

09,04

Парамагнитные центры Tb³⁺ в иттрий-алюминиевом гранате

© Г.Р. Асатрян¹, Г.С. Шакуров², Н.Г. Романов¹, А.Г. Петросян³¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия³ Институт физических исследований, Национальная академия наук Армении, Аштарак-2, 0203 Армения

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 января 2024 г.

В окончательной редакции 11 января 2024 г.

Принята к публикации 15 января 2024 г.

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната с примесью тербия исследованы методом высокочастотного электронного парамагнитного резонанса в широком диапазоне частот (70–200 GHz). Наряду с ионами Tb³⁺, находящимися в позиции иттрия в регулярном окружении, наблюдался целый ряд центров тербия с меньшей концентрацией и измененными значениями начального расщепления уровней некрамерсова квазидублета. Это изменение связано с наличием антисайт-дефектов в окружении тербия. Обнаруженные центры тербия с меньшим, чем для основного Tb³⁺ начальным расщеплением, приписаны ионам тербия, вблизи которых присутствуют антисайт-дефекты Al_Y (ионы алюминия в додекаэдрических позициях иттрия).

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, YAG, редкоземельные элементы, некрамерсовы ионы, антисайт-дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57253.2

1. Введение

Исследование реальной структуры кристаллов иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂ (YAG), активированных ионами редких земель, является важной задачей. Такие кристаллы широко используются в квантовой электронике и оптоэлектронике, в ядерной физике и медицинской диагностике, а также рассматриваются как перспективные системы квантовых вычислений [1–5].

Ион Tb³⁺ обладает большим набором линий флуоресценции, обеспечивающих яркое свечение люминофоров, которые используются в электронно-лучевых трубках и проекционных экранах [6], в желто-зеленой области. Результаты исследований люминесцентных свойств люминофоров YAG:Tb в форме монокристаллов и керамики описаны в многочисленных работах (см., например, [7–9]). При прямом возбуждении верхнего уровня ⁵D₄ ионов Tb³⁺ с использованием синих высокоэффективных полупроводниковых светодиодов InGaN с длиной волны около 460 nm была получена лазерная генерация на желтой и зеленой линиях иона Tb³⁺ в кристаллах фторидов [10,11]. Желтый лазерный свет актуален в медицине для лечения заболеваний кожи и глаз. В оксидных кристаллах на сегодняшний день лазерная генерация ионов Tb³⁺ не получена, что указывает на необходимость дальнейших спектроскопических исследований, а также детального анализа дефектов кристаллической решетки.

YAG:Ce является промышленным сцинтиллятором и люминофором, излучающим на переходе 5d–4f ионов Ce³⁺ в широкой полосе с максимумом при 550 nm.

В гранатах YAG:Ce,Tb [12] и LuAG:Ce,Tb [13] зарегистрирована передача энергии Tb³⁺ → Ce³⁺, однако повышения световыхода не наблюдалось. Среди причин был рассмотрен захват электронов на дефектах кристаллической решетки [13]. YAG:Ce является наиболее распространенным люминофором для белых светодиодов, в которых синее излучение от InGaN поглощается ионами церия и преобразуется в широкое и интенсивное излучение в желтой области. Белый свет достигается смешением желтого света и непоглощенной доли синего света. Для улучшения индекса цветопередачи YAG:Ce используют коактиваторы, в том числе ионы тербия, и за счет передачи энергии Tb³⁺ → Ce³⁺ спектр излучения дополняется красной компонентой (см., например, работу [14], в которой исследован монокристалл YAG:Ce,Tb, выращенный методом Чохральского).

Теоретический расчет энергии образования различных дефектов в кристаллах YAG показал, что дефекты перестановки, или антисайт-дефекты (antisite defects) являются преобладающими среди собственных дефектов [15,16]. В кристаллах YAG они образуются в процессе выращивания из расплава при высокой температуре в результате замещения ионов Al³⁺ ионами Y³⁺ (Y_{Al}), или ионов Y³⁺ в додекаэдрических c-узлах ионами Al³⁺ (Al_Y). Антисайт-дефекты не парамагнитны, и поэтому их невозможно непосредственно исследовать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако они оказывают влияние на окружение парамагнитных центров [17] и могут изменять их спектры. Особый интерес для исследования антисайт-дефектов в кристаллах гранатов представляет изучение ЭПР ионов Tb³⁺,

Таблица 1. g -факторы, значения расщепления уровней в нулевом магнитном поле Δ и константы сверхтонкого взаимодействия A одиночных ионов Tb^{3+} в различных системах, определенные методом ЭПР

Кристалл	g_{\parallel}	Δ		A		Ссылка
		cm^{-1}	GHz	cm^{-1}	GHz	
$Y(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	17.72	0.387	11.60	0.209	6.266	[18,19]
$CaWO_4$	17.777	0.271	8.131	0.2096	6.284	[20]
CaF_2	17.77	0.171	5.134	0.209	6.26	[20]
	17.28	1.056	31.67	0.203	6.10	
SrF_2	17.95	0.480	14.4	0.211	6.33	[21]
	17.85	0.687	20.6	0.210	6.29	
$LiYF_4$	17.7	0.933	27.98	0.209	6.26	[22]
La_2O_2S	17.8	0.18	5.40	0.216	6.47	[23]
$LaND$	17.2	0.270	8.08	0.201	6.03	[24]
$YBa_2Cu_3O_6$	17.9	0.237	7.1	—	—	[25]
KPb_2Cl_5	16.2	1.601	48	0.203	6.10	[26]
Mg_2SiO_4	15.8	6.501	194.9	0.182	5.45	[27]
	15.9	7.869	235.9	0.183	5.50	
$YAlO_3$	17.55	0.143	4.29	0.209	6.28	[28]
YAG	15.65	2.705	81.1	0.183	5.50	Настоящая работа
$LuAG$	15.27	3.659	109.7	0.172	5.16	[29]

для которых расщепление уровней некрамерсова квазидублета в нулевом поле сильно зависит от симметрии их окружения, а, следовательно, от наличия дефектов вблизи этих ионов.

Электронная конфигурация $Tb^{3+} - 4f^8$, основное состояние свободного иона — 7F_6 . В кристаллическом поле его основное состояние расщепляется на шесть дублетов с $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots, \pm 1$ и синглет с $M_J = 0$. Низшим по энергии является дублет $M_J = \pm 6$. В кристаллическом поле аксиальной симметрии примесь возбужденных состояний приводит к уменьшению значения g_{\parallel} относительно $g_{\parallel} = 18$ для чистого состояния $M_J = \pm 6$ и вызывает расщепление уровней дублета основного состояния [18–20]. Кристаллическое поле более низкой симметрии приводит к полному расщеплению уровней мультиплета $4f^8$ на синглетные состояния, причем величина расщепления между низшими по энергии уровнями может достигать десятков и даже сотен гигагерц. В решетке граната локальная симметрия додекаэдрической позиции, в которую входит примесный ион тербия, — ромбическая (D_2), и основным состоянием ионов Tb^{3+} является квазидублет с небольшим (около $3 cm^{-1}$) расщеплением уровней в нулевом магнитном поле.

Спектры ЭПР Tb^{3+} могут быть описаны с использованием эффективного спина $S = 1/2$, анизотропного

g -фактора ($g_{\perp} \sim 0$) и расщепления уровней в нулевом магнитном поле Δ [18]. Тербий имеет один стабильный изотоп ^{159}Tb с природным содержанием 100% и ядерным спином $I = 3/2$, поэтому в его спектрах ЭПР каждый электронный переход расщепляется на четыре линии сверхтонкой структуры (СТС). Это позволяет однозначно идентифицировать центры тербия.

Исследования ЭПР ионов Tb^{3+} немногочисленны, хотя первые работы появились в 1950-х гг. Это связано с тем, что для регистрации их спектров необходимо, чтобы энергия микроволнового фотона на рабочей частоте спектрометра ЭПР превосходила начальное расщепление уровней Δ . Определенные методом ЭПР параметры центров Tb^{3+} в различных кристаллах суммированы в табл. 1.

Для удобства сравнения результатов разных работ значения Δ и A приведены и в единицах cm^{-1} , и в GHz. В работах [26–29] для исследования Tb^{3+} применялся широкополосный ЭПР-спектрометр, работающий в диапазоне 37–850 GHz.

В кристаллах YAG ЭПР Tb^{3+} -центров исследовался на частотах 94 и 130 GHz [30]. Кроме основных центров — ионов Tb^{3+} , находящихся в регулярном окружении в додекаэдрической позиции с локальной симметрией D_2 , наблюдалось три центра тербия со

значениями Δ бóльшими, чем для основного тербия. Присутствие таких центров было объяснено наличием антисайт-дефектов Y_{Al} (ионы иттрия в октаэдрических позициях алюминия) вблизи ионов Tb³⁺, замещающего Y³⁺ [30,31]. В кристаллах лютетий-алюминиевого граната (LuAG), наряду с ионами Tb³⁺ в додекаэдрической позиции, также наблюдались слабые спутные сигналы, происхождение которых связано с образованием антисайт-дефектов Lu_{Al} в окружении Tb³⁺ [29].

Настоящая работа посвящена исследованиям семейства парамагнитных центров тербия в кристаллах YAG методом ЭПР в широком диапазоне частот (от 70 до 200 GHz), которые позволили обнаружить новые центры тербия, связанные с присутствием в окружении Tb³⁺ как антисайт-дефектов Y_{Al}, так и антисайт-дефектов Al_Y.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы Y₃Al₅O₁₂:Ce,Tb выращивались при температуре около 1940°C методом вертикальной направленной кристаллизации, разработанным Х.С. Багдасаровым в 1960-х гг. [32] (модифицированный метод Бриджмена) в ИФИ НАН РА (г. Аштарак, Республика Армения). Кристаллы были выращены в молибденовых контейнерах в нейтрально-восстановительной атмосфере (Ar/H₂) с использованием высокочистых (99.99%) оксидов и вдоль оптимальной для данной геометрии роста кристаллографической оси $\langle 100 \rangle$ [33]. Другие подробности условий кристаллизации приведены в [34]. Содержание церия в кристаллах составляло 0.12 ат.% относительно иттрия, а концентрация тербия, согласно оценкам, составляла примерно 0.1 ат.%. Образцы для ЭПР-исследований вырезались из центральных однородных областей кристаллов, свободных от граней, которые, ввиду различий в механизмах роста, отличаются по химическому составу и постоянной решетки [35,36]. Образцы ориентировались с использованием рентгеновских дифракционных методов.

Спектры ЭПР регистрировались в частотном диапазоне 70–200 GHz при температуре жидкого гелия с использованием широкополосного высокочастотного ЭПР-спектрометра, разработанного в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского [37].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. ЭПР ионов Tb³⁺ в позициях Y³⁺ с регулярным окружением

Спектры ЭПР Tb³⁺ описываются спин-гамильтоном

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{SgB} + (\Delta_x S_x + \Delta_y S_y) + AS_z I_z, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, $S = 1/2$ — эффективный электронный спин, $I = 3/2$ — спин ядра тербия. Первый

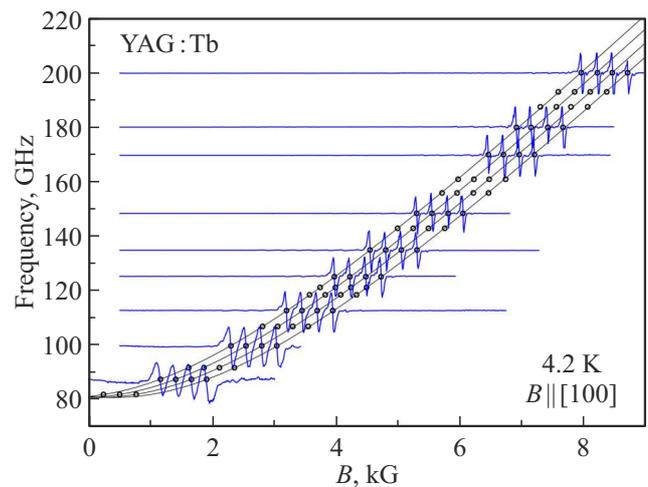


Рис. 1. Спектры ЭПР Tb³⁺ в YAG, зарегистрированные при 4.2 К на различных частотах. Точками показаны центры резонансных линий в спектрах, линиями — расчетные частотно-полевые зависимости резонансных полей. $B \parallel [100]$.

член в (1) описывает зеемановское взаимодействие, второй — расщепление электронных уровней в нулевом магнитном поле, а последний — сверхтонкое взаимодействие с константой A . Для Tb³⁺ в YAG ось z совпадает с одной из осей $\langle 100 \rangle$.

Энергетические уровни Tb³⁺ в магнитном поле определяются выражением

$$W = \pm 1/2 \sqrt{\Delta^2 + (g_z \mu_B B_z + AI_z)^2}, \quad (2)$$

где $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2)^{1/2}$ — расщепление уровней в нулевом поле.

Измерения в широком диапазоне частот и расчеты частотно-полевых зависимостей спектров ЭПР позволили уточнить параметры спин-гамильтониана ионов Tb³⁺, замещающих Y³⁺ в додекаэдрических узлах решетки YAG и имеющих регулярное окружение: $g = 15.7$, $\Delta = 81.1$ GHz, $A = 5.5$ GHz. На рис. 1 показаны частотно-полевые зависимости резонансных переходов, рассчитанные с использованием этих параметров для ориентации $B \parallel [100]$. Точками отмечено положение резонансных линий Tb³⁺-центров. Приведены также спектры ЭПР, зарегистрированные на разных частотах. Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей.

3.2. Центры Tb³⁺ в додекаэдрических узлах решетки YAG с антисайт-дефектами в их окружении

На рис. 2 приведены спектры ЭПР кристаллов YAG:Tb, зарегистрированные при 4.2 К на частотах 95.7, 112.9, 125.3 и 170 GHz. Наряду с ЭПР основных центров — ионов Tb³⁺, замещающих Y³⁺ в регулярном окружении, наблюдаются сигналы примерно в 50 раз

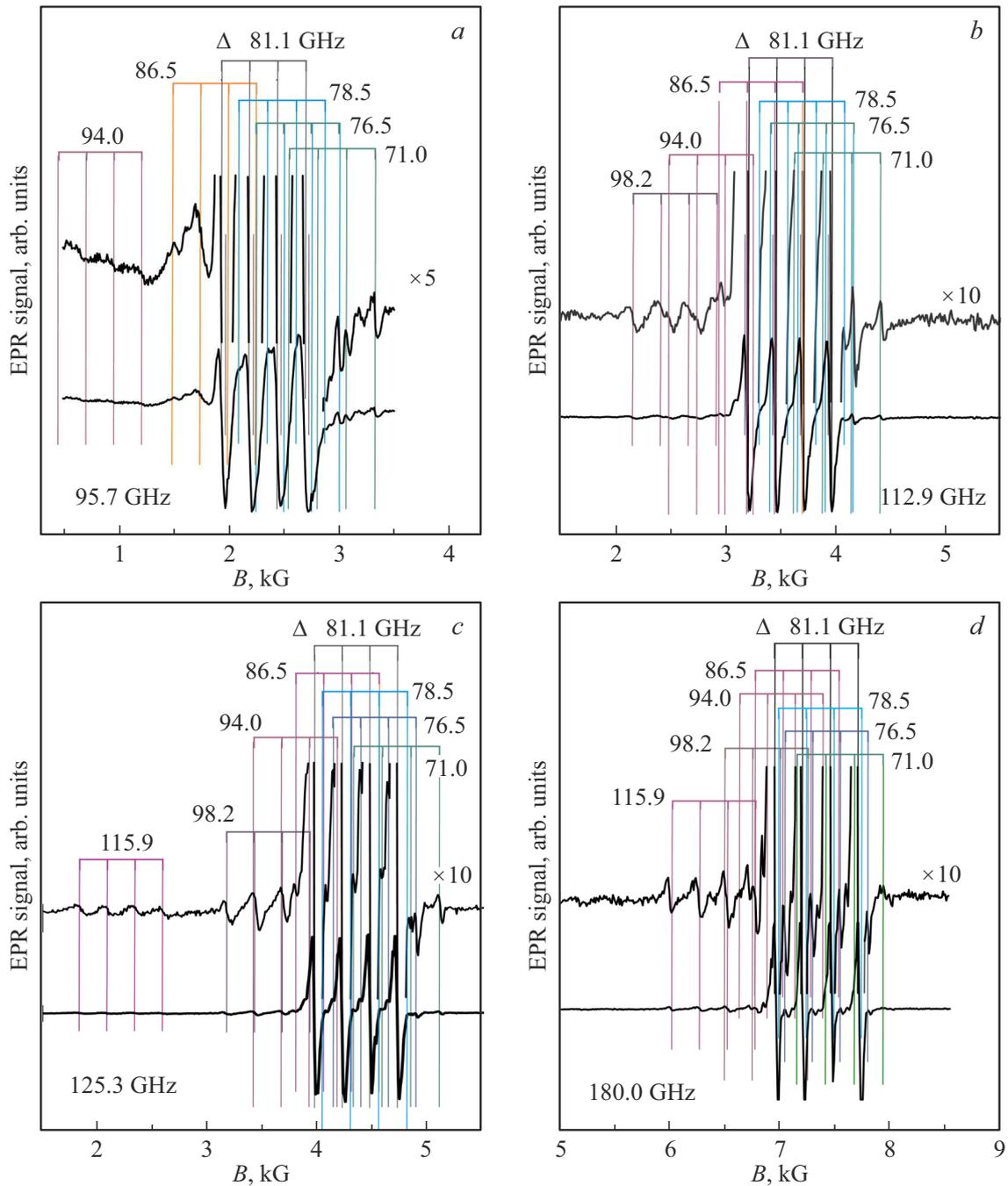


Рис. 2. Спектры ЭПР Tb^{3+} -центров в YAG, зарегистрированные на частотах *a)* 85.5 GHz, *b)* 112.9 GHz, *c)* 125.3 GHz и *d)* 180 GHz при 4.2 K в ориентации $B \parallel [100]$. Спектры различных типов центров тербия обозначены величиной начально расщепления уровней Δ . Вертикальными линиями отмечены расчетные положения линий этих центров.

меньшей интенсивности. Они отчетливо видны на спектрах, показанных в увеличенном масштабе. В этих спектрах присутствует большое число линий, принадлежность которых центрам тербия однозначно определяется наблюдением характерной для тербия сверхтонкой структуры. Регистрация ЭПР на многих частотах позволила выделить центры с различными начальными расщеплениями и определить их параметры с использованием расчетов частотно-полевых зависимостей, которые

приведены на рис. 3. Точки на этом рисунке соответствуют положениям линий в спектрах ЭПР. Открытыми кружками обозначены линии ЭПР основных центров тербия.

Вертикальными линиями на рис. 2 показаны расчетные положения линий ЭПР. Различные центры тербия обозначены величиной начального расщепления уровней Δ . Кроме линий основных центров тербия ($\Delta = 81.1$ GHz) и центров с $\Delta = 94.0$, 98.2 и 115.9 GHz,

Таблица 2. *g*-факторы, значения расщепления уровней некрамерсова квазидублета в нулевом поле Δ и константы сверхтонкого взаимодействия *A* Tb³⁺-центров в YAG

Center	<i>g</i>	Δ , GHz	<i>A</i> , GHz
Tb ³⁺ (A1)	15.65	71.0	5.7
Tb ³⁺ (A2)	15.70	76.5	5.6
Tb ³⁺ (A3)	15.70	78.5	5.5
Tb³⁺	15.65	81.1	5.5
Tb ³⁺ (B4)	15.65	86.5	5.5
Tb ³⁺ (B3)	15.60	94.0	5.5
Tb ³⁺ (B2)	15.60	98.2	5.5
Tb ³⁺ (B1)	15.36	115.9	5.4

соответствующих центрам Tb³⁺(I), Tb³⁺(II) Tb³⁺(III) из работ [30,31], в спектрах ЭПР присутствуют линии ряда новых центров. Среди них можно выделить центры с $\Delta = 86.5$ GHz, а также центры с меньшим расщеплением: 71.0 GHz и 76.5 GHz и 78.5 GHz.

Параметры центров тербия, использовавшиеся при расчетах, суммированы в табл. 2.

Основные центры — ионы тербия, замещающие Y³⁺ в додекаэдрических узлах решетки и имеющих регулярное окружение, обозначены как Tb³⁺. „Дополнительные“ центры тербия разделены на группы А (центры с меньшим начальным расщеплением Δ) и В (центры с бóльшим Δ) соответственно.

Ориентационные зависимости резонансных магнитных полей для сигналов ЭПР „дополнительных“ центров тербия из групп А и В аналогичны таким зависимостям для основного центра Tb³⁺, поэтому эти центры могут быть идентифицированы как ионы Tb³⁺, находящиеся в додекаэдрических узлах решетки граната, в окружении которых находится антисайт-дефект. Разные значения параметра Δ для этих центров свидетельствуют о различных возмущениях кристаллического поля. Три типа центров (B1, B2, B3) с наибольшими значениями Δ соответствуют трем значениям расстояний между ионом Tb³⁺ и ближайшим антисайт-дефектом Y_{Al} в а узле YAG [31]. Центры с меньшим отклонением Δ от 81.1 GHz соответствуют более далеким положениям антисайт-дефектов. К ним относится центр с $\Delta = 86.5$ GHz, показанный на рис. 2.

Ранее в кристаллах YAG:Ce при ориентации $B \parallel [100]$ наблюдалось три „дополнительных“ центра Ce³⁺ с *g*-факторами, меньшими *g*-фактора основного центра, и два — с бóльшими [17]. Эти центры были приписаны ионам церия, имеющими антисайт-дефект в их окружении. Ориентационные зависимости спектров ЭПР „дополнительных“ центров тербия и церия показывают, что симметрия их ближайшего окружения не претерпевает значительного искажения [17,30]. Отсюда можно предположить, что изменения параметров

центров с дефектом в окружении (*g*-факторы для Ce³⁺ и расщепления в случае Tb³⁺) происходят в основном из-за изменения расстояний парамагнитный центр — кислород. При замещениях Y³⁺ → Al³⁺ или Al³⁺ → Y³⁺ в ближайшем окружении примесного редкоземельного иона искажения его окружения будут принципиально отличаться растяжением или сжатием кислородных полиэдров, соответственно. В работе [31] был сделан вывод о том, что наличие антисайт-дефекта типа Y_{Al} вблизи Tb³⁺ приводит к сжатию кислородного додекаэдра и образованию преимущественно трех типов центров со значениями начальных расщеплений, бóльшими, чем для основного центра.

Обнаруженные в настоящей работе новые спектры ЭПР-центров в более высоких полях относительно основного Tb³⁺ принадлежат центрам, для которых начальное расщепление Δ меньше, чем ионов тербия в регулярных позициях. Эти спектры могут быть при-

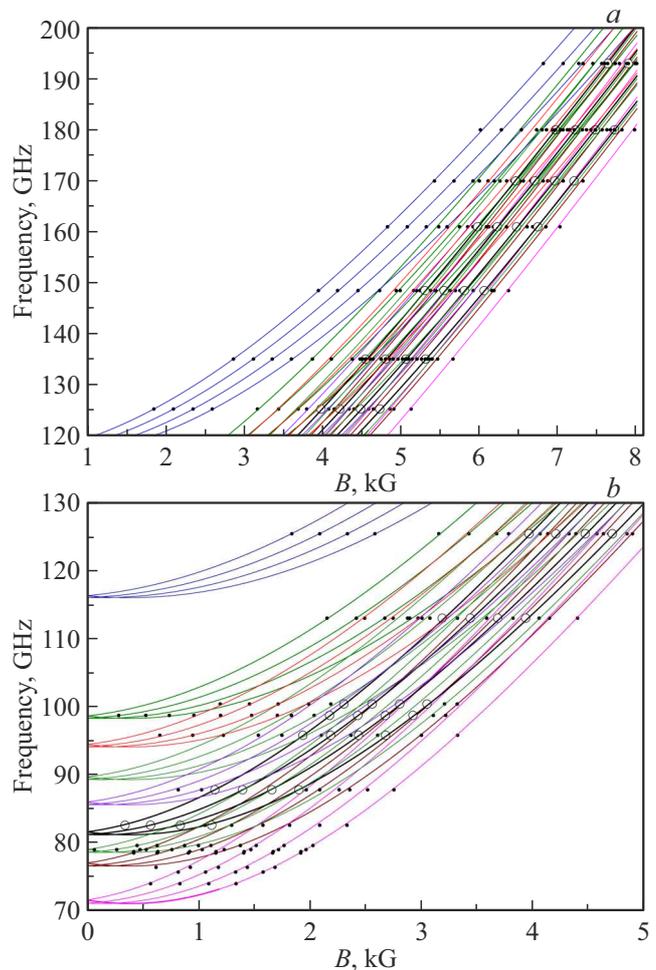


Рис. 3. Расчетные частотно-полевые зависимости для центров тербия в YAG. Точками отмечено положение линий в измеренных спектрах ЭПР. Результаты расчетов для основных центров Tb³⁺ показаны толстыми линиями, а экспериментальные положения резонансных линий для них — открытыми кружками. Расчеты были выполнены с использованием (2) и параметров центров тербия, приведенных в табл. 2.

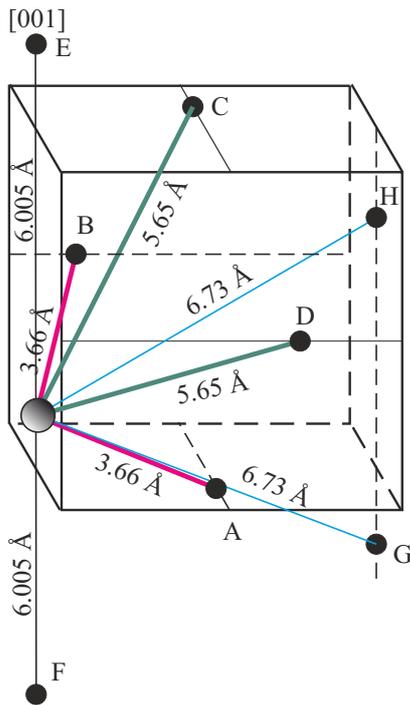


Рис. 4. Фрагмент элементарной ячейки YAG. Обозначены додекаэдрические узлы иттрия в окружении парамагнитного центра Tb^{3+} — возможные позиции антисайт-дефектов типа Al_Y , а также их расстояния от Tb^{3+} . Для простоты ионы алюминия, а также ионы кислорода не показаны.

писаны ионам Tb^{3+} , в окружении которых присутствуют антисайт-дефекты типа Al_Y (алюминий в позиции иттрия).

Для оценки числа типов таких центров было проанализировано окружение парамагнитного центра в решетке YAG и рассмотрены ближайшие к Tb^{3+} положения антисайт-дефектов типа Al_Y (замещение иона Y^{3+} значительно меньшим по ионному радиусу алюминием Al^{3+}). Положения ближайших к Tb^{3+} антисайт-дефектов типа Y_{Al} были рассмотрены в работе [31]. На рис. 4 приведен фрагмент элементарной ячейки YAG, на котором обозначены додекаэдрические узлы иттрия в окружении парамагнитного центра. Ионы Y^{3+} в этих узлах могут быть замещены алюминием при наличии антисайт-дефектов типа Al_Y . Для простоты на рисунке не показаны ионы алюминия (узлы a и c), а также ионы кислорода.

Расстояния от парамагнитного центра Tb^{3+} до узлов A и B одинаковы и равны 3.66 Å. Одинаковы также расстояния до узлов C и D (5.65 Å). Расстояние до узлов E и F, расположенных на кристаллографических осях [001], составляют 6.01 Å, а расстояние до узлов G и H — 6.73 Å. Учитывая, что узлы E, F, G, H удалены на большее расстояние от Tb^{3+} и не имеют общих ионов кислорода с парамагнитным центром, их влияние на кристаллическое поле в месте расположения Tb^{3+} и, следовательно, на величину Δ и спектры ЭПР, будет

менее значительным. Таким образом, должно преобладать два типа парамагнитных центров, обусловленных замещениями узлов A и B, C и D, для которых начальное расщепления меньше, чем Δ основного центра, и максимально отличны от него. Значения Δ для центров тербия с антисайт-дефектами, удаленными на большее расстояние, ближе к Δ основных центров.

Для центров $Tb^{3+}(B_3)$ с $\Delta = 94$ GHz спектры ЭПР были зарегистрированы в нулевом магнитном поле и в слабых магнитных полях с использованием модуляции магнитного поля и электронного спинового эха [30]. В настоящей работе сигналы ЭПР вблизи нулевого поля наблюдались для нескольких центров тербия. Их анализ требует дополнительных исследований.

4. Заключение

Некрамерсовы ионы Tb^{3+} в кристаллах иттрий-алюминиевого граната исследованы методом высокочастотного ЭПР в широком диапазоне частот (70–200 GHz). Наряду с основными сигналами ионов Tb^{3+} , находящихся в позиции иттрия в регулярном окружении, наблюдался целый ряд новых центров с меньшей концентрацией и значениями начального расщепления уровней некрамерсова квазидублета, как большими, так и меньшими, чем для регулярных центров тербия. Показано, что в YAG:Tb присутствуют по крайней мере три типа парамагнитных центров Tb^{3+} :

1. Ионы Tb^{3+} , находящиеся в додекаэдрических c -узлах решетки YAG (в позициях Y^{3+}) в регулярном окружении.
2. Ионы Tb^{3+} в позициях Y^{3+} , в окружении которых находится антисайт-дефект Y_{Al} (иттрий замещает алюминий в октаэдрических узлах решетки YAG).
3. Ионы тербия, вблизи которых присутствуют антисайт-дефект Al_Y (ион алюминия в додекаэдрических позициях иттрия).

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-05002 Арм_а) и Комитета по науке РА в рамках проекта № 1-6/23-I/IPR. Работа в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Kaminskii. Laser Crystals: Their Physics and Properties. Springer, Berlin (1990).
- [2] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink. Chem. Mater. **21**,

- [3] Y.S. Lin, R.S. Liu, B.-M. Cheng. *J. Electrochem. Soc.* **152**, 6, J41 (2005).
- [4] A.C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A.N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, R.-Y. Zhu. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65**, 8, 1977 (2018).
- [5] P. Slyushev, K. Xia, R. Reuter, M. Jamali, N. Zhao, N. Yang, C. Duan, N. Kukharchyk, A.D. Wieck, R. Kolesov, J. Wrachtrup. *Nature Commun.* **5**, 1, 3895 (2014).
- [6] I. Kandarakis, D. Cavouras, G.S. Panayiotakis, C.D. Nomicos. *Phys. Med. Biol.* **42**, 7, 1351 (1997).
- [7] D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C.N. Duckworth, J.L. Glasper. *Phys. Rev. B* **19**, 2, 1254 (1979).
- [8] Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park, K. Okuyama. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 11, 1855 (1999).
- [9] J. Dai, M. Cao, H. Kou, Y. Pan, J. Guo, J. Li. *Ceram. Int.* **42**, 12, 13812 (2016).
- [10] C. Kränkel, D.T. Marzahl, F. Moglia, G. Huber, P. Metz. *Las. Photon. Rev.* **10**, 4, 548 (2016).
- [11] S. Kalusniak, E. Castellano-Hernandez, H. Yalçinoğlu, H. Tanaka, C. Kränkel. *Appl. Phys. B* **128**, 2, 33 (2022).
- [12] V. Khanin, A.-M. van Dongen, D. Buettner, C. Ronda, P. Rodnyi. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4**, 8, R128 (2015).
- [13] J.M. Ogiegło, A. Zych, K.V. Ivanovskikh, T. Jüstel, C.R. Ronda, A. Meijerink. *J. Phys. Chem. A* **116**, 33, 8464 (2012).
- [14] M. Gong, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, D. Chen, J. Huang, G. Gu, C. Yang, R. Xiang. *J. Alloys. Compounds* **639**, 611 (2015).
- [15] M.M. Kuklja. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 13, 2953 (2000).
- [16] B. Liu, M. Gu, X. Liu, S. Huang, C. Ni. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 12, 121910 (2009).
- [17] Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамушченко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. *ФТТ* **56**, 6, 1106 (2014). [G.R. Asatryan, D.D. Kramushchenko, Yu.A. Uspenskaya, P.G. Baranov, A.G. Petrosyan. *Phys. Solid State* **56**, 6, 1150 (2014).]
- [18] А. Абрагам, Б. Блيني. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Т. 2. Мир, М. (1973). [A. Abraham, B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon, Oxford (1970).]
- [19] J.M. Baker, B. Bleaney. *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 3, 257 (1955).
- [20] P.A. Forrester, C.F. Hempstead. *Phys. Rev.* **126**, 3, 923 (1962).
- [21] А.А. Антипин, Л.Д. Ливанова, Л.Я. Шекун. *ФТТ* **10**, 5, 1286 (1968).
- [22] I. Laursen, L.M. Holmes. *J. Phys. C* **7**, 20, 3765 (1974).
- [23] J.W. Jewett, P.E. Wigen. *J. Chem. Phys.* **61**, 8, 2991 (1974).
- [24] J.M. Baker, C.A. Hutchison, M.J.M. Leask, P.M. Martineau, M.G. Robinson, M.R. Wells. *Proceed. R. Soc. Lond. A* **413**, 1845, 515 (1987).
- [25] M.R. Gafurov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, M.P. Rodionova, H. Keller, M. Gutmann, U. Staub. *J. Superconductivity. Nov. Magn.* **13**, 6, 895 (2000).
- [26] G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, N.V. Lichkova, V.N. Zavgorodnev. *Appl. Magn. Res.* **26**, 4, 579 (2004).
- [27] А.А. Конавалов, Д.А. Лис, К.А. Субботин, В.Ф. Тарасов, Е.В. Жариков. *Appl. Magn. Reson.* **45**, 2, 193 (2014).
- [28] Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, И.В. Ильин, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, М.В. Дердзян. *ФТТ* **63**, 10, 1612 (2021). [G.R. Asatryan, G.S. Shakurov, I.V. I'in, A.G. Petrosyan, K.L. Ovanesyan, M.V. Derdzyan. *Phys. Solid State* **63**, 12, 1879 (2021).]
- [29] Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, К.Л. Ованесян, А.Г. Петросян. *ФТТ* **65**, 3, 415 (2023). [G.R. Asatryan, G.S. Shakurov, K.L. Ovanesyan, A.G. Petrosyan. *Phys. Solid State* **65**, 3, 406 (2023).]
- [30] E.V. Edinach, Y.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P.G. Baranov. *Phys. Rev. B* **100**, 10, 104435 (2019).
- [31] Г.Р. Асатрян, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, А.Г. Петросян, П.Г. Баранов. *ФТТ* **62**, 11, 1875 (2020). [G.R. Asatryan, E.V. Edinach, Yu.A. Uspenskaya, R.A. Babunts, A.G. Badalyan, N.G. Romanov, A.G. Petrosyan, P.G. Baranov. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2110 (2020).]
- [32] X.C. Багдасаров. *Кристаллизация из расплава. Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна*. Наука, М. (1980). Т. 3. С. 337.
- [33] A.G. Petrosyan. *J. Cryst. Growth* **139**, 3–4, 372 (1994).
- [34] A.G. Petrosyan, G.O. Shirinyan, K.L. Ovanesyan, A.A. Avetisyan. *Cryst. Res. Technol.* **13**, 1, 43 (1978).
- [35] B. Cockayne, J.M. Roslington, A.W. Vere. *J. Mater. Sci.* **8**, 3, 382 (1973).
- [36] A.A. Chernov. *Ann. Rev. Mater. Res.* **3**, 397 (1973).
- [37] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. *Appl. Magn. Reson.* **2**, 3, 571 (1991).

Редактор Е.В. Толстякова