$ на частоте 9822 МГц в ориентации магнитного поля $\theta \approx 90^\circ$, $\varphi = 107^\circ$ лабораторной системы координат. Вертикальные отрезки (красные сплошные для Fe 1, синие штриховые для Fe 2, черные пунктирные для Gd^{3+}) показывают расчетные положения и интегральные интенсивности переходов.

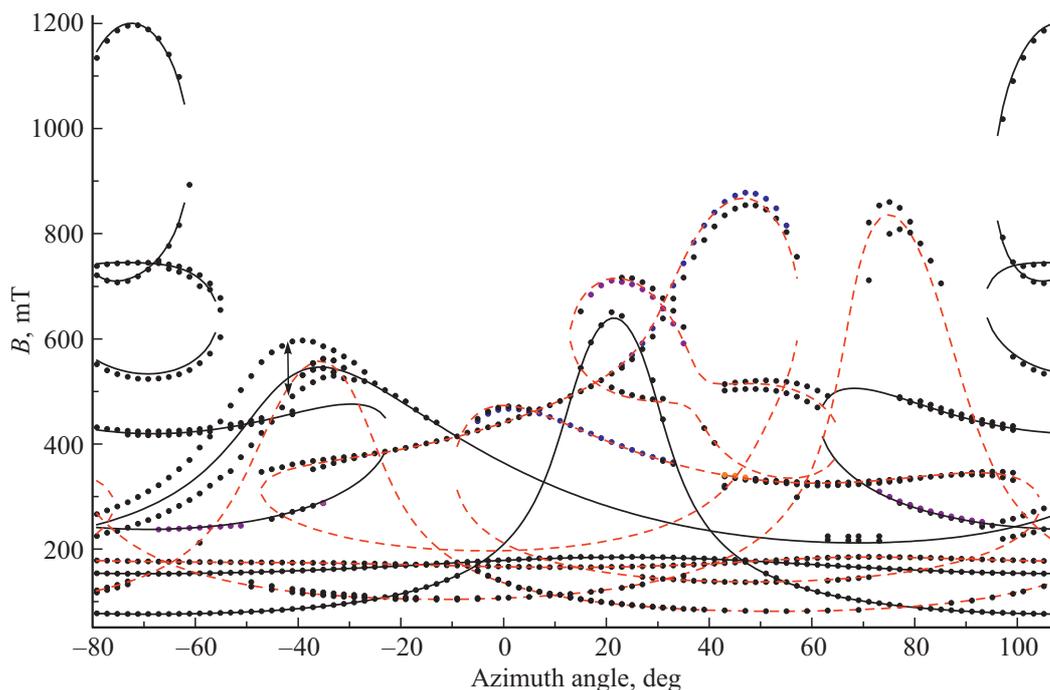


Рис. 5. Азимутальная угловая зависимость положений переходов центров Fe 1 (красные штриховые) и Fe 2 (черные сплошные) в Sc_2SiO_5 на частоте 9827 MHz. Кривые — результат расчета зависимостей с параметрами, приведенными в табл. 2.

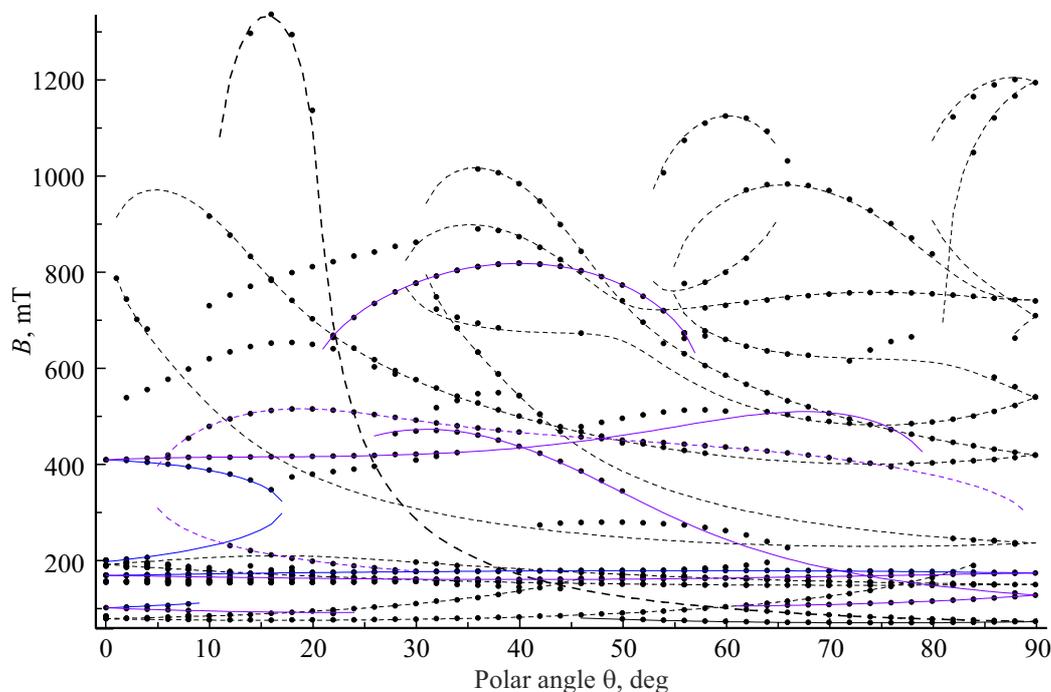


Рис. 6. Полярная угловая зависимость положений переходов центров Fe 1 (синие сплошные) и Fe 2 (черные штриховые) в $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Fe}$ на частоте 9827 MHz при $\varphi = 107^\circ$. Кривые — результат расчета зависимостей с параметрами, приведенными в табл. 2. Точки без кривых — сигналы не идентифицированных центров.

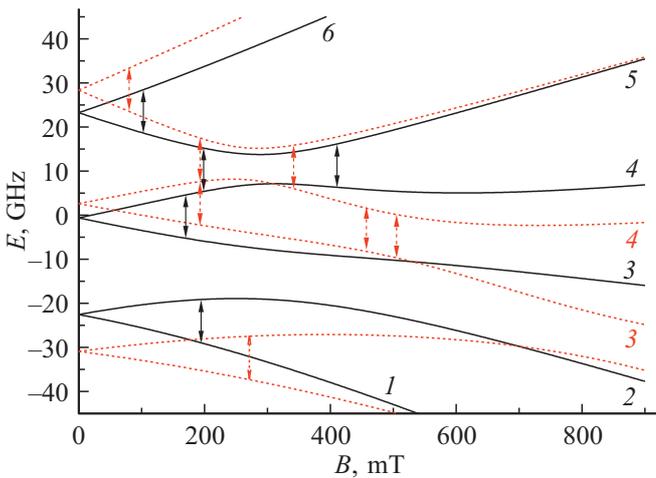


Рис. 7. Уровни энергии и переходы центров Fe 1 (черные сплошные) и Fe 2 (красные штриховые) в Sc_2SiO_5 при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ на частоте 9822 MHz.

Об этом говорит расщепление сигнала центра Fe 2 в поле ~ 540 mT, тогда как остальные переходы магнитно неэквивалентных центров собраны. Широкие линии в районах 350 и 900 mT обусловлены держателем образца и кислородом воздуха, соответственно. Наиболее интенсивные сигналы марганца располагаются вблизи 250 mT.

Ориентационное поведение экспериментальных положений переходов центров Fe 1 и Fe 2 в двух плоскостях приведено на рис. 5–6. Как и в случае с центрами гадолиния (см. раздел 3) многие сигналы на азимутальной зависимости из-за отклонения магнитного поля от плоскости \mathbf{ac} расщеплены (двойные точки на рис. 5). Особенно велико расщепление для перехода $5 \leftrightarrow 6$ центра Fe 2 при $\varphi \sim -45^\circ$, помеченное на рис. 5 стрелкой. Однако расчет полярной угловой зависимости при этом φ показал, что расщепление такого порядка происходит при отклонении магнитного поля от плоскости \mathbf{ac} всего на $\sim 1.5^\circ$. Следует отметить, что расщепление предсказывается заметно несимметричным, в связи с чем использование среднего значения двух резонансных положений в процедуре определения параметров СГ не желательно.

Отсутствие сигналов в полярной зависимости (рис. 6) при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ в полях заметно выше 400 mT, казалось бы, противоречит структуре электронных состояний и предсказываемым переходам на рис. 7. Однако, как видно, два перехода $3 \leftrightarrow 4$ центра Fe 2 предсказываются вблизи минимума расстояния между уровнями энергии этих переходов, то есть между практически параллельными уровнями (рис. 7). Это должно приводить к сильному уширению сигналов, а значит к большой ошибке в определении резонансного положения. Похожая ситуация складывается и с переходами $4 \leftrightarrow 5$ центра Fe 2. Минимальная разность энергий состояний 2 и 3 центра Fe 2 при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ выше 800 mT оказалась больше рабочей частоты спектрометра, но уже

Таблица 2. Параметры СГ двух центров Fe^{3+} в Sc_2SiO_5 в системе координат $\mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$ и в главных осях тензора тонкой структуры второго ранга. Абсолютные знаки параметров не определялись.

Параметры	Fe 1 $\mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$	Fe 1 в главных осях	Fe 2 $\mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$	Fe 2 в главных осях
g	2.000	2.000	2.000	2.000
b_{20}	2240	6650	6170	-8990
b_{21}	± 18530		∓ 1060	
b_{22}	5110	6000	6220	6390
c_{21}	± 4440		± 17680	
c_{22}	-6050		7220	
b_{40}	0	10	-100	-90
b_{41}	± 80	-160	∓ 240	-340
b_{42}	80	-80	350	-240
b_{43}	± 230	-650	∓ 500	300
b_{44}	-250	300	90	-500
c_{41}	± 310	-50	± 10	30
c_{42}	-210	-140	50	-580
c_{43}	± 550	-940	∓ 1090	0
c_{44}	250	150	-940	-600
$F(N)$	29(298)		93(430)	

при $\theta \geq 1^\circ$ становится меньше, в результате чего один из двух переходов детектируется.

Проведенная идентификация переходов экспериментальных зависимостей на рис. 5–6 по методике [11] позволила осуществить оптимизацию параметров спиновых гамильтонианов (выражение 1 без шестого ранга) двух центров Fe^{3+} , не используя азимутальные зависимости с большим расщеплением сигналов магнитно не эквивалентных спектров. Результаты приведены в табл. 2.

Бросается в глаза большая величина среднеквадратичного отклонения $F(N)$ у центра Fe 2. Когда обсуждался рис. 7 обращалось внимание на то, что именно у центра Fe 2 многие переходы происходят между отталкивающимися уровнями энергии, что ведет к большим погрешностям в используемых экспериментальных данных. Кроме того, как хорошо видно на рис. 6, величина $dB_{\text{res}}/d\theta$ для центра Fe 2 много больше, чем для центра Fe 1, что тоже приводит к большей ошибке из-за погрешности в ориентации.

В табл. 2 также приведены величины параметров СГ в локальных системах координат тензоров тонкой структуры второго ранга, в которых тензоры становятся диагональными с $|b_{20}| > |b_{22}|$. Переход из лабораторной системы координат в систему главных осей определяется последовательными поворотами на углы Эйлера (zyz): $\alpha = 349.5$; $\beta = 45.4$; $\gamma = 327.5$ для Fe 1 и $\alpha = 112.2$; $\beta = 285.4$; $\gamma = 166.2$ для Fe 2. Минимальные углы между главными осями Z этих тензоров и осью z лабораторной системы координат имеют следующие значения: $\sim 45^\circ$ для Fe 1 и $\sim 75^\circ$ для Fe 2.

Таблица 3. Углы между главными осями Z тензоров тонкой структуры второго ранга центров Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} и осью $z \parallel \mathbf{b}$ в двух силикатах. (Жирным шрифтом выделены центры с большей интенсивностью. Спектры Fe^{3+} в двух позициях Sc^{3+} , а также Cr^{3+} в Sc_2SiO_5 , имеют практически равную интенсивность.)

Кристалл	Ион	$\lambda_b = \angle_b Zz^\circ$	$\lambda_s = \angle_s Zz^\circ$
Y_2SiO_5	Cr^{3+}	51 [9,10]	30 [10]
	Gd^{3+}	66 [11]	19 [11]
Sc_2SiO_5	Fe^{3+}	75 наст. работа	45 наст. работа
	Cr^{3+}	68 [12,13]	54 [12,13]
	Gd^{3+}	–	22 [13]
Координационное число		6 ($M1$)	7 ($M2$)

В табл. 3 приводятся углы (λ_i) между главными осями Z тензоров тонкой структуры второго ранга центров Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} и осью $z \parallel \mathbf{b}$ в двух силикатах. Как видно, во всех случаях, кроме центров гадолиния в Sc_2SiO_5 , наблюдается два физически не эквивалентных примесных центра с заметно различными значениями λ_i .

В последней колонке собраны центры с меньшим значением λ_s , в предпоследней — с большим λ_b . Большое отличие значений λ_i у центров железа и хрома от λ_i гадолиния не удивительно, поскольку они принадлежат разным электронным конфигурациям. Кроме того, из-за существенной разницы ионных радиусов примесных ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} с одной стороны и матричных ионов Y^{3+} , Sc^{3+} с другой стороны можно ожидать заметной релаксации окружения парамагнитного дефекта.

В разделе 3 центр Gd^{3+} в Sc_2SiO_5 с $\lambda_s = 22^\circ$ отнесен к иону гадолиния в более просторной позиции с семикратным окружением (см. табл. 3). Там же более интенсивный центр Gd^{3+} ($Gd\ 2$) в Y_2SiO_5 с $\lambda_s = 19^\circ$ (с учетом результатов [20], связанных с локализацией примесных ионов ^{143}Nd в силикатах) предполагался расположенным тоже в позиции иттрия с координационным числом 7 (табл. 3). Очень малая концентрация центров $Cr\ 2$ с $\lambda_s = 30^\circ$ в Y_2SiO_5 [10] объяснялась сильным несоответствием ионных радиусов Cr^{3+} (0.615 Å) и Y^{3+} (0.96 Å) в семикратном окружении. Можно предположить, что величина угла λ_i является признаком локализации примесного центра в двух позициях скандия и иттрия. Для проверки этого предположения желательно проведение исследования центров Fe^{3+} в кристаллах силиката иттрия.

5. Заключение

Таким образом, в рамках работы были выращены монокристаллы $Sc_2SiO_5 :Gd$ и $Sc_2SiO_5 :Fe$, проведено исследование данных кристаллов методом ЭПР при 300 К. Впервые на основе идентифицированных по-

левых и ориентационных зависимостей ЭПР-сигналов в кристалле Sc_2SiO_5 определены параметры спиновых гамилтонианов двух центров трехвалентного железа.

Установлено, что ионы трехвалентного железа входят в обе неэквивалентные кристаллографические позиции ионов Sc^{3+} структуры кристалла в сопоставимых количествах. В то же время ионы Gd^{3+} отдают однозначное предпочтение более просторной позиции $M2$ с координационным числом 7. Данный результат вполне объясним с позиций размерного фактора. Анализ ориентации главных осей тензоров тонкой структуры второго ранга позволил сделать предположение о возможности их использования для определения локализации примесных ионов.

Эти результаты позволят в дальнейшем выявлять неразрушающими методами ЭПР случайные микропримеси (на уровне 1 ppm и менее) данных ионов в Sc_2SiO_5 и изоструктурных ему кристаллах, перспективных для применения в качестве лазерных и сцинтилляционных сред, а также в квантовой кибернетике.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации, тема № FEUZ-2023-0017 с использованием оборудования УЦКП „Современные нанотехнологии“ УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Минобрнауки РФ (проект 075-15-2021-677).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.Д. Крамущенко, И.В. Ильин, В.А. Солтамов, П.Г. Баранов, В.П. Калинушкин, М.И. Студеникин, В.П. Данилов, Н.Н. Ильичев, П.В. Шапкин. ФТТ **55**, 2, 234 (2013).
- [2] V.H.T. Chai, Y. Simony, C. Deka, X.X. Zhang, E. Munin, M. Bass. OSA Proc. ASSL **13**, 28 (1992).
- [3] Chih-Kang Chang, Jih-Yuan Chang, Yen-Kuang Kuo. Proc. SPIE **4914**, 498 (2002).
- [4] L. Zheng, J. Xu, L. Su, H. Li, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, P. Solarz. Appl. Phys. Lett. **96**, 121908 (2010).
- [5] X. Yang, E. Song, W. Xie. Infrared Phys. Technol. **85**, 154 (2017).
- [6] A.L. Alexander, J.J. Longdell, M.J. Sellars, J. Opt. Soc. Am. B **2**, 79 (2007).
- [7] R.R. Rakhimov, H.D. Horton, D.E. Jones, G.B. Loutts, H.R. Ries. Chem. Phys. Lett. **319**, 639 (2000).
- [8] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.С. Шакуров, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. ФТТ **60**, 10, 1995 (2018).
- [9] V.F. Tarasov, I.V. Yatsyk, R.F. Likerov, A.V. Shestakov, R.M. Eremina, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi. Opt. Mater. **105**, 109913 (2020).
- [10] V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, K.A. Subbotin, D.A. Lis, M.Yu. Artyomov, V.V. Sanina, E.V. Chernova, A.V. Fokin. Opt. Mater. **117**, 111107 (2021).

- [11] A.V. Fokin, V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, M.Yu. Artyomov, K.A. Subbotin, A.I. Titov. *Opt. Mater.* **132**, 112741 (2022).
- [12] V.F. Tarasov, R.M. Eremina, K.B. Konov, R.F. Likеров, A.V. Shestakov, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi. *Appl. Magn. Res.* **52**, 5 (2021).
- [13] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. *ФГТ* **64**, 8, 967 (2022).
- [14] Maria D. Alba, Pablo Chain, Triana Gonzalez-Carrascosa. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 487 (2009).
- [15] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [16] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- [17] R. Eremina, T. Gavrilova, I. Yatsyk, I. Fazlizhanov, R. Likеров, V. Shustov, Yu. Zavartsev, A. Zagumennyi, S. Kutovoi. *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 13 (2017).
- [18] A.A. Sukhanov, V.F. Tarasov, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, R.F. Likеров, A.V. Shestakov, Yu.D. Zavartsev, A.I. Zagumennyi, S.A. Kutovoi. *Appl. Magn. Res.* **48**, 589 (2017).
- [19] R.M. Eremina, V.F. Tarasov, K.B. Konov, T.P. Gavrilova, A.V. Shestakov, V.A. Shustov, S.A. Kutovoi, Yu.D. Zavartsev. *Appl. Magn. Res.* **49**, 53 (2018).
- [20] A.A. Sukhanov, R.F. Likеров, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, T.P. Gavrilova, V.F. Tarasov, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi. *J. Magn. Res.* **295**, 12 (2018).
- [21] I.N. Kurkin, K.P. Chernov. *Physica B* **101**, 233 (1980).
- [22] J.A. Hodges, J.L. Dorman, H. Makram. *Phys. Status. Solidi* **35**, 53 (1969).

Редактор Т.Н. Василевская