

04,08

Примесные парамагнитные центры в монокристалле вольфрамата цинка, легированном тулием

© В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, К.А. Субботин^{2,3}, М.Ю. Артёмов¹, Ю.И. Зимина^{2,3}, А.В. Фокин¹,
А.И. Титов², Д.А. Лис², П.А. Волков⁴

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

⁴ Национальный Исследовательский Центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 11 февраля 2025 г.

Принята к публикации 12 февраля 2025 г.

Методом ЭПР при комнатной температуре исследован кристалл ZnWO_4 , легированный тулием, выращенный по методу Чохральского. В кристалле обнаружены случайные примеси парамагнитных ионов Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Gd^{3+} . Трехзарядные ионы представлены как одиночными моноклинными центрами, так и триклинными димерными ассоциатами. Построены спиновые гамильтонианы всех наблюдаемых центров, достаточно хорошо описывающие экспериментально полученные результаты, оценено соотношение концентраций этих центров.

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

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60259.26-25

1. Введение

Внимание к кристаллу вольфрамата цинка (ZnWO_4) обусловлено его уникальными свойствами, такими, как высокая эффективность сцинтилляции [1–3], термическая и радиационная стабильность, неплохая теплопроводность [4] и механические прочностные характеристики [5], возможность выращивания из расплава методом Чохральского [2–6], а также высокая влагостойкость. Благодаря этим свойствам он широко используется в физике высоких энергий, космических исследованиях, промышленности и медицине в качестве детектора ионизирующего излучения [7,8]. Изучение кристалла ZnWO_4 также связано с перспективами его применения в качестве криогенного сцинтилляционного детектора для обнаружения редких событий [1,9].

Кроме того, в последнее время кристаллы ZnWO_4 , легированные различными редкоземельными ионами (РЗИ), активно изучаются как перспективные лазерные кристаллы [6,10–13]. Они характеризуются большим штарковским расщеплением основного состояния РЗИ, высокими пиковыми сечениями и значительным неоднородным уширением спектральных полос [6,10]. Это очень удобно для полупроводниковой диодной накачки лазеров на основе данных кристаллов, а также для генерации ультракоротких лазерных импульсов в режиме синхронизации мод и для получения плавно перестраиваемой по частоте лазерной генерации. Применительно

к ионам Tm^{3+} большое штарковское расщепление также дает возможность получать лазерную генерацию в диапазоне больше $2\mu\text{m}$ [10,12], что весьма актуально для использования таких лазеров в медицине и газоанализе.

Для реализации всех указанных целей необходимы крупные, качественные и оптически однородные кристаллы вольфрамата цинка с высоким световым выходом и низким собственным радиационным фоном, а также с высокими концентрациями легирующих примесей и однородным их распределением по объему образца.

Вместе с тем, гетеровалентное вхождение крупных редкоземельных ионов в структуру данного кристалла является достаточно проблемным. Во-первых, существенная разница между замещающими и замещаемым ионами по размерам, формальному заряду и химической природе не лучшим образом сказывается на коэффициенте распределения примесного иона между кристаллом и расплавом [5,6,10,13–15], а также на возможности получения высоколегированных кристаллов нужного оптического качества. Вторая сложность состоит в том, что введение РЗИ-активаторов без зарядовых компенсаторов приводит к резкому ухудшению механических прочностных характеристик кристаллов [5]. Это легко объяснить тем, что без специально вводимых компенсаторов введение РЗИ в кристалл провоцирует образование значительного количества цинковых вакансий [13], что ослабляет кристаллическую решетку. Изучение характера дефектообразования в кристалле ZnWO_4 при введении в него

Таблица 1. Параметры СГ моноклинных центров FeI и Mn^{2+} в $ZnWO_4$ при комнатной температуре (значения b_{2m} , b_{4m} и A_i в MHz)

Параметры	FeI в главных осях тензора D [19]	Mn^{2+} в главных осях тензора D [20]*	Mn^{2+} в главных осях центра FeI, эта работа*	Mn^{2+} в главных осях тензора D, эта работа*
g	2.0019	2.003	2.005	2.005
$b_{20} = D$	–20961	6288	5809	–6540
$b_{22} = 3E$	14805	4555	–7272	5077
b_{40}	196	28	–146	–97
b_{42}	–107	–	521	716
b_{44}	–1038	–	181	–160
A_x	–	250	–249	–245
A_y	–	248	–248	–248
A_z	–	243	–245	–249

Примечание. * Знаки b_{nm} относительные.

редкоземельных активаторов открывает возможность целенаправленной разработки технологических приемов, облегчающих введение существенных концентраций данных активаторов в кристалл без потери оптического качества и снижения механической прочности образца.

Важной особенностью кристалла $ZnWO_4$, является также гиперчувствительность его спектральных и сцинтилляционных характеристик даже к минимальным количествам случайных примесей 3d-ионов, в частности, железа. Уже такие малые их концентрации, как десятые доли ppm дают заметное паразитное оптическое поглощение кристалла в спектральной области от 600 nm до коротковолновой границы окна прозрачности материала, заметный сдвиг самой этой границы в длинноволновую область, снижение интенсивности люминесценции [16] и световыхода сцинтилляции [17,18]. Поэтому весьма актуальной является задача разработки эффективных методов контроля концентраций данных ионов в кристалле $ZnWO_4$.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) весьма эффективен для исследования структурной локализации РЗИ-активаторов в кристаллах с учетом образующихся при их гетеровалентном вхождении дефектов, компенсирующих избыточный заряд. Кроме того, ЭПР является эффективным методом обнаружения микроконцентраций случайных 3d-примесей в кристаллах. В научной литературе имеется ряд работ [19–27], посвященных исследованию ЭПР в вольфрамите цинка, легированном ионами группы железа и РЗИ.

Так, измерения спектра ЭПР кристалла $ZnWO_4$ с примесью железа в диапазоне частот 8–70 GHz авторами [19] показали наличие в образце моноклинных центров со спином $S = 5/2$, возникающих в результате замещения позиций Zn^{2+} ионами Fe^{3+} (электронная конфигурация $Ar3d^5$, основное состояние $^6S_{5/2}$) с нелокальной компенсацией заряда. Было обнаружено, что локальная (главная) магнитная ось z данного центра повернута на 45.2° от направления кристаллографической оси $+a$ в направлении оси $+c$. Параметры спинового гамильтониана (СГ) в главной системе координат (СК)

при комнатной температуре, полученные в работе [19], приведены в табл. 1.

Спектры ЭПР кристаллов $ZnWO_4$, легированных марганцем, на частотах 10 и 40 GHz при комнатной температуре были исследованы в работе [20]. Были обнаружены моноклинные центры ионов Mn^{2+} ($3d^5$, $^6S_{5/2}$) с электронным и ядерным спинами $S = 5/2$ и $I = 5/2$, соответственно. В результате обработки резонансных положений компонент сверхтонкой структуры (СТС) в двух экстремальных ориентациях магнитного поля получены параметры СГ, которые также приведены в табл. 1.

Авторы работы [21] измерили спектры ЭПР кристаллов $ZnWO_4:Cr$, выращенных с добавлением в расплав ионов лития для компенсации избыточного заряда ионов трехвалентного хрома. Обнаруженный центр Cr^{3+} ($3d^3$, 4F) был описан ромбическим СГ с параметрами, приведенными в табл. 2. Главная магнитная ось z этого центра повернута от направления кристаллографической оси $+a$ кристалла к оси $+c$ на 4.2° . Эти результаты хорошо согласуются с данными [22], полученными на образцах, выращенных из раствора в расплаве. Образцы, выращенные без добавления лития, демонстрировали более сложный спектр Cr^{3+} , который, по-видимому, обусловлен наличием димерных центров $Cr^{3+}-V_{Zn}$.

При исследовании кристаллов $ZnWO_4:Cr$ (номинальная шихтовая концентрация хрома 0.1–0.5%) на частоте 9.4 GHz при комнатной температуре в работе [23] кроме основного моноклинного центра хрома ($Cr1$) были обнаружены также малоинтенсивные ЭПР-спектры двух пар триклинных центров Cr^{3+} ($Cr2$, $Cr3$ и $Cr4$, $Cr5$). Центры в каждой паре связаны друг с другом операцией симметрии кристалла $C_2 \parallel b$. Для пары триклинных центров Cr^{3+} ($Cr2$, $Cr3$), дающей более интенсивный спектр, были определены параметры ромбического СГ в главных осях (табл. 2). Отсутствие в спектре междублетных переходов затрудняет оценку величины расщепления в нулевом магнитном поле (РНП), для этой цели были использованы результаты изучения температурного поведения времени спин-решеточной релаксации. Авторы [23] предполагают, что указанные

Таблица 2. Параметры СГ парамагнитных центров Cr^{3+} в ZnWO_4 в главных осях при комнатной температуре (значения b_{2m} и РНП в GHz)

Параметры	Cr1-центр [21]	Cr1-центр, эта работа	Cr2, Cr3- центры [23]	Cr2, Cr3- центры, эта работа
g_x	1.958	1.956	1.962	1.957
g_y	1.962	1.966	1.950	1.962
g_z	1.968	1.962	1.967	1.965
$b_{20} = D$	25.47	25.49	+42.8	29.1
$b_{22} = 3E$	-7.26	-7.23	13.5	9.0
РНП	≈ 51	≈ 51	≈ 87.4	≈ 59.0

центры соответствуют ассоциатам $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Zn}}$. Кристаллы ZnWO_4 с моноклинными центрами Cu^{2+} ($3d^9$, 2D) и Co^{2+} ($3d^7$, 4F) исследованы в работах [24,25].

Также известны две работы по исследованиям методом ЭПР кристаллов ZnWO_4 , легированных РЗИ: тулием и гадолинием. Авторы [26] зарегистрировали в вольфрамате цинка при низкой температуре спектр иона Tm^{2+} ($\text{Xe}4f^{13}$, $^2F_{7/2}$), ассоциированного с вакансией Zn. Интенсивность данного спектра сильно растет после облучения образца ультрафиолетовым светом. В работе [27] исследовали центры Gd^{3+} ($4f^7$, $^8S_{7/2}$) и были получены параметры СГ в локальной СК.

Настоящая работа представляет собой начало цикла наших системных исследований парамагнитных центров, реализующихся в кристаллах ZnWO_4 , легированных РЗИ, с использованием различных зарядовых компенсаторов с целью выявления их примесного состава, валентного состояния и структурной локализации парамагнитных примесных ионов. В рамках настоящей работы исследован кристалл, легированный только ионами тулия, без каких-либо зарядовых компенсаторов или иных намеренно вводимых легирующих примесей.

2. Образец и методика эксперимента

Монокристалл $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$ был выращен методом Чохральского. В качестве реактивов для приготовления исходной шихты использовались ZnO (примесная чистота 99.999% Anhui Topplus Imprex Co., LTD, KHP), WO_3 (99.999% CAS # 12036-22-5, ООО „Ланхит“, Россия) и Tm_2O_3 (99.99% ТуО-д, ТУ 48-4-524-90, п/я 485, б. СССР). Номинальная концентрация тулия, вводимая в шихту для выращивания кристалла, составила 4 at.% по отношению к цинку. Реактивы прокаливались в течение 5 h при 700°C для удаления остаточной влаги. Прокаленные реактивы взвешивались в необходимых количествах на электронных аналитических весах „Ohaus AX523“ (OHAUS Adventurer, Швейцария), после чего навески тщательно перемешивались при помощи программируемого мульти-ротатора „Multi RS-60“ в течение 5 h. Затем полученные смеси прокаливались в

муфельной печи при температуре 700°C в течение 8 h для прохождения твердофазного синтеза.

Выращивание кристалла из полученной шихты проводилось на установке „Кристалл-2“ в воздушной атмосфере с использованием платинового тигля диаметром/высотой 40×40 mm. В качестве затравки использовался брусок из номинально-чистого монокристалла ZnWO_4 , вырезанный вдоль кристаллографического направления $[001]$. Скорость вытягивания/вращения составляла 1 mm/h и 6 rpm, соответственно. После завершения роста и отрыва выращенной буллы от зеркала расплава кристалл медленно, со скоростью 8°C/h охлаждали до комнатной температуры, чтобы снизить риск растрескивания. После выращивания кристалл был дополнительно отожжен на воздухе при температуре 900°C в течение 2 недель для снятия термомеханических напряжений и восстановления кислородной стехиометрии с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 8°C/h .

Уточнение ориентации кристалла относительно осей оптической индикатрисы N_p , N_m и N_g проводилось методом наблюдения в прямом свете через скрещенные поляризаторы на оптическом поляризационном микроскопе „Биомед-5“ (ЛОМО, Россия).

Измерения концентрации Tm^{3+} в кристалле проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре iCAP 6300 duo (Thermo Scientific, США) с использованием набора многоэлементных стандартов (стандартов высокой чистоты). Для изготовления зонда кристаллические образцы измельчали в порошок и растворяли в ортофосфорной кислоте (Suprapur, Merck) при температуре до 400°C . Измеренная фактическая концентрация тулия в кристалле составила 0.62 ± 0.03 at.% по отношению к цинку.

Концентрации случайных примесей в рамках настоящей работы не измерялись. Однако они измерялись в нашей предыдущей работе [16] для кристаллов номинально-чистого ZnWO_4 . Образец, исследованный в настоящей работе, был выращен из тех же реактивов ZnO и WO_3 , что и „кристалл-эталон“, изученный в работе [16]. По данным указанных измерений, „кристалл-эталон“ содержал случайную примесь железа в количестве 0.7 wt.ppm, хрома — в количестве 0.15 wt.ppm, а также никеля — в количестве менее 0.1 wt.ppm.

В протоколе измерений имеется также запись об обнаружении примеси меди в количестве 1 wt.ppm, однако к этой записи следует относиться с известной долей осторожности: масс-спектрометрический анализ вполне мог принять за ионы двухзарядной меди ионы соответствующего легкого изотопа двухзарядного цинка, который является компонентом матрицы. Остальные случайные примеси, обнаруженные в образце „кристалл-эталон“ статьи [16], либо не парамагнитны, либо эти примеси обнаружены в кристалле в совсем мизерных количествах, менее 0.01 ppm.

Очевидно, что главным источником примеси Gd^{3+} в исследованном в настоящей работе образце $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$

являлся реактив Tm_2O_3 , применявшийся для синтеза этого образца, но не задействованный ранее в работе [16]. Обнаруженная в „кристалле-этalone“ концентрация Gd^{3+} составляла всего 0.002 wt. ppm. Концентрация марганца в образце „кристалл-эталон“ [16] оказалась меньше предела обнаружения этого элемента, составившего 0.05 wt. ppm.

Пространственная группа ZnWO_4 — P2/c (C_{2h}^4) № 13, параметры элементарной ячейки $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 5.72 \text{ \AA}$, $c = 4.92 \text{ \AA}$, $\beta = 90.6^\circ$ [28]. Оба катиона в кристалле окружены шестью ионами кислорода, образующими моноклинно искаженные октаэдры, локальная группа симметрии позиций Zn^{2+} и $\text{W}^{6+} - 2(C_2)$.

Ориентационное поведение положений ЭПР переходов исследуемых центров в образце $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$ измерялось при вращении магнитного поля в плоскостях $c - a$, $Z(\text{loc}) - Y \parallel b$ на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в магнитных полях до 1.4 Т. $Z(\text{loc})$ — ось Z локальной системы координат, в которой тензор второго ранга спинового гамильтониана соответствующего центра (Fe1, Cr1) становится диагональным. Образец в резонаторе спектрометра крепился к держателю, закрепленному на штанге штатного автоматического гониометра и способному вращаться вокруг оси перпендикулярной штанге.

Исследуемый образец ZnWO_4 , легированный 0.62 at.% Tm, представлял собой прямоугольный параллелепипед с размерами $5.18 \times 5.36 \times 7.61 \text{ mm}^3$, грани которого были перпендикулярны осям оптической индикатрисы. Связь кристаллографических осей с осями оптической индикатрисы для ZnWO_4 приведена в работе [6]. В нашей работе локальные системы координат парамагнитных центров определяются относительно кристаллографических осей кристалла [19,21].

Указанные размеры кристалла были слишком велики для реализации некоторых его ориентаций относительно магнитного поля в имеющемся в нашем распоряжении микроволновом резонаторе. Поэтому образец был разрезан на две неравные части (большая и малая). Измерения в плоскости $Z(\text{Fe1}) - X(\text{Fe1})$ были проведены на малой части, а в плоскости $Z(\text{Cr1}) - Y \parallel b$ — на большой.

3. Результаты и обсуждение

В ЭПР спектре кристалла $\text{ZnWO}_4:\text{Tm}$ удалось наблюдать и идентифицировать ранее описанные в литературе моноклинные центры Cr^{3+} (Cr1) [21, 22], Mn^{2+} [20], а также Fe^{3+} [19] и Gd^{3+} [27] (далее по тексту будем обозначать их Fe1 и Gd1, соответственно). Кроме того, были идентифицированы следующие триklinные центры: ранее описанные в литературе Cr2 и Cr3 [23], а также по два вида центров железа и гадолиния, сведения о которых в доступной литературе отсутствуют. Обозначим их как Fe2, Fe3, и Gd2, Gd3. Соотношение

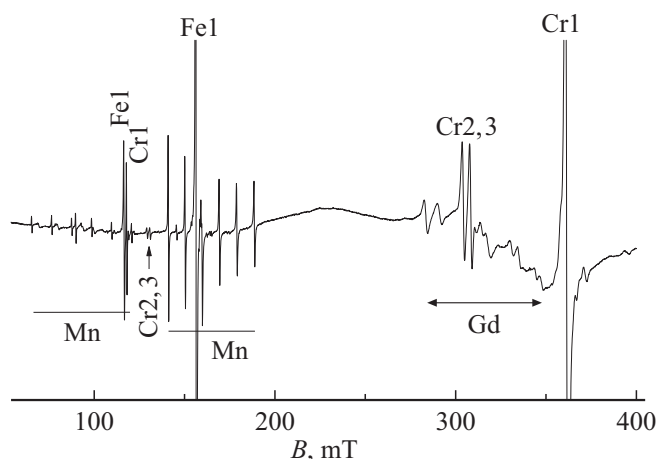


Рис. 1. Фрагмент ЭПР спектра (первая производная спектра поглощения) кристалла $\text{ZnWO}_4:0.62\% \text{ Tm}$ вблизи $B \parallel Z(\text{Cr1})$ на частоте 9650 МГц из зависимости в плоскости $Z(\text{Cr1}) - Y \parallel b$. Горизонтальными отрезками показаны диапазоны полей сверхтонкой структуры двух электронных переходов моноклинного центра Mn^{2+} , а отрезком со стрелками — область, в которой наблюдается большинство переходов центра Gd^{3+} .

интенсивностей переходов части указанных центров иллюстрирует спектр, приведенный на рис. 1.

Известно [17,29,30], что железо в кристалле ZnWO_4 локализуется не только в трехвалентном, но также и в двухвалентном состоянии, причем в сопоставимых количествах. Вхождение Fe^{2+} в цинковые позиции является изовалентным, кристалл FeWO_4 изоструктурен кристаллу ZnWO_4 , и ожидаемый коэффициент распределения ионов Fe^{2+} между кристаллом ZnWO_4 и расплавом близок к единице. Однако ЭПР спектр Fe^{2+} наблюдается лишь при низких температурах и на больших частотах [31]. В настоящей работе двухвалентное железо не исследовалось. Спектр ЭПР Tm^{3+} как и большинства РЗИ при комнатной температуре также не наблюдается.

Качество описания угловых зависимостей положений переходов центров Fe1 СГ с параметрами, приведенными в работе [19] демонстрируют рис. 2, 3. Ориентационное поведение триklinных центров Fe2, Fe3, которые переходят друг в друга при операции симметрии кристалла $C_2 \parallel b$, показано также на рис. 2 и 3. Спектры ЭПР центров Fe2, Fe3 в плоскости $Z(\text{Fe1}) - X(\text{Fe1})$ вырождены, а в плоскости $Z(\text{Cr1}) - Y \parallel b$ заметно различаются (рис. 2, 3), вырождаясь при $B \parallel Y$ и $B \perp Y$.

Спиновый гамильтониан представляет адекватную модель, учитывающую как симметрию, так и спиновое состояние парамагнитного центра. Оптимизация его параметров основана на минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных частот переходов, полученных в результате диагонализации матрицы СГ для каждой ориентации магнитного поля, от экспериментальных. Диагонализация матрицы оптимизированного СГ позволяет получить энергии и волновые функции всех $(2S + 1)$ состояний парамагнитного иона.

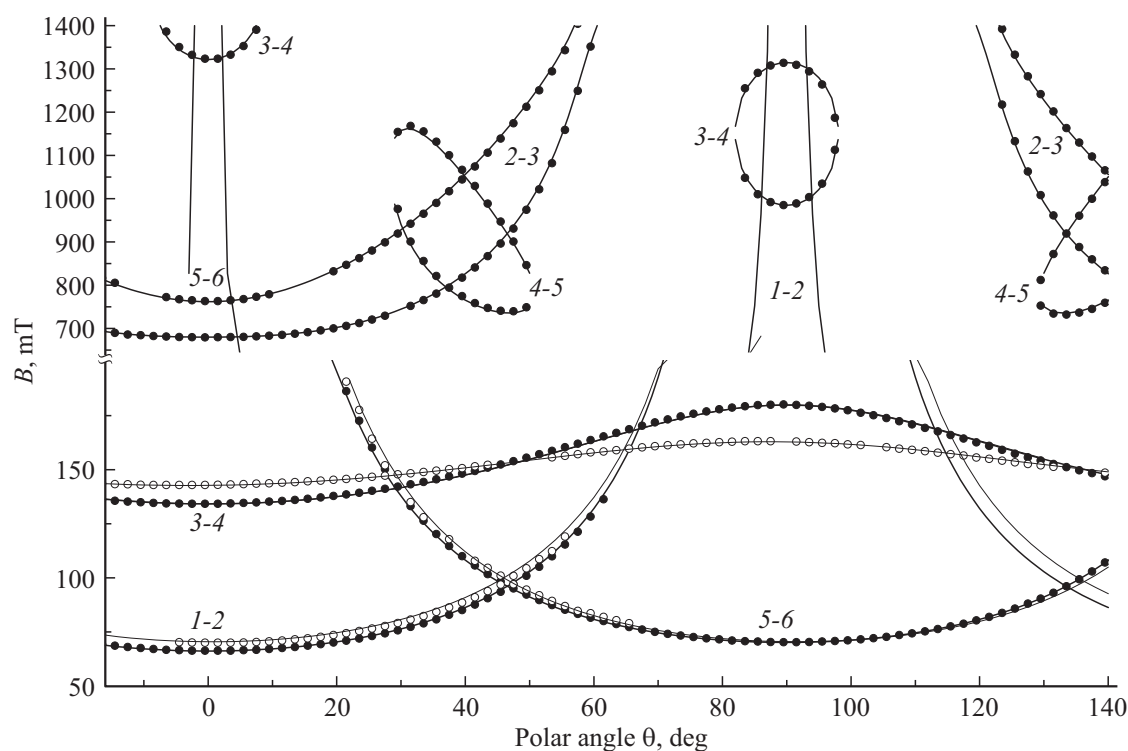


Рис. 2. Ориентационное поведение положений переходов $i-j$ моноклинного центра Fe1 (темные точки) и триклинных Fe2, Fe3 (светлые точки) в плоскости $Z(\text{Fe1})-X(\text{Fe1})$ на частоте 9126 MHz. Точки — наш эксперимент, кривые — расчет с параметрами (2) и [19] в табл. 1.

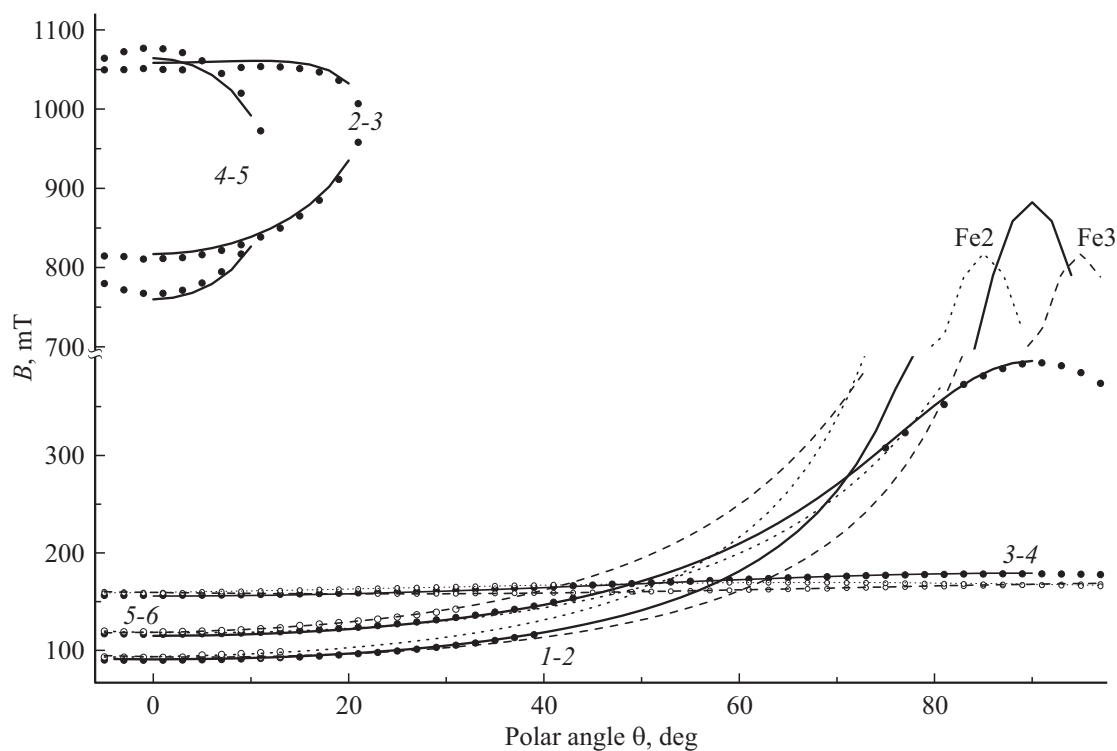


Рис. 3. Полярная угловая зависимость положений переходов $i-j$ моноклинного центра Fe1 (темные точки) и триклинных центров Fe2, Fe3 (светлые точки) в плоскости $Z(\text{Cr1})-Y \parallel \mathbf{b}$ на частоте 9630 MHz. Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами (2) и [19] в табл. 1.

Оптимизация параметров тонкой структуры центров Fe2, Fe3 проводилась в рамках СГ, приведенного в работе [32]

$$H_{sp} = \beta(\mathbf{B}\mathbf{g}\mathbf{S}) + \frac{1}{3}(b_{20}O_{20} + b_{22}O_{22}) + \frac{1}{60}(b_{40}O_{40} + b_{42}O_{42} + b_{44}O_{44}), \quad (1)$$

где $\mathbf{g}$ — $\mathbf{g}$ -тензор, β — магнетон Бора, $\mathbf{B}$ — индукция магнитного поля, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса, b_{nm} — параметры тонкой структуры, с дополнительными членами вида $b_{nm}O_{nm}$ и $c_{nm}\Omega_{nm}$ (в том числе с нечетными проекциями) [32].

Поскольку внутридублетные переходы центров Fe2, Fe3 довольно близки к соответствующим сигналам Fe1, в качестве начального набора параметров СГ для процедуры оптимизации были взяты соответствующие параметры центра Fe1. Параметры, оптимизированные с использованием зависимостей в плоскости $Z(\text{Fe1})-X(\text{Fe1})$, были преобразованы в локальную СК центра Cr1 [21] для использования результатов измерений в плоскости $Z(\text{Cr1})-Y \parallel \mathbf{b}$. Учет ориентационного поведения положений переходов Fe2, Fe3 в двух плоскостях привел к следующим значениям параметров тонкой структуры в системе координат центра Cr1 (см. Введение):

$$\begin{aligned} b_{20} &= -7030, b_{21} = 135930, b_{22} = 14090, \\ b_{40} &= 3160, b_{41} = 4960, b_{42} = 11320, \\ b_{43} &= -14020, b_{44} = 32380, c_{21} = \pm 9280, \\ c_{22} &= \pm 6640, c_{41} = \pm 86580, c_{42} = \pm 4260, \\ c_{43} &= \mp 113220, c_{44} = \pm 19140 \text{ МГц}, g = 2.000. \end{aligned} \quad (2)$$

Двойные знаки у c_{nm} в (2) соответствуют двум наборам параметров для центров Fe2 и Fe3. Главные системы координат тензора D триклинных центров Fe2 и Fe3 с параметрами $b_{20} = -37270$, $b_{22} = 29410$ МГц связаны с СК центра Cr1 углами Эйлера $\alpha = \pm 7.1^\circ$, $\beta = 52.5^\circ$, $\gamma = \pm 85.3^\circ$.

Следует заметить, что параметры (2), полученные при учете ориентационного поведения лишь внутридублетных переходов 1-2, 3-4 и 5-6, не могут претендовать на полное описание тонкой структуры этих центров, включая величины РНП.

Азимутальная угловая зависимость положений ЭПР резонансов Mn^{2+} в исследуемом кристалле $\text{ZnWO}_4:\text{Tm}$ приведена на рис. 4. Для определения параметров тонкой и сверхтонкой структуры центров Mn^{2+} использовался СГ (1) с дополнительным слагаемым

$$(\mathbf{SAI}), \quad (3)$$

где $\mathbf{A}$ — тензор сверхтонкого взаимодействия, $\mathbf{I}$ — ядерный спин.

Использование 1348 положений компонент СТС в плоскостях ZX, ZY и XY привело к величинам, приведенным в табл. 1 в локальной СК центров Fe^{3+} (Fe1) при

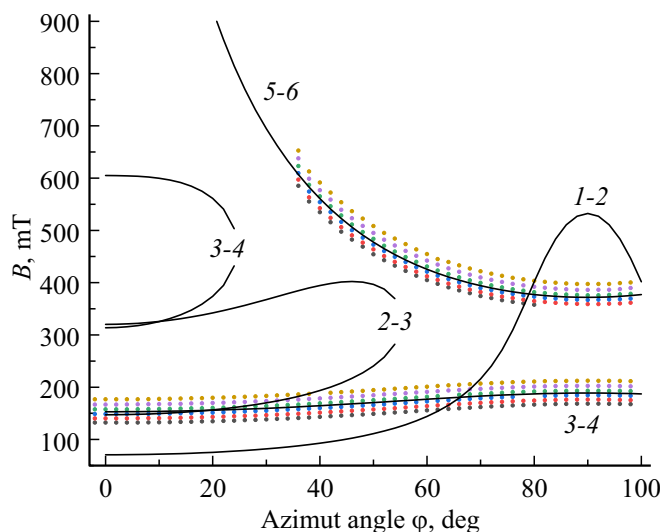


Рис. 4. Азимутальная угловая зависимость положений резонансов $i-j$ центров Mn^{2+} в кристалле $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$ на частоте 9825 МГц в плоскости $X(\text{Fe1})-Y \parallel \mathbf{b}$. Точки — наш эксперимент, кривые — расчет с параметрами, приведенными в табл. 1 без учета сверхтонкого взаимодействия.

среднеквадратичном отклонении расчетных частот от экспериментальных 47 МГц. В этой системе координат тензор D моноклинного центра Mn^{2+} является диагональным (табл. 1), но не удовлетворяет стандартному требованию $|b_{20}| > |b_{22}|$ [33]. Однако поворот СК вокруг $Y \parallel \mathbf{b}$ на 90° приводит к диагональному тензору D (табл. 1), удовлетворяющему этому требованию. Азимутальная угловая зависимость положений резонансов Mn^{2+} , демонстрирующая качество описания спектра, приведена на рис. 4. Вероятность переходов 1-2, 2-3 и высокополевых сигналов 3-4 близка к нулю.

Заметное отличие полученных нами параметров СГ центров Mn^{2+} от величин, приведенных в работе [20] (табл. 1), скорее всего, обусловлено тем, что в работе [20] использованы положения компонент СТС лишь в двух ориентациях с экстремальными значениями резонансных полей. Знак параметра сверхтонкого взаимодействия Mn^{2+} , согласно [34], отрицательный.

На рис. 5, 6 приведены полярные угловые зависимости положений сигналов моноклинного центра Cr^{3+} (Cr1) и триклинных центров Cr2, Cr3 в вольфрамате цинка. Результаты оптимизации параметров тонкой структуры центра Cr1 в главных осях без учета последнего слагаемого гамильтониана (1) с использованием 268 резонансных полей со среднеквадратичным отклонением 32 МГц приведены в табл. 2. Как видно, они хорошо согласуются со значениями параметров СГ из работы [21]. Угол между Z-осями центров Cr1 и Fe1 (рис. 5) в локальных СК составляет $+40^\circ$, а по данным работ [19,21] $45.2 - 4.2 = 41^\circ$ (см. Введение).

Как и в случае Fe2, Fe3, угловые зависимости положений триклинных центров Cr2, Cr3 в плоско-

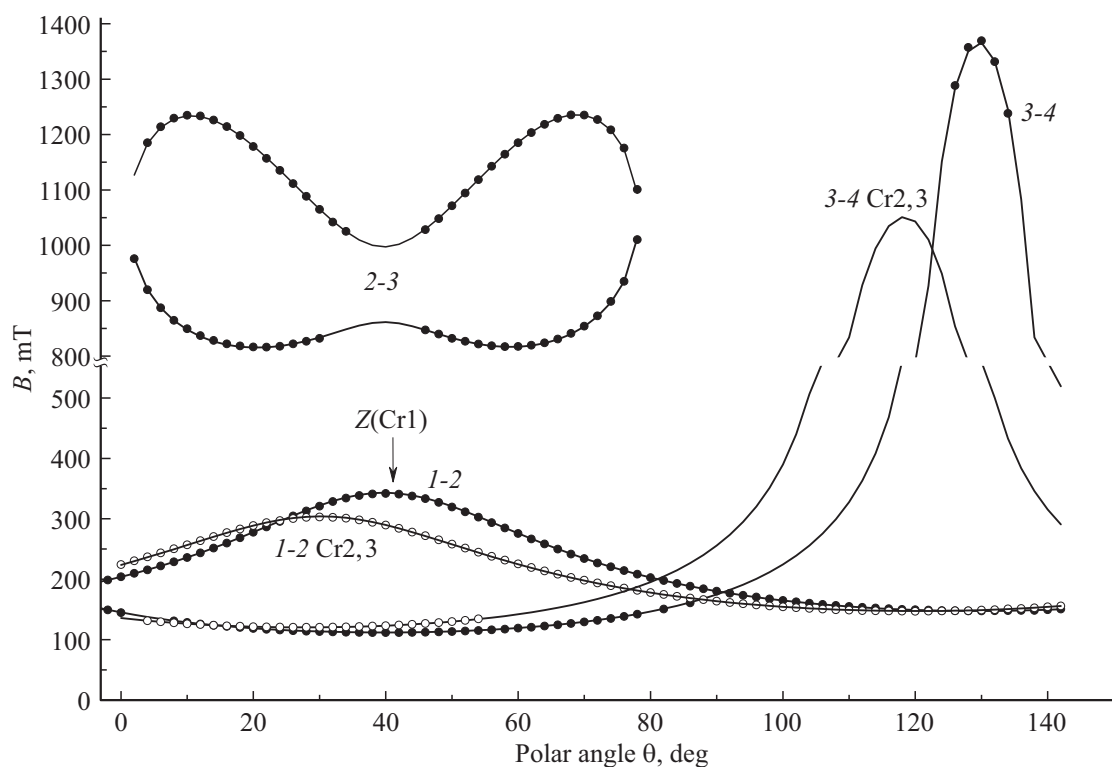


Рис. 5. Ориентационное поведение положений переходов $i-j$ моноклинического центра Cr^{3+} (Cr1) и триклинных центров Cr2 , Cr3 в плоскости $Z(\text{Fe1})-\text{X}(\text{Fe1})$ на частоте 9126 MHz. Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами этой работы (табл. 2).

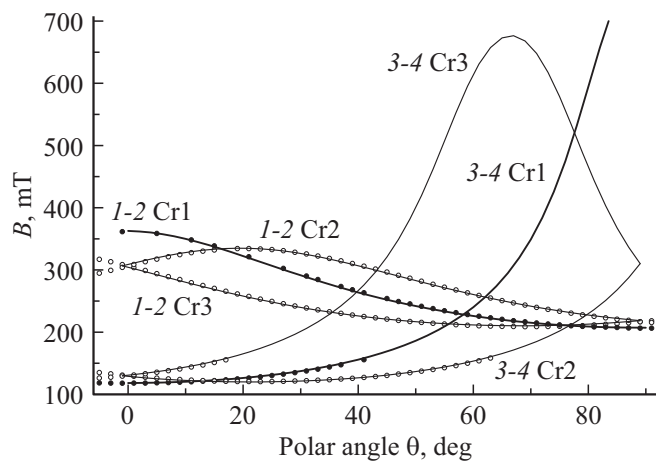


Рис. 6. Угловая зависимость положений переходов $i-j$ моноклинического центра Cr1 и триклинных центров Cr2 , Cr3 в плоскости $Z(\text{Cr1})-\text{Y} \parallel \mathbf{b}$ на частоте 9630 MHz. Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами этой работы (табл. 2).

сти $Z(\text{Fe1})-\text{X}(\text{Fe1})$ совпадают (рис. 5). В плоскости $Z(\text{Cr1})-\text{Y} \parallel \mathbf{b}$ (рис. 6) экстремумы зависимостей переходов $1-2$ центров Cr2 , Cr3 отстоят друг от друга на $\approx 42^\circ$.

На частотах X-диапазона ни мы, ни авторы [23] сигналов междублетных переходов центров Cr2 , Cr3 не наблюдали. Информация лишь о поведении внутривдублетных переходов $1-2$ и $3-4$ (рис. 5, 6) не позволяет

определить величину расщепления в нулевом магнитном поле. Авторы [23] для этой цели используют данные температурного поведения времени спин-решеточной релаксации и приходят к выводу, что РНП центров Cr2 и Cr3 составляет примерно 87.4 MHz.

Именно такому расщеплению соответствуют параметры СГ, приведенные в табл. 2 [23]. Определенные нами параметры СГ центров Cr2 , Cr3 (табл. 2) соответствуют минимуму среднеквадратичного отклонения (9.7 MHz) в процедуре оптимизации при изменении начального b_{20} в диапазоне 18–43 GHz. Указанная оптимизация проводилась в системе координат центра Cr1 с использованием 270 резонансных полей в плоскостях $Z(\text{Cr1})-\text{X}(\text{Cr1})$ и $Z(\text{Cr1})-\text{Y}$. Получены параметры: $b_{20} = 22.0$, $b_{21} = -32.9$, $b_{22} = 12.1$, $c_{21} = \pm 51.9$, $c_{22} = \pm 8.9$ (GHz). Двойные знаки соответствуют центрам Cr2 и Cr3 . Углы Эйлера, связывающие главную СК центров Cr2 , Cr3 с системой координат Cr1 , следующие: $\alpha = \pm 242^\circ$, $\beta = 25^\circ$, $\gamma = \pm 199^\circ$. Как видно, угол β близок к величине угла (24.8°) между $Z(\text{Cr2}, \text{Cr3})$ и кристаллографической осью $\mathbf{a}$, приведенной в работе [23].

Как уже говорилось в начале этого раздела, в исследуемом кристалле наблюдаются небольшие ЭПР сигналы центров Gd^{3+} (Gd1). Полярная угловая зависимость положений переходов моноклинического центра Gd^{3+} в плоскости $Z(\text{Cr1})-\text{Y} \parallel \mathbf{b}$ приведена на рис. 7. Оптимизированные параметры СГ в СК центров Fe1

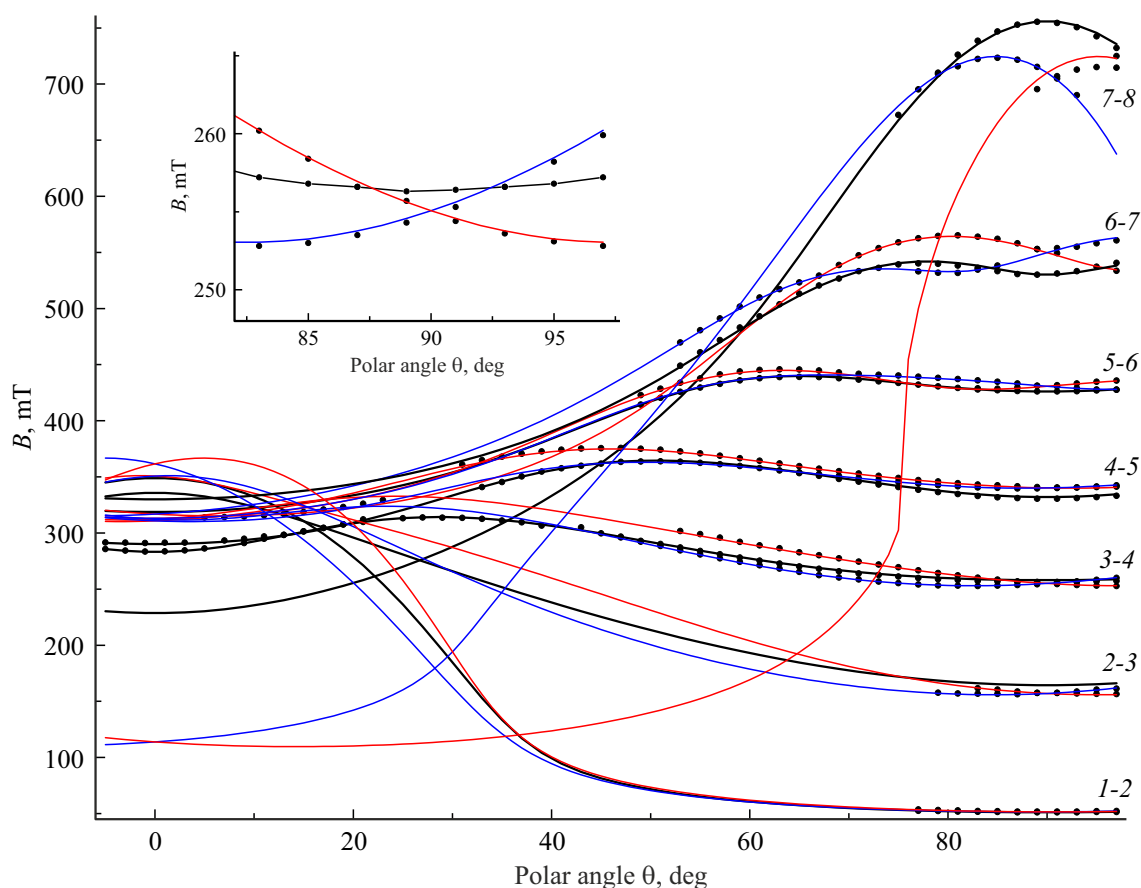


Рис. 7. Полярная угловая зависимость положений переходов $i-j$ моноклинного центра Gd1 (черные кривые) и триклинных центров Gd2 (красные кривые), Gd3 (синие кривые) в плоскости $Z(\text{Cr1})-Y \parallel \mathbf{b}$ на частоте 9630 MHz. Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами, определенными в настоящей работе (табл. 3,4). На вставке экспериментальные положения переходов 3-4 трех центров Gd^{3+} .

Таблица 3. Параметры СГ моноклинных центров Gd^{3+} (Gd1) в ZnWO_4 при комнатной температуре (значения b_{nm} в MHz). Предполагается, что параметры в работе [27] получены для СГ в обозначениях [32]

Параметры	В СК центра Fe1, эта работа	$Z \parallel \mathbf{c}$, эта работа	В главных осях тензора D, эта работа	В главных осях тензора D [27]
g	1.991	1.991	1.991	≈ 1.97
$b_{20}=D$	1398	1701	1872	1778
b_{21}	-3513	2292	0	0
$b_{22}=3E$	1877	1574	1409	1335
b_{40}	17	-57	-1.7	-38
b_{41}	-282	320	377	36
b_{42}	-263	-35	-223	76
b_{43}	264	-28	-156	374
b_{44}	-324	-330	-310	225

со среднеквадратичным отклонением 18 MHz при учете 632 резонансных полей (рис. 7) приведены в табл. 3.

Переход из СК Fe1 в локальную систему координат тензора D центров Gd1 (рис. 8, табл. 3) происходит поворотом на -28.3° вокруг кристаллографической оси $\mathbf{b}$. Следует заметить, что в спектре Gd1 из-за низкой симметрии и высокого спина наблюдается (рис. 8)

эффект несовпадения осей переходов (ЭНОП) [35,36]. Главные оси тензора тонкой структуры четвертого ранга не определялись в связи с большими погрешностями полученных параметров.

С целью сравнения наблюдаемого нами спектра Gd1 с результатами [27] нами были проведены расчеты ориентационного поведения переходов Gd1 в плоскостях $\mathbf{ac}$

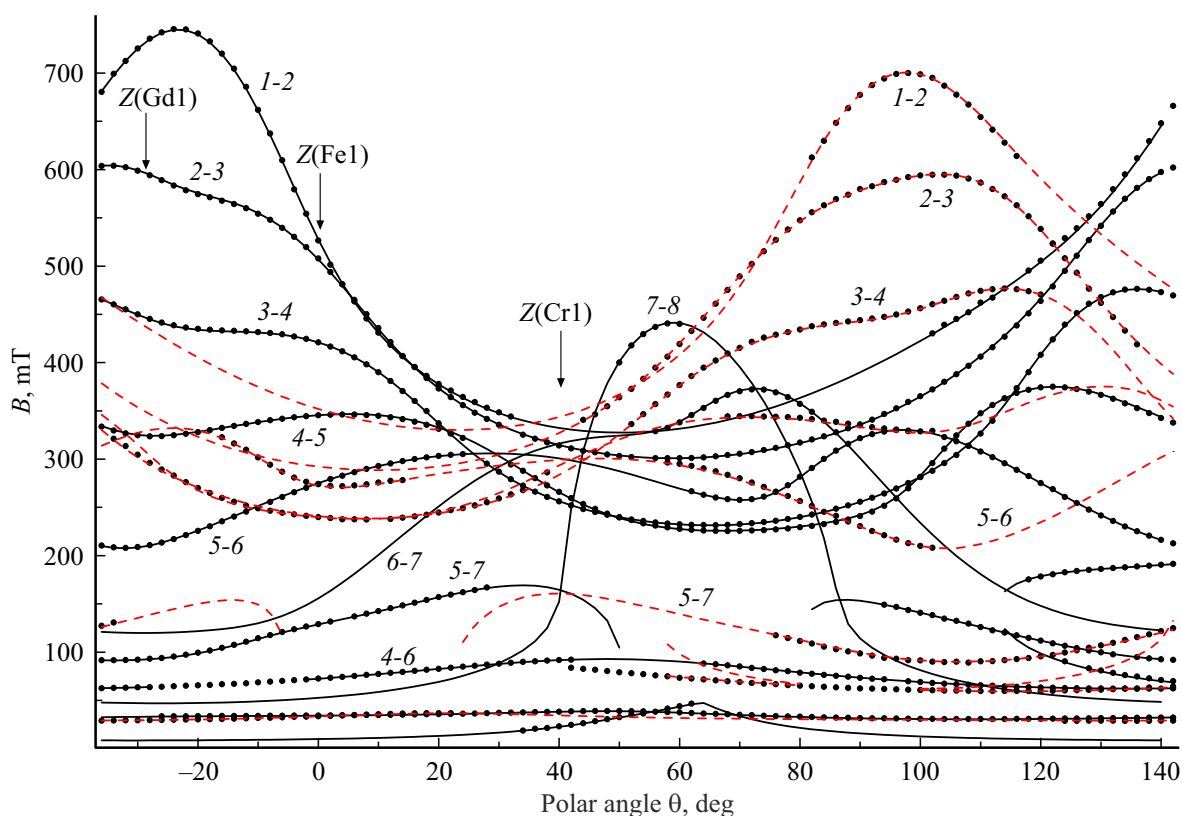


Рис. 8. Ориентационное поведение положений переходов i - j моноклинного центра Gd1 (сплошные черные кривые) и триклинных центров Gd2, Gd3 (штриховые красные) в плоскости $Z(\text{Fe1})$ – $X(\text{Fe1})$ на частоте 9126 МГц. Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами, приведенными в табл. 3, 4.

и **bc** (табл. 3) на частоте, близкой к используемой в [27]. Оказалось, что полученные нами угловые зависимости положений переходов в плоскости **bc** (рис. 9) крайне близки к кривым, приведенным на рис. 3 в работе [27], которые авторы относят к плоскости **ac**. Таким образом, несмотря на указанное несоответствие, можно заключить, что речь идет об одном и том же центре гадолиния.

Как и в случае парамагнитных центров железа и хрома, в окрестности большинства переходов Gd1 в угловой зависимости ($Z(\text{Cr1})$ – $Y \parallel \mathbf{b}$) наблюдаются слабые сателлиты (рис. 7), расщепляющиеся при уходе от $B \parallel \mathbf{b}$, которые следует отнести к переходам центров Gd2, Gd3 с локальной компенсацией избыточного заряда, имеющих триклинную симметрию. Из-за малой интенсивности удастся проследить поведение этих сигналов лишь в диапазоне 35° .

Оптимизация параметров СГ (1) триклинных центров Gd2, Gd3 с дополнительным параметром начального расщепления шестого ранга при использовании 450 резонансных положений переходов в двух плоскостях магнитного поля $\{Z(\text{Cr1})$ – $Y \parallel \mathbf{b}$ и $Z(\text{Fe1})$ – $X(\text{Fe1})\}$ привела к набору параметров со среднеквадратичным отклонением от экспериментальных значений 22 МГц (табл. 4).

Результаты диагонализации тензора второго ранга D приведены в последней колонке табл. 4. Главные оси

Таблица 4. Параметры СГ триклинных центров Gd2, Gd3 в ZnWO_4 при комнатной температуре (значения b_{nm} и c_{nm} в МГц). Двойные знаки c_{21} и c_{22} соответствуют центрам Gd2, Gd3

Параметры	В СК центра Cr1	В главных осях тензора D
g	1.991	1.991
b_{20}	251	1854
b_{21}	3469	0
b_{22}	2943	1400
b_{40}	–62	–
b_{41}	9	–
b_{42}	–27	–
b_{43}	–383	–
b_{44}	–219	–
b_{60}	4	–
c_{21}	± 621	0
c_{22}	± 566	0

тензора D центров Gd2, Gd3 связаны с СК центра Cr1 углами Эйлера $\alpha = \pm 6.1^\circ$, $\beta = 61.3^\circ$, $\gamma = \pm 177^\circ$. Тензор тонкой структуры четвертого ранга не анализировался в связи с большими погрешностями полученных параметров.

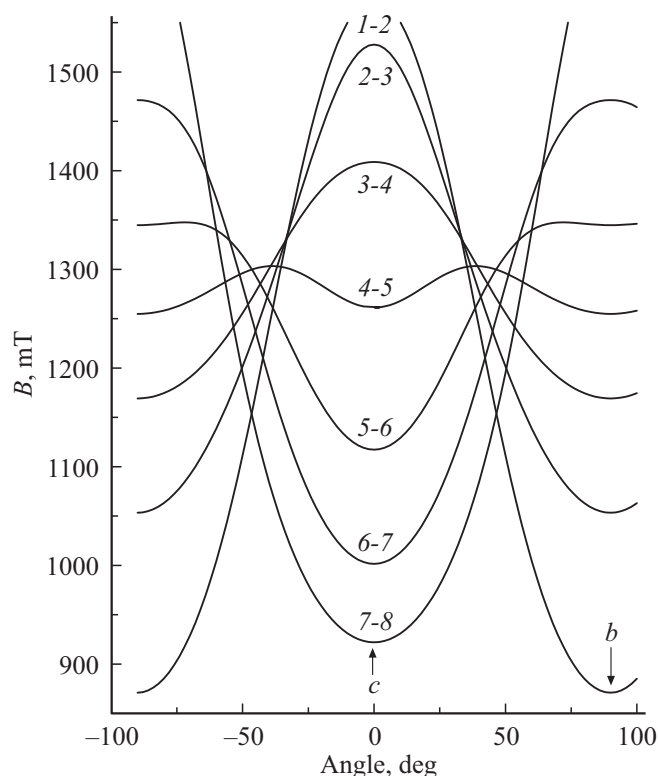


Рис. 9. Расчетное ориентационное поведение положений переходов Gd1 в плоскости *bc* (параметры СГ в табл. 3 при $Z \parallel c$) на частоте 35195 МГц.

В отличие от ионов Mn^{2+} , входящих в структуру $ZnWO_4$ изовалентно, вхождение примесных ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} в позиции Zn^{2+} по гетеровалентному механизму требуют зарядовой компенсации избыточного эффективного положительного заряда. В случае, если никакого зарядового компенсатора (например, ионов лития или натрия [5,6,10,21]) в состав кристалла не вводится, зарядовые компенсаторы генерируются в кристалле спонтанным образом. В кристалле $ZnWO_4$ это могут быть вакансии цинка V_{Zn} [23] или междоузельный ион кислорода O_i^{2-} [27].

При этом возможны два варианта.

а. Зарядовый компенсатор может находиться на существенном расстоянии от парамагнитного центра, не внося заметных возмущений в кристаллическое поле вокруг последнего — реализуется так называемая, нелокальная компенсация заряда. В этом случае образуются центры моноклинной симметрии ($Fe1$, $Cr1$, $Gd1$).

б. Зарядовый компенсатор может находиться в непосредственной близости от парамагнитного иона, образуя с ним димерный ассоциат, а иногда и ассоциаты более сложной структуры. Такая зарядовая компенсация называется локальной. В этом случае кристаллическое поле парамагнитного иона испытывает на себе существенные возмущения, что приводит к понижению локальной симметрии центра. При этом операция симметрии кристалла C_2 размножает получившийся триклинный центр

до двух. Именно к таким ассоциатам следует отнести парные триклинные центры, как это было сделано авторами [23] в отношении $Cr2$, $Cr3$ и нами в отношении парных центров $Gd2$, $Gd3$ и $Fe2$, $Fe3$.

Авторы работы [27] на основании сравнения направлений главных осей тензора D центра гадолиния с направлениями от узлов Zn^{2+} на кислородные лиганды и междоузлия предполагают, что эти центры являются димерами типа $Gd^{3+}-O_i^{2-}$. На наш взгляд, данный вывод неубедителен, в частности, из-за отсутствия в работе подробностей такого анализа. Главные Z -оси тензоров D моноклинных центров $Fe1$, $Cr1$, $Gd1$, очевидно занимающих позиции цинка, находятся в плоскости, перпендикулярной оси $Y \parallel b$, при этом не совпадая друг с другом (рис. 8). Симметрию угловых зависимостей относительно плоскости *a* — *c* демонстрируют рис. 7 и рис. 3, *a* в работе [27]. То есть связь главных осей с направлениями на окружающие лиганды более сложная. Кроме того, в работе [27] обращает на себя внимание необычное для центров гадолиния значение g -фактора, а также далеко не идеальное согласие экспериментальных и расчетных угловых зависимостей, приведенных на рис. 3 работы [27].

В результате определения интегральных интенсивностей ЭПР сигналов (путем двойного интегрирования первой производной сигнала поглощения) и учета различия величин электронных спинов центров Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} [37], а также расчетных вероятностей наблюдаемых переходов были оценены отношения концентраций триклинных и моноклинных центров железа, хрома и гадолиния (табл. 5). Для определения интегральных интенсивностей ЭПР сигналов использовались спектры в ориентациях $B \parallel Z(Cr1)$ и $B \parallel Y \parallel C2$, где переходы триклинных центров 2, 3 вырождены и где наблюдается достаточно хорошее разрешение сигналов актуальных центров. Вероятности переходов вычислялись на волновых функциях, полученных при численной диагонализации матрицы СГ при оптимальных параметрах соответствующих центров.

В табл. 5 хорошо видно, что в приведенном ряду парамагнитных центров (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+}) наблюдается явная тенденция к увеличению доли локальной зарядовой компенсации. Скорее всего, по аналогии с гадолинием высокая степень локальной компенсации

Таблица 5. Отношение интегральных интенсивностей, вероятностей переходов, концентраций для моноклинных и триклинных центров Fe^{3+} , Cr^{3+} и Gd^{3+} в исследованном кристалле $ZnWO_4$

Центры	Отношение интегральных интенсивностей	Отношение вероятностей переходов	Отношение концентраций
Fe1/Fe2	153/5.4	4/7	≈ 50
Cr1/Cr2	656/123	5.1/9.6	≈ 10
Gd1/Gd2	50.3/38.6	13.7/27	≈ 2.5

избыточного заряда реализуется и в случае ионов Tm^{3+} , которыми был легирован указанный образец.

Используя вышеописанную процедуру были также сделаны оценки соотношения концентраций ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} и Mn^{2+} . Полученное соотношение концентраций $c(Fe)/c(Cr)$ оказалось равным ~ 4.5 , что практически совпадает с соотношением концентраций хрома и железа, измеренных с помощью ИСП МС в работе [16] для образца „кристалл-эталон“ (0.7 и 0.15 wt. ppm соответственно).

Ионов Mn^{2+} в исследованном нами кристалле оказалось меньше, чем ионов Fe^{3+} , примерно в 15 раз. Эта цифра практически совпадает с соотношением концентрации железа, измеренной в работе [16] для образца „кристалл-эталон“, и предела обнаружения марганца в этом кристалле (0.05 wt. ppm). Если предположить, что фактическое содержание марганца в „кристалле-эталоне“ не слишком сильно недотягивает до указанной величины предела обнаружения, тогда можно утверждать, что по соотношению концентраций $c(Fe^{3+})/c(Mn^{2+})$ результаты ЭПР также хорошо согласуются с результатами, полученными методом ИСП МС, с учетом того, что, как уже отмечалось, заметная часть железа находится в кристалле в двухвалентном состоянии.

Количество ионов Gd^{3+} в кристалле близко к концентрации железа $c(Gd)/c(Fe) \approx 2$. Источником относительно большого количества центров Gd^{3+} в образце, очевидно, является реактив Tm_2O_3 , вводившийся в шихту при выращивании кристалла в количестве 4 at.%. В силу близости химических свойств тулия и гадолиния избавиться реактива Tm_2O_3 от следовых количеств ионов Gd^{3+} и других случайных примесей редкоземельных ионов весьма затруднительно. Вместе с тем, обладая близкими к другим редкоземельным ионам кристаллохимическими свойствами, гадолиний может служить неплохим маркером, по которому можно судить о структурной локализации других РЗИ, прямое наблюдение которых методами ЭПР является более сложной задачей, требующей криогенных условий.

4. Заключение

В выращенном методом Чохральского на воздухе монокристалле $ZnWO_4$, легированном ионами тулия, при комнатной температуре обнаружены ЭПР спектры случайных примесей Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} и Mn^{2+} . Наблюдаются спектры моноклинные центров всех перечисленных ионов, обусловленных вхождением указанных ионов в позиции цинка с нелокальной компенсацией избыточного заряда (для центров Mn^{2+} компенсация не требуется).

Кроме того, обнаружены сигналы триклинных центров Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} , вероятно отвечающих ассоциатам парамагнитного иона с зарядовым компенсатором: вакансией цинка или междоузельным ионом кислорода.

Определены или оценены параметры спиновых гамильтонианов всех идентифицированных парамагнитных центров, найдены ориентации главных осей тензоров тонкой структуры второго ранга. На основе интегральных интенсивностей и расчетных вероятностей ЭПР переходов сделаны оценки соотношения концентраций идентифицированных парамагнитных центров. Таким образом, получены сведения, которые понадобятся в дальнейшей работе по расшифровке и анализу ЭПР спектров, кристаллов $ZnWO_4$, со-легированных редкоземельными активаторами и намеренно вводимыми в состав кристалла зарядовыми компенсаторами (Li^+ , V^{5+} и др.).

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.B. Mikhailik, H. Kraus. J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 1181 (2006).
- [2] V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, V.A. Nefedov, B.I. Zadneprovski. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 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. Skroblov, A.V. Matovnikov, N.V. Mitroshenkov, V.N. Shlegel, Yu.A. Borovlev. Physics of the 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. Journal of Crystal Growth **582**, 126498 (2022).
- [6] 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. Aguiló, F. Díaz, X. Mateos. Journal of Luminescence **231**, 117811 (2021).
- [7] D.M. Trots, A. Senyshyn, L. Vasylychko, R. Niewa, T. Vad, V.B. Mikhailik, H. Kraus. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 1 (2009).
- [8] A. Dubovik, Yu.Yu. Vostretsov, B. Grinberg, F. Danevich, H. Kraus. Acta Physica Polonica A **117**, 1 (2010).
- [9] M. Buryi, V.V. Laguta, Jiri Hybler, M. Nikl. Physica Status Solidi B **248**, 993 (2011).
- [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. Materials **157**, 1, 116039 (2024).
- [11] Z. Xia, F. Yang, L. Qiao, F. Yan. Optics Communications **387**, 357 (2017).
- [12] F.G. Yang, Z.Y. You, C.Y. Tu. Laser Phys. Lett. **9**, 3, 204 (2012).

- [13] F.G. Yang. Journal of Materials Research **27**, 16, 2096 (2012).
- [14] F. Yang, C. Tu, J. Li, G. Jia, H. Wang, Y. Wei, Z. You, Z. Zhu, Y. Wang, X. Lu. Journal of Luminescence **126**, 2, 623 (2007).
- [15] F. Yang, C. Tu. Journal of Alloys and Compounds **535**, 83 (2012).
- [16] K. Subbotin, A. Titov, V. Solomatina, A. Khomyakov, E. Pakina, V. Yakovlev, D. Valiev, M. Zyкова, K. Kuleshova, Y. Didenko, D. Lis, M. Grishechkin, S. Batygov, S. Kuznetsov, I. Avetissov. Materials **16**, 2611 (2023).
- [17] X. Leng, D. Li, C. Xu, Y. Xu, X. Jin. Optik **125**, 1267 (2014).
- [18] L.N. Limarenko, Y.V. Zorenko, M.M. Batenchuk, Z.T. Moroz, M.V. Pashkovskii, I.V. Konstankevich. J. Appl. Spectrosc. **67**, 2, 287 (2000).
- [19] W.G. Nilsen, S.K. Kurtz. Phys. Rev. **136**, A262 (1964).
- [20] А.А. Галкин, Г.Н. Нейло, Г.А. Цинцадзе. ФТТ **9**, 359 (1967).
- [21] S.K. Kurtz, W.G. Nilsen. Phys. Rev. **128**, 1586 (1962).
- [22] Е.Н. Емельянова, Н.В. Карлов. ЖЭТФ **44**, 868 (1963).
- [23] В.А. Ацаркин, Л.П. Литовкина, М.Л. Мейльман. ФТТ **7**, 3099 (1965).
- [24] А.А. Галкин, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе, В.А. Шаповалов. Докл. Акад. Наук СССР **173**, 309 (1967).
- [25] А.А. Галкин, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе. ФТТ **8**, 3674 (1966).
- [26] A. Watterich, L.A. Kappers, O.R. Gilliam. Solid State Comm. **104**, 683 (1997).
- [27] А.А. Рядун, Е.Н. Галашов, В.А. Надолинный, В.Н. Шлегель. Журнал структурной химии **53**, 696 (2012).
- [28] W.S. Brower Jr., P.H. Fang. J. Appl. Phys. **41**, 2266 (1970).
- [29] A. Watterich, O.R. Gilliam, L.A. Kappers. Solid State Commun. **88**, 619 (1993).
- [30] A. Kornyllo, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski, M. Grinberg, N. Krutiak, Z. Moroz, M. Pashkowsky. Radiat. Meas. **38**, 707 (2004).
- [31] V.F. Tarasov, R.B. Zaripov. Applied Magnetic Resonance **55**, 961 (2024).
- [32] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [33] Cz. Rudowicz. J. Chem. Phys. **84**, 5045 (1986).
- [34] Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Под ред. Е.А. Турова. Мир, М. (1970). С. 139.
- [35] М.Л. Мейльман. ФТТ **13**, 3165 (1971).
- [36] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 270 с.
- [37] D. Slebert, J. Dahlem, V. Nagy. Anal. Chem. **66**, 2640 (1994).

Редактор К.В. Емцев