

ОПТИЧЕСКАЯ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛА $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$

В. И. Бурков^a, С. В. Гуденко^{a,b}, Л. Н. Алябьева^a*

^a *Московский физико-технический институт (ГУ)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^b *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 марта 2014 г.

Исследованы спектры поглощения, кругового дихроизма, люминесценции и ЭПР кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$. Оптические измерения проведены при $T = 8$ К и $T = 300$ К, ЭПР — при 300 К. Полученные спектры подобны спектрам октаэдрически координированного иона Cr^{3+} в различных кристаллах. В спектрах люминесценции активно только 2E_g -состояние. Анализ низкотемпературных оптических спектров позволил выявить полосы, характерные для электронных переходов ионов Mn^{4+} с конфигурацией $3d^3$ в октаэдрической позиции $1a$ структуры. Спектр ЭПР хорошо описывается гамильтонианом со спином $S = 3/2$, учитывающим аксиальные и локальные ромбические искажения кислородных октаэдров, а также сверхтонкое взаимодействие. Оценены параметры спинового гамильтониана и их возможный разброс, обусловленный неупорядоченностью кристаллической структуры. Из анализа угловых зависимостей положения и ширины линии оценена величина разброса направлений локальных осей третьего порядка $1a$ -октаэдров.

DOI: 10.7868/S0044451014100174

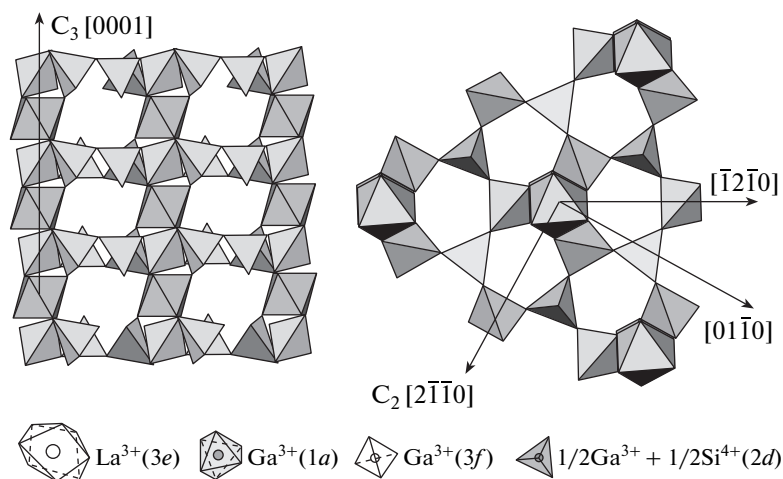
1. ВВЕДЕНИЕ

Лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), давший название обширному семейству соединений, кристаллизуется в структурном типе $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (пространственная группа $P321$, $Z = 1$) [1, 2]. Структура состоит из перпендикулярных оси третьего порядка C_3 чередующихся слоев кислородных тетраэдров, между которыми располагаются слои, образованные кислородными деформированными томсоновскими кубами и октаэдрами (рис. 1). В томсоновских кубах в позиции $3e$ с симметрией C_2 располагаются ионы La^{3+} , в октаэдрах в позиции $1a$ — ионы Ga^{3+} (симметрия D_3). Тетраэдрические слои состоят из тетраэдров двух типов. Одни, более крупные, заселены ионами Ga^{3+} в позиции $3f$ (симметрия C_2), другие, более мелкие, заселены статистически ионами Ga^{3+} и Si^{4+} в соотношении 1:1 (позиция $2d$ с симметрией C_3), что приводит к разупорядочению кристаллической структуры LGS. Оси третьего порядка

$2d$ -тетраэдров соосны с осью C_3 , причем вершины двух соседних тетраэдров направлены в противоположные стороны.

Спектры поглощения (СП) и кругового дихроизма (КД) номинально чистых кристаллов семейства лангасита исследовались в работе [3], а допированных ионами переходных $3d$ -элементов — в работах [4–6]. В частности, в кристаллах, допированных хромом, обнаружены ионы Cr^{3+} и Cr^{4+} , причем отношение $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ в кристаллах в зависимости от состава меняется в широких пределах [4]. В работе [5] на основании результатов исследования СП и спектров ЭПР кристалла LGS:Mn при комнатной температуре сделано заключение о присутствии иона Mn^{2+} в тетраэдрической позиции $3f$. В работе [6] в результате исследования кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ сделан вывод о вхождении примесного иона в решетку кристалла в виде Mn^{3+} . Таким образом, при допировании кристаллов семейства лангасита ионами $3d$ -элементов трудно заранее предсказать степень окисления иона и указать его положение в структуре. В настоящей работе повторно исследованы СП и КД и впервые спектры люми-

*E-mail: gudenko@hotmail.ru

Рис. 1. Структура кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [1]

несценции (СЛ) кристалла LGS:Mn при $T = 8$ К, а также спектры ЭПР при $T = 300$ К с целью определения валентного состояния ионов марганца и их положения в кристаллической структуре.

Изучение ЭПР спектров дает важную информацию о величине спина, валентном состоянии, месте расположения примесного центра, симметрии его локального окружения и параметрах кристаллического поля. Эти сведения могут быть полезными как для определения перспектив использования изучаемого кристалла, так и для определения требований к физическим свойствам вновь создаваемых кристаллов. В работах [7, 8] в кристаллах LGS и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ исследован ЭПР ионов Cr^{3+} . В обоих случаях удалось оценить параметры кристаллического поля и качественно описать влияние на спектры присущей этим кристаллам структурной неупорядоченности. В настоящей работе сделана попытка более тщательного и глубокого анализа экспериментальных спектров ЭПР. В частности, получены аналитические выражения для ширины и положения линий, учтено влияние сверхтонкого взаимодействия. Использование в качестве примесных центров ионов Mn, обладающих ненулевым ядерным спином, позволило по эволюции картины сверхтонкого расщепления, весьма чувствительной к параметрам кристалла и ориентации магнитного поля, оценить, например, степень разброса локальных осей третьего порядка в октаэдрах без ромбических искажений. Аккуратное интегрирование спектров позволило с хорошей точностью оценить спин ионов Mn и долю примесей, находящихся в неискаженных октаэдрах.

Показано также, что интенсивность запрещенного с изменением проекции спина на три (!) единицы ($\Delta M = 3$) перехода в малых полях в точности соответствует степени ромбических искажений, полученной из анализа положения и ширины линии.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Большой совершенный монокристалл LGS:Mn был выращен Миллем методом Чохральского в атмосфере $2\text{O}_2-98\text{N}_2$ [9], концентрация Mn составляла 0.1 ат.%, (что соответствует молярной концентрации $C = 5.7 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$). Кристалл имел розовую окраску. Образцы для оптических измерений толщиной 0.5–3 мм были вырезаны перпендикулярно и вдоль оптической оси C_3 . Для измерений спектров ЭПР был вырезан образец в виде параллелепипеда размерами $3.7 \times 3.8 \times 4.4$ мм 3 с ребрами, параллельными соответственно осям $C_3[0001]$, $C_2[2\bar{1}0]$ и $[01\bar{1}0]$. Масса образца составляла 333.7 мг.

Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Hitachi-330 в диапазоне 300–800 нм, спектры КД — на дихрографе Mark 3S (Jobin Yvon) в диапазоне 300–800 нм при $T = 300$ К и $T = 8$ К. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение лазера LCM-S-111 ($\lambda = 532$ нм, $P = 55$ мВт), работающего в непрерывном режиме. Регистрация СЛ выполнена на монохроматоре МДР-23 с выводом сигнала на компьютер. Для низкотемпературных измерений использовался криостат замкнутого цикла (Janis Research Company).

Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на спектрометре Bruker-ESP300. Измерения выполнены на частоте $\nu \approx 9.32$ ГГц при комнатной температуре. Регистрировалась производная сигнала поглощения. Для проведения измерений образец одной из граней приклеивался к нижней торцевой поверхности кварцевого держателя. При помощи гониометра держатель с образцом вращался в магнитном поле. Точность установки угла составляла доли градуса. Спектры ЭПР исследованы во всех диапазонах углов с магнитным полем в плоскостях (0001), (2 $\bar{1}\bar{1}$ 0) и (01 $\bar{1}$ 0).

3. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В аксиальном спектре поглощения кристалла LGS:Mn при комнатной температуре отчетливо проявляется широкая полоса с максимумом около 500 нм (рис. 2а). Вторая полоса в области примерно 350 нм отмечается в виде перегиба на крыле интенсивного поглощения. При $T = 8$ К наряду с указанными полосами проявляется перегиб в обла-

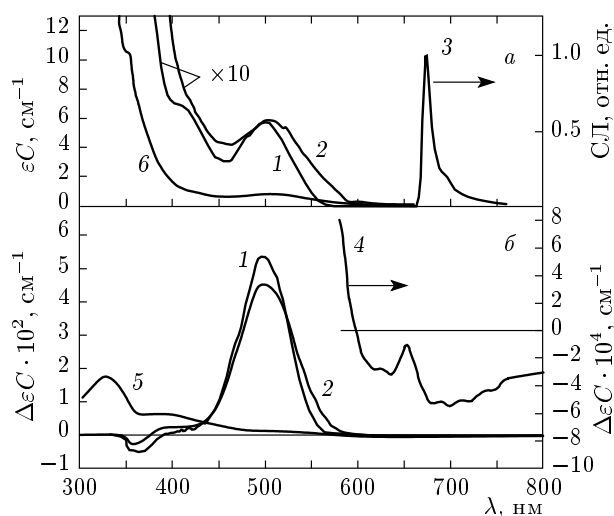


Рис. 2. а) Спектр поглощения кристалла LGS:Mn при $T = 8$ К (1) и $T = 300$ К (2, 6); спектр люминесценции кристалла LGS:Mn при $T = 8$ К (3), б) спектр кругового дихроизма (КД) кристалла LGS:Mn при $T = 8$ К (1) и $T = 300$ К (2, 4); спектр КД нелегированного кристалла LGS (5). Здесь ϵ [$\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$] — десятичный молярный коэффициент поглощения, $\Delta\epsilon$ [$\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$] — десятичный молярный коэффициент КД, C [$\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$] — концентрация активных центров (ионов марганца)

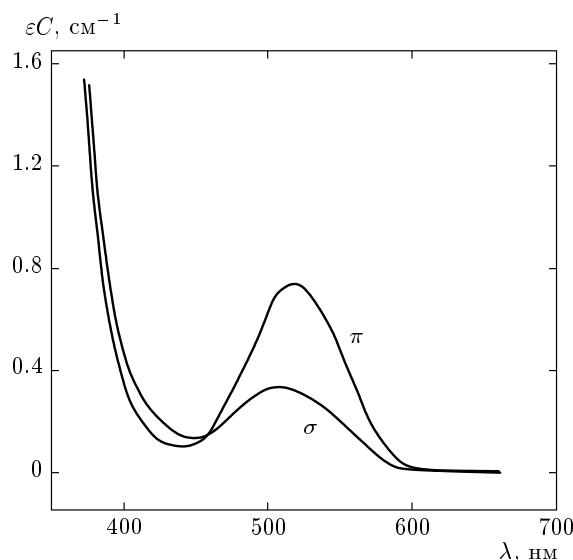


Рис. 3. Ортоаксиальные спектры поглощения кристалла LGS:Mn при $T = 300$ К. Здесь ϵ [$\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$] — десятичный молярный коэффициент поглощения, C [$\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$] — концентрация активных центров (ионов марганца)

сти 400–430 нм, который не отмечается в спектре при комнатной температуре из-за переналожения с интенсивной полосой, расположенной ниже 400 нм. В ортоаксиальном σ -спектре ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$) максимум длинноволновой полосы наблюдается при 508 нм, а в π -спектре ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}_3$) — при 515 нм (рис. 3).

В спектре КД (рис. 2б) при комнатной температуре наблюдаются полоса с максимумом приблизительно при 500 нм, перегиб при 370–430 нм (все положительного знака) и отрицательная полоса с максимумом при 355 нм. Интервал в шкале энергии между максимумами положительной и отрицательной полос КД $\Delta W \approx 8300$ см^{-1} . В спектре КД при $T = 8$ К проявляется дополнительный перегиб около 460 нм. Заметим, что положительная и отрицательная полосы в спектре КД кристалла LGS:Mn отмечены в работе [5]. В области 335–400 нм полосы положительного знака в спектре КД нелегированного кристалла LGS, появление которых связано с дефектами структуры [3], перекрываются с отрицательными полосами КД на $d-d$ -переходах ионов марганца. В области 600–800 нм при $T = 300$ К зарегистрированы две сложные отрицательные полосы КД малой интенсивности (рис. 2б): первая полоса с максимумами при 615 нм и 635 нм. На контуре второй полосы отмечается четыре максимума при 673, 695, 724, 748 нм.

В спектре люминесценции, возбуждаемой лазером (рис. 2а), при $T = 8$ К регистрируется интенсивная полоса асимметричной формы с максимумом при 673 нм и перегибом на контуре при 695 нм, положения максимума и перегиба в спектре люминесценции совпадают с первыми двумя максимумами второй малоинтенсивной полосы в спектре КД. В области 600–650 нм, т. е. в области первой малоинтенсивной полосы КД, полосы люминесценции обнаружены не были.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

При интерпретации полученных спектров встает вопрос о валентном состоянии марганца и типе его позиции в кристаллической решетке. При этом надо иметь в виду, что в области $\lambda < 500$ нм в СП и КД лежат полосы, которые относятся к электронным переходам дефектов структуры [3]. Интенсивность этих полос, особенно в спектрах КД, того же порядка, что и интенсивность полос примесных ионов при малой их концентрации.

Как известно, в неорганических комплексах ионы марганца встречаются в степенях окисления от двух до семи [10, 11]. При допировании марганцем различных кристаллов степень окисления ионов марганца меняется в таких же пределах. По кристаллохимическим соображениям (основанным на результатах сравнения ионных радиусов La^{3+} , Ga^{3+} и Si^{4+} с радиусами ионов марганца в различной степени окисления и координации [12]) в LGS из возможных замещений наиболее вероятны следующие: ионы Mn^{2+} могут замещать Ga^{3+} в позициях 1а и 3f, Mn^{3+} и Mn^{4+} могут замещать Ga^{3+} в октаэдрической позиции 1а, а Mn^{5+} могут замещать Si^{4+} в тетраэдрической позиции 2d.

Начнем с рассмотрения спектроскопических характеристик иона Mn^{2+} (d^5). Ионные радиусы ионов Mn^{2+} в октаэдрической и тетраэдрической координациях существенно больше ионного радиуса Si^{4+} и маловероятно их вхождение в позицию 2d [12]. Также маловероятно вхождение этих ионов в позицию 3e, которую занимают в кристалле крупные ионы La^{3+} . Сравнение ионных радиусов Ga^{3+} и Mn^{2+} показывает возможность вхождения последних в позицию 1а. Однако характерные для иона Mn^{2+} полосы в спектрах поглощения и КД кристалла LGS:Mn из-за запрещенных по спину переходов [10, 11] не обнаружены. В работе [5] сообщается о тетраэдрической координации иона Mn^{2+} (d^5) в позиции 3f.

Однако спектры поглощения, КД и люминесценции не подтверждают этого вывода. Ионы Mn^{5+} (d^2) в растворах и кристаллах обычно предпочитают тетраэдрическую координацию [10]. В кристалле LGS эти ионы в принципе могут занимать тетраэдрические позиции в решетке кристалла, замещая атомы кремния, поскольку ионные радиусы Mn^{5+} и Si^{4+} различаются незначительно (соответственно 0.33 Å и 0.26 Å) [12]. Спектроскопические характеристики Mn^{5+} были изучены в работах [12–18]. В спектрах поглощения кристаллов фосфатов и ванадатов первый разрешенный по спину и симметрии переход ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ лежит в области от 600 нм до 1000 нм. Из сравнения спектроскопических характеристик иона Mn^{5+} с результатами, полученными нами для кристалла LGS:Mn, следует, что в оптических спектрах нашего кристалла характерные переходы ионов Mn^{5+} не проявляются.

При сопоставлении полученных для кристалла LGS:Mn спектроскопических характеристик с литературными данными для кристаллов с примесью марганца полосу поглощения около 500 нм можно приписать как электронному переходу ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ (Mn^{3+} [19, 20]), так и переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (Mn^{4+} [20–26]). Если указанная полоса связана с единственным для конфигурации d^4 переходом, разрешенным по спину, ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ (Mn^{3+}), то полосу при 355 нм трудно приписать какому-либо переходу между состояниями этой конфигурации. К тому же в инфракрасной области (около 1400 нм [20]) не наблюдается характерная для Mn^{3+} полоса поглощения, которая обычно относится к переходу между двумя ян-теллеровскими компонентами 5E_g -состояния.

Если же указанная полоса ($\lambda \sim 500$ нм, $W \sim 20000$ cm^{-1}) является проявлением перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (Mn^{4+}), то полосы в спектре поглощения (350 нм) и КД (355 нм) естественно приписать второму разрешенному по спину переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, характерному для конфигурации d^3 . Несовпадение максимумов в указанных спектрах (рис. 2) обусловлено проявлением в спектре КД полос положительного знака, связанных с дефектами структуры [3]. Появление перегиба при $T = 8$ К в области полосы при 500 нм, соответствующей разрешенному переходу, вероятно, связано с расщеплением ${}^4T_{2g}$ -состояния из-за влияния кристаллического поля симметрии D_3 . Отчетливо расщепление этого состояния проявляется в различии положения максимумов полос в ортоаксиальных π - и σ -спектрах (рис. 3).

В спектре КД появление полос отрицательного знака в области запрещенных по спину переходов

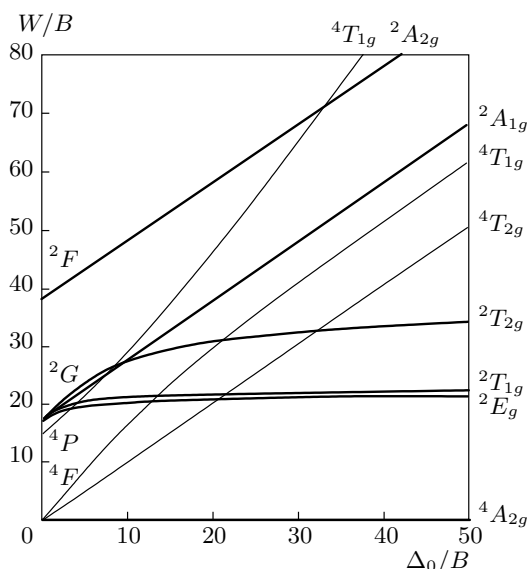


Рис. 4. Диаграмма Танабе–Сугано для конфигурации d^3

${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ и наличие интенсивной люминесценции в области перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ с максимумом при 673 нм (14860 см^{-1}) также свидетельствует о справедливости отнесения наблюдаемых полос к электронным переходам Mn^{4+} в октаэдрической координации. Возникает вопрос об отнесении полосы, которая проявляется в спектрах поглощения и КД при $T = 8 \text{ К}$ в области 400–430 нм в виде четко выраженного плеча.

Из диаграммы Танабе–Сугано для конфигурации d^3 (рис. 4) следует, что в интервале Δ_0/B от 20 до 33 между двумя T -состояниями, переходы в которые разрешены по спину, лежит состояние ${}^2T_{2g}$, переход в которое по спину запрещен. Результаты вычисления параметров кристаллического поля показывают, что в нашем случае значение $\Delta_0/B \approx 24.5$, $\Delta_0 \approx 20000 \text{ см}^{-1}$, $B \approx 800 \text{ см}^{-1}$ и энергия состояния ${}^2T_{2g}$ равна примерно 24600 см^{-1} (около 406 нм). Поэтому слабую полосу в области 400–430 нм естественно отнести к переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$. Расчет положения переходов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ дал значения $W({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}) = 16770 \text{ см}^{-1}$ (596 нм) и $W({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g) = 16215 \text{ см}^{-1}$ (616 нм). Разность энергий этих переходов $\Delta W = 555 \text{ см}^{-1}$ в качественном согласии с экспериментально наблюдаемым значением около 470 см^{-1} . Появление полос отрицательного знака в спектре КД в области запрещенных по спину переходов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ и наличие интенсивной люминесценции в области перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ с максимумом при

673 нм (14860 см^{-1}), как это имеет место в спектре люминесценции кристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ [22] ($\Delta_0 = 21000 \text{ см}^{-1}$, $B = 750 \text{ см}^{-1}$), также свидетельствует о справедливости предложенной идентификации спектра.

Если весь марганец при допировании кристалла входит в решетку лангасита в степени окисления 4+ и ионов марганца в других степенях окисления не выявлено, то имеется возможность вычислить характеристические параметры полос поглощения и КД — силу диполя D_{om} , силу вращения R_{om} и фактор дисимметрии G_{om} для перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, разрешенного по симметрии в магнитном дипольном приближении. Используя выражения [27]

$$D_{om} = \frac{3 \cdot 2303hc}{8\pi^3 N} \int \frac{\varepsilon d\lambda}{(\beta^2/n)\lambda},$$

$$R_{om} = \frac{3 \cdot 2303hc}{32\pi^3 N} \int \frac{\Delta\varepsilon d\lambda}{\beta\lambda}, \quad G_{om} = \frac{4n}{\beta} \frac{R_{om}}{D_{om}},$$

где n — коэффициент преломления кристалла, ε — десятичный молярный коэффициент поглощения, $\Delta\varepsilon$ — десятичный молярный коэффициент КД, $\beta = (n^2 + 2)/3$ — фактор Лоренца, N — число Авогадро, h — постоянная Планка, c — скорость света, мы получили следующие значения: $D_{om} \approx 4.9 \cdot 10^{-38}$ ед. СГСЭ, $R_{om} \approx 1.2 \cdot 10^{-39}$ ед. СГСЭ и $G_{om} \approx 0.1$, что характерно для переходов, разрешенных по симметрии в магнитном дипольном приближении [28].

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ЭПР

На рис. 5 приведены примеры спектров ЭПР, полученных на образце с магнитным полем \mathbf{H} , находящимся в плоскости $(01\bar{1}0)$. Углу $\theta = 0$ отвечает направление магнитного поля вдоль оси \mathbf{C}_3 . При этом направлении в полях, соответствующих g -факторам вблизи $g \approx 2.0$ и $g \approx 5.86$, видны соответственно линии $L1$ и $L3$ с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (HFS) из шести узких компонент. Разрешенная структура линии $L1$ наблюдается на фоне широкой линии $L1w$ с характерной шириной, сравнимой с расстоянием между крайними компонентами сверхтонкой структуры. Появление сверхтонкой структуры обусловлено наличием у ядра ненулевого спина I . Число компонент сверхтонкой структуры $2I + 1 = 6$ согласуется с величиной ядерного спина изотопа ${}^{55}\text{Mn}$ $I = 5/2$, природное содержание которого составляет 100% и позволяет с уверенностью

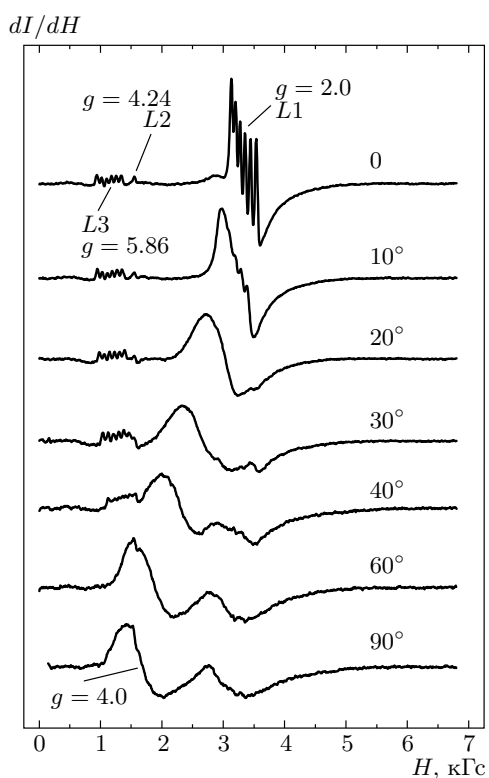


Рис. 5. Спектры ЭПР кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:0.1$ ат. % Mn. Спектры записаны на частоте $\nu \approx 9.32$ ГГц при комнатной температуре и с магнитным полем \mathbf{H} , находящимся в плоскости $(01\bar{1}0)$. Углу $\theta = 0$ отвечает направление магнитного поля вдоль оси третьего порядка \mathbf{C}_3 $[0001]$

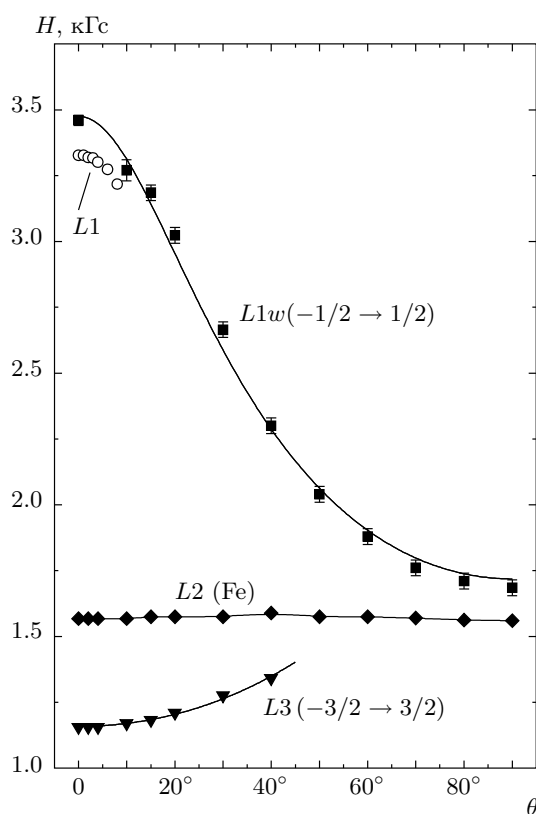


Рис. 6. Угловые зависимости положения линий $L1$, $L1w$, $L2$ и $L3$. Сплошные кривые для $L1w$ и $L3$ построены по формулам (15) и (22). Магнитное поле \mathbf{H} находится в плоскости $(01\bar{1}0)$. Углу $\theta = 0$ отвечает направление магнитного поля вдоль оси третьего порядка \mathbf{C}_3

дифференцировать в спектре линии, появление которых обусловлено этим изотопом марганца. В наших спектрах присутствует также узкая линия $L2$ без сверхтонкой структуры в магнитном поле, соответствующем g -фактору $g \approx 4.24$. Положение, интенсивность и форма этой линии практически не зависят от ориентации образца в магнитном поле для всех исследованных направлений. Угловые зависимости $H_r(\theta)$ положений наблюдаемых линий для ориентации магнитного поля в плоскости $(01\bar{1}0)$ — $L1$, $L1w$, $L2$ и $L3$ — представлены на рис. 6. Для ориентации магнитного поля в плоскости $(2\bar{1}\bar{1}0)$ угловые зависимости положений линий с точностью до ошибки эксперимента совпадали с угловыми зависимостями для плоскости $01\bar{1}0$. При изменении направления магнитного поля в плоскости (0001) угол θ остается неизменным и равным $\theta = 90^\circ$, в соответствии с этим вид спектра не зависел от ориентации

магнитного поля и практически совпадал со спектрами, записанными при $\theta = 90^\circ$ для ориентаций магнитного поля в плоскостях $(01\bar{1}0)$ и $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Разрешенная сверхтонкая структура на $g \approx 2.0$ при ориентации магнитного поля в плоскостях $(2\bar{1}\bar{1}0)$ и $(01\bar{1}0)$ наблюдалась лишь вблизи направления $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_3$. При отклонении магнитного поля от этого направления она довольно быстро размывается и исчезает при $\theta \geq 10^\circ$. При дальнейшем увеличении угла θ остается лишь широкая линия $L1w$, постепенно смещающаяся в сторону меньших полей вплоть до величин, соответствующих g -фактору $g \approx 4.0$ при $\theta \approx 90^\circ$.

Для уточнения параметров спектра в области сосуществования хорошо разрешенной сверхтонкой структуры и широкой линии мы провели его компьютерную аппроксимацию. Наилучшее соответствие с экспериментальной кривой при $\theta = 0$, когда разрешение сверхтонкой структуры макси-

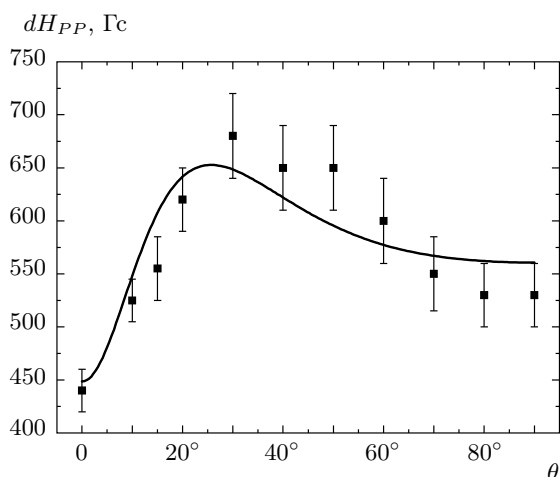


Рис. 7. Угловая зависимость ширины линии $L1w$. Сплошная кривая построена по формуле (19). Магнитное поле \mathbf{H} находится в плоскости $(01\bar{1}0)$. Углу $\theta = 0$ отвечает направление магнитного поля вдоль оси третьего порядка \mathbf{C}_3

мальное, было достигнуто для лоренцевой формы сверхтонких компонент с расстоянием по полю между экстремумами производной сигнала поглощения равным $dH_{LPP} = 31 \pm 1$ Гс и гауссовой формы широкой фоновой линии с расстоянием по полю между экстремумами $dH_{GPP} = 440 \pm 20$ Гс. При этом интегральная интенсивность (двойной интеграл) широкой линии приблизительно в $K = 6 \pm 1$ раз превзошла суммарную интегральную интенсивность шести сверхтонких компонент. Аппроксимация позволила определить величину резонансного поля для широкой линии $H_r^{L1w}(0) = 3460 \pm 20$ Гс и положение центра сверхтонкой структуры $H_r^{L1}(0) = 3327 \pm 3$ Гс.

Разрешенная сверхтонкая структура вблизи $g \approx 5.86$ при ориентации магнитного поля в плоскостях $(2\bar{1}\bar{1}0)$ и $(01\bar{1}0)$ наблюдалась в более широком диапазоне углов вплоть до величины $\theta \approx 40^\circ$. При этом центр ее заметно смещался в сторону больших полей, так что на границе существования величина g -фактора падала до $g \approx 5$. Заметим, что в отличие от области с $g \approx 2.0$, в этом случае в спектре отсутствовала широкая линия.

Угловая зависимость ширины линии $L1w$ $dH_{PP}(\theta)$, определяемой по расстоянию по полю между экстремумами производной, представлена на рис. 7. Видно, что в области углов $20^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ кривая имеет широкий максимум с $dH_{PPmax} \approx 680$ Гс и далее при приближении к $\theta = 90^\circ$ величина dH_{PP} стремится примерно к 530 Гс, что примерно на 90 Гс больше исходной ширины при $\theta = 0$.

6. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ЭПР

Как показано выше, наиболее вероятное место расположения ионов Mn — это позиции $1a$ замещения ионов Ga^{3+} , находящихся в кристаллическом поле октаэдрической симметрии, образованном шестью ионами кислорода (рис. 1). Известно также, что эти кислородные октаэдры слегка растянуты вдоль оси третьего порядка \mathbf{C}_3 . В соответствии с результатами оптических измерений дальнейшее рассмотрение будем проводить в предположении, что ионы Mn находятся в четырехвалентном состоянии Mn^{4+} с электронной конфигурацией $3d^3$. Хорошо известно [29], что основным состоянием ионов с электронной конфигурацией $3d^3$, находящихся в октаэдрическом окружении, является орбитальный синглет ${}^4A_{2g}$, а энергетический интервал до возбужденных состояний ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$ много больше величины спин-орбитальной связи. В этих условиях g -фактор оказывается практически изотропным и немного меньшим g -фактора свободного электрона с характерным значением 1.98. Магнитная сверхтонкая структура также оказывается изотропной, а электрическое квадрупольное взаимодействие очень мало. Наличие трех электронов с результирующим спином $S = 3/2$ приводит к тому, что орбитальный синглет оказывается четырехкратно вырожденным по спину. При наличии аксиального искажения — у нас это растяжение вдоль оси третьего порядка (но, в принципе, это может быть и искажение вдоль тетрагональной оси) — это вырождение снимается и образуется два дублета с характерным расщеплением между ними Δ (обычно порядка $\sim 0.1-1Kk_B$ (k_B — постоянная Больцмана), что примерно соответствует $0.07-0.7 \text{ см}^{-1} \cdot hc$, но может в случае значительных кристаллических искажений достигать и более существенных величин). Для адекватного описания наблюдаемого спектра необходимо также учесть неупорядоченность кристаллической структуры образца, проявляющуюся в разориентации локальных кристаллических осей \mathbf{C}_3 в местах расположения ионов марганца относительно основного направления оси образца \mathbf{C}_3 , а также в появлении спектра дополнительных (помимо исходных аксиальных, которые также могут незначительно меняться) ромбических искажений кислородных октаэдров. Указанные локальные искажения могут быть обусловлены, например, различного рода несовершенствами кристалла: вакансиями, примесями, появлением посторонних атомов, замещающих кислород, и прочими причинами. Но такие «сильные», если они находят-

ся в непосредственной близости от ионов марганца, дефекты должны приводить к кардинальной модификации ЭПР-спектра, чего не наблюдается в эксперименте. По-видимому, концентрация подобного рода дефектов не слишком велика. С другой стороны, в рассматриваемой структуре присутствуют нерегулярности, обусловленные хаотическим заполнением ионами Ga^{3+} и Si^{4+} $2d$ -тетраэдров (рис. 1). Эти ионы являются вторыми ближайшими катионными соседями ионов Mn^{4+} и располагаются примерно в равных количествах (6+6) в вершинах двух правильных шестиугольников. Ионы Mn^{4+} находятся на общей оси симметрии шестого порядка этих шестиугольников (для кристалла это ось третьего порядка \mathbf{C}_3) посередине между ними. Принадлежность ко второй координационной сфере определяет тонкое влияние на параметры деформации октаэдров, а большое число возможных вариантов размещения ионов Ga^{3+} и Si^{4+} по 12 возможным позициям — практически непрерывный их спектр. Действительно, число возможных вариантов размещения равно

$$N_{ns} = C_{12}^6 = \frac{12!}{6!(12-6)!} = 924,$$

либо при учете компенсации избыточного заряда четырехвалентного Mn^{4+} по отношению к замещаемому трехвалентному иону Ga^{3+}

$$N'_{ns} = C_{12}^5 = \frac{12!}{5!(12-5)!} = 792.$$

Конечно, не все типы размещения равновероятны: наиболее вероятное — симметричное размещение, когда трех- и четырехвалентные ионы последовательно чередуются — таких размещений всего два типа $N_s = A_2^2 = 2! = 2$. Заметим, что эти два типа размещения не совсем симметричны относительно плоскости, перпендикулярной оси \mathbf{C}_3 , и это может привести даже в этом случае к небольшому разбросу направлений локальных осей \mathbf{C}_{3i} . Ясно, что вероятность конкретного типа размещения должна уменьшаться с ростом неоднородности размещения: чем выше избыточный потенциал, обусловленный соседством одинаково заряженных ионов, тем меньше вероятность его реализации.

При учете аксиальных и локальных ромбических искажений кислородных октаэдров положение уровней энергии в магнитном поле и соответствующий спектр ЭПР i -го иона Mn^{4+} описываются спиновым гамильтонианом вида [29]

$$H_i = \mu_B [g_{zi}H_zS_{zi} + g_{xi}H_xS_{xi} + g_{yi}H_yS_{yi}] + D_i \left[S_{zi}^2 - \frac{S_i(S_i+1)}{3} \right] + E_i(S_{xi}^2 - S_{yi}^2) + A_{zi}S_{zi}I_{zi} + A_{xi}S_{xi}I_{xi} + A_{yi}S_{yi}I_{yi}. \quad (1)$$

Параметры кристаллического поля D_i и E_i задаются соответственно степенью аксиальных и ромбических искажений, константы A_{zi} , A_{xi} , A_{yi} — главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия, μ_B — магнетон Бора. Здесь также учтена возможная анизотропия g -фактора. Направления локальных осей \mathbf{x}_i , \mathbf{y}_i и \mathbf{z}_i определяются полем деформаций конкретного октаэдра. И, если оси \mathbf{z}_i (в наших обозначениях они совпадают с осями \mathbf{C}_{3i}) имеют предположительно небольшой разброс по направлениям $\Delta\theta_{0i}$ относительно оси кристалла \mathbf{C}_3 , то направления (взаимно перпендикулярных) осей \mathbf{x}_i и \mathbf{y}_i в плоскости, перпендикулярной \mathbf{C}_3 (а если быть точнее — \mathbf{C}_{3i}), в силу большого числа (около 10^3) возможных типов ромбических искажений и их симметричного относительно оси \mathbf{C}_3 распределения, могут изменяться во всем диапазоне углов. Это означает, что угол φ_i между локальной осью \mathbf{x}_i и проекцией приложенного магнитного поля \mathbf{H} на плоскость x_iy_i может принимать значения от 0 до 2π .

Для направлений магнитного поля вдоль осей \mathbf{x}_i , \mathbf{y}_i и \mathbf{z}_i собственные значения энергии гамильтониана (1) без учета сверхтонкого взаимодействия могут быть получены точно при произвольных соотношениях между величинами D_i , E_i и $g_{\alpha i}\mu_B H_{\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) [30].

В нулевом поле начальное расщепление между дублетами составляет величину $\Delta = 2[D^2 + 3E^2]^{1/2}$. Предполагая малость ромбических искажений, будем считать, что $|E_i| \ll |D_i|$. Если $h\nu < \Delta$, то могут наблюдаться только переходы между уровнями внутри дублетов. С учетом соотношения $|E_i| \ll |D_i|$ последнее неравенство можно представить в виде $h\nu < 2|D_i|$. Будем считать, что у нас выполняется даже более сильное соотношение: $h\nu \ll |D_i|$. Тогда для резонансных полей из точных собственных значений энергии рассматриваемого гамильтониана нетрудно получить

$$H_{zi(\pm 3/2)} = \frac{h\nu}{3g_{zi}\mu_B(1 - E_i^2/D_i^2)}, \quad (2)$$

$$H_{zi(\pm 1/2)} = \frac{h\nu}{g_{zi}\mu_B(1 - 3E_i^2/D_i^2)}, \quad (3)$$

$$H_{xi(\pm 3/2)} = \frac{h\nu}{3g_{xi}\mu_B(E_i/D_i + E_i^2/2D_i^2)}, \quad (4)$$

$$H_{xi(\pm 1/2)} = \frac{h\nu}{2g_{xi}\mu_B(1 - 3E_i/2D_i - 3E_i^2/4D_i^2)}, \quad (5)$$

$$H_{yi(\pm 3/2)} = \frac{h\nu}{3g_{yi}\mu_B(E_i/D_i - E_i^2/2D_i^2)}, \quad (6)$$

$$H_{yi(\pm 1/2)} = \frac{h\nu}{2g_{yi}\mu_B(1 + 3E_i/2D_i - 3E_i^2/4D_i^2)}. \quad (7)$$

Индексы « $\pm 3/2$ » и « $\pm 1/2$ » классифицируют собственные состояния, между которыми происходит переход, причем корректными, т. е. отражающими величину проекции спина, они являются только для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}_i$. В остальных случаях им соответствуют просто верхний и нижний (при $D > 0$) крамерсовы дублеты.

Как уже указывалось выше, для ионов с электронной конфигурацией $3d^3$, находящихся в октаэдрическом окружении, g -фактор оказывается практически изотропным и немного меньшим g -фактора свободного электрона $\Delta g = g_s - g \approx 0.02$. При наличии аксиальных и небольших ($|E_i| \ll |D_i|$) ромбических искажений появляющаяся неизотропность g -фактора не может превысить по абсолютной величине исходного его отличия от g_s : $|g_z - g_{x(y)}| < \Delta g$ [29]. В соответствии с этим будем в дальнейшем полагать, что $g_{xi} \approx g_{yi} \equiv g_{\perp} \approx g_{zi} \equiv g_{\parallel} = g = g_{\parallel exp}$, где $g_{\parallel exp} = 1.980 \pm 0.002$ — экспериментальное значение g -фактора при направлении магнитного поля вдоль оси \mathbf{C}_3 . Это значение будет получено ниже из анализа расщепленного спектра $L1$ при $\theta = 0$.

Рассмотрим ситуацию, когда поле направлено по оси \mathbf{C}_3 . Спектр вблизи $g = 2$ состоит, как уже указывалось, из линии $L1$, расщепленной на шесть компонент хорошо разрешенной сверхтонкой структуры, и существенно более интенсивной широкой линии $L1w$, смещенной относительно центра сверхтонкой структуры в большие поля. Объяснение возникновения такого вида спектра состоит, на наш взгляд, в следующем. Расщепленная линия $L1$ формируется, в основном, сигналом от ионов Mn^{4+} , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле без ромбических искажений. Этому случаю соответствует симметричное расположение ионов Ga^{3+} и Si^{4+} во второй координационной сфере, и вероятность такого типа размещения максимальная по отношению ко всем прочим типам размещения. В отсутствие ромбических искажений величина резонансного поля $H_{L1}(0)$ определяется формулой (3), в которой надо положить $E_i = 0$, т. е.

$$H_{L1}(0) = H_{zi(\pm 1/2)} = \frac{h\nu}{g_{zi}\mu_B} \approx \frac{h\nu}{g_{\parallel exp}\mu_B}.$$

Из измеренного значения резонансного поля $H_{L1}(0)$ получается экспериментальное значение

g -фактора. Для корректного его определения необходимо в гамильтониане (1) учесть члены, ответственные за сверхтонкое взаимодействие $A_{zi}S_{zi}I_{zi} + A_{xi}S_{xi}I_{xi} + A_{yi}S_{yi}I_{yi}$. При малых или отсутствующих ромбических искажениях можно считать, что $A_{xi} \approx A_{yi} = A_{\perp}$. Обозначим также $A_{zi} \approx A_{\parallel}$. При дополнительном условии малости сверхтонкого взаимодействия $|A_{\parallel}|, |A_{\perp}| \ll h\nu$ энергии уровней крамерсовых дублетов с точностью до членов второго порядка малости определяются выражениями [29, 31]

$$W_{Mm}^{(z)} \approx g\mu_B H M \pm D + A_{\parallel} m \left\{ M + \frac{A_{\perp}^2}{2A_{\parallel}h\nu} [M^2 - S(S+1)] \right\} + \frac{A_{\perp}^2}{2h\nu} M [I(I+1) - m^2]. \quad (8)$$

Здесь M и m — проекции электронного и ядерного спинов на поле \mathbf{H} , знак «+» относится к проекциям $M = \pm 3/2$, знак «-» — к проекциям $M = \pm 1/2$. Из этого выражения находим величины резонансных полей для переходов $(-M, m) \rightarrow (M, m)$,

$$H = \frac{h\nu}{2g\mu_B|M|} - \frac{A_{\parallel}m}{g\mu_B} - \frac{A_{\perp}^2}{2g\mu_B h\nu} [I(I+1) - m^2], \quad (9)$$

и расщепление по полю между соседними (m и $m-1$) компонентами сверхтонкой структуры,

$$\Delta H_{HFS} = \frac{A_{\parallel}}{g\mu_B} - \frac{A_{\perp}^2}{g\mu_B h\nu} \left(m - \frac{1}{2} \right). \quad (10)$$

Второй член в этом выражении приводит к неэквидистантности в сверхтонкой структуре (она отчетливо видна на экспериментальных спектрах). Для $m = 1/2$ этот член равен нулю и расстояние между этими сверхтонкими компонентами линии $L1$ дает возможность определить константу $A_{\parallel} = (81 \pm 0.5) \text{ Гс} \cdot g\mu_B = (75.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot hc$. Из экспериментальных данных по неэквидистантности между компонентами сверхтонкой структуры мы определили константу $A_{\perp} = (160 \pm 8) \text{ Гс} \cdot g\mu_B = (149 \pm 7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot hc$. При расчете использованного выше экспериментального значения g -фактора $g_{\parallel exp} = 1.980 \pm 0.002$ при помощи выражения (9) мы учли также, что спектр как целое смещается для линии $L1$ в меньшие поля на величину

$$\delta H_{sh} = \frac{A_{\perp}^2 I(I+1)}{2g\mu_B h\nu} = 35 \pm 1 \text{ Гс}.$$

Широкая (смещенная) линия $L1w$ при $\theta = 0$ формируется сигналом от ионов Mn^{4+} , находящихся

в местах, где октаэдрическое кристаллическое поле имеет помимо аксиальных ромбические искажения. Наличие спектра ромбических искажений в соответствии с выражением (3) приводит к размазыванию сверхтонкой структуры и к общему смещению линии в большие поля. Кроме того, как мы увидим ниже, зависимость резонансного поля от угла θ приводит при разбросе направлений локальных осей \mathbf{z}_i и соответствующем ему разбросе углов θ к дополнительному расширению линии $L1w$ и размазыванию сверхтонкой структуры линии $L1$.

Двойным интегрированием линий $L1$ и $L1w$, обусловленных переходом $-1/2 \rightarrow +1/2$, мы оценили величину магнитной восприимчивости в расчете на один атом марганца: $\chi_1 = \chi/n_{Mn}$, (n_{Mn} — абсолютная концентрация атомов марганца). Ее экспериментальное значение составило $\chi_1 = (0.6 \pm 0.15) \cdot 10^{-2} \mu_B^2/k_B K$. Для слабозадействующих магнитных моментов в соответствии с законом Кюри величина χ_1 дается выражением $\chi_1 = \beta S(S+1)g^2 \mu_B^2/3k_B T$, где β определяется относительной вероятностью рассматриваемого перехода. В нашем случае эта вероятность равна $\beta = 4/(3+4+3) = 2/5$ [29]. Теперь, используя экспериментальные значения χ_1 , g и $T = 293$ К, мы получили оценку величины $S_{exp} = 1.4 \pm 0.3$, которая в пределах погрешности эксперимента хорошо согласуется с нашим предположением о валентном состоянии ионов марганца ($4+$) и их спине $S = 3/2$.

Несмотря на то, что относительная доля симметричных размещений ионов Ga^{3+} и Si^{4+} , когда формируется линия $L1$, невелика — она составляет лишь величину порядка $\alpha \approx N_s/(N_s + N'_{ns}) = 1/858$, интегральная интенсивность этой линии, как отмечено выше, всего в $K = 6 \pm 1$ раз меньше интегральной интенсивности широкой линии $L1w$. Сравнение этих величин позволяет оценить характерную величину избыточного потенциала состояний $\Delta\varphi$, возникающего при несимметричном расположении ионов Ga^{3+} и Si^{4+} :

$$\alpha K \approx \exp\left(-\frac{e\Delta\varphi}{k_B T}\right), \quad \Delta\varphi \approx -\frac{k_B T}{e} \ln(\alpha K) \approx 0.13 \text{ В.}$$

Здесь e — модуль заряда электрона.

Перейдем к рассмотрению ситуации, когда поле перпендикулярно оси \mathbf{C}_3 . Резонансные поля $H_{xi(\pm 1/2)}$ и $H_{yi(\pm 1/2)}$, как следует из формул (5) и (7), составляют примерно половину от поля $H_{L1}(0) = h\nu/g\mu_B = H_r^{L1}(0) + \delta H_{sh} = 3362 \pm 4$ Гс и их величины зависят от того, как направлено магнитное поле: по оси \mathbf{x}_i или \mathbf{y}_i . В эксперименте у нас задано направление магнитного поля относительно

осей кристалла. Когда поле перпендикулярно оси \mathbf{C}_3 , то, как указывалось выше, угол φ между ним и локальными осями \mathbf{x}_i может быть произвольным. В работе [32] получено секулярное уравнение, соответствующее гамильтониану (1), в предположении изотропности g -фактора и без учета сверхтонкого взаимодействия. Из него следует, что в условиях нашей задачи, когда $|E_i| \ll |D_i|$ и $h\nu \ll |D_i|$, для величины резонансного поля, приложенного перпендикулярно оси \mathbf{C}_3 , может быть использовано приближение

$$H_{\perp i(\pm 1/2)} \approx \frac{h\nu}{2g\mu_B \left(1 - \frac{3E_i}{2D_i} \cos 2\varphi_i - \frac{3E_i^2}{4D_i^2} \cos^2 2\varphi_i\right)}, \quad (11)$$

верное с точностью до членов второго порядка малости во всем диапазоне углов φ_i , за исключением, быть может, небольших областей, в которых не выполняются условия $|\cos 2\varphi_i| \gg |E_i/D_i|$.

Ожидаемые величины резонансных полей $H_{xi(\pm 3/2)}$ и $H_{yi(\pm 3/2)}$ ((4) и (6)) должны примерно в $(2/3)|D_i/E_i| \gg 1$ раз превышать характерные величины резонансных полей $H_{xi(\pm 1/2)}$ и $H_{yi(\pm 1/2)}$ ((5) и (7)). В наших спектрах каких-либо признаков, указывающих на наличие этих линий, не проявилось при развертке магнитного поля до $H_{max} \approx 9.5$ кГс. Это означает, что

$$|E_i/D_i|_{max} \leq 2H_{\perp}/3H_{max} \approx 2 \cdot 1.7/3 \cdot 9.5 \approx 1/8.$$

Перейдем к более подробному рассмотрению угловых зависимостей ширины и положения линии $L1w$. В работе [33] получена приближенная формула для положения линии во всем диапазоне углов θ_i при наличии аксиальных искажений:

$$H_r(\theta_i) = \frac{h\nu}{g_{eff}(\theta_i, D_i)\mu_B}, \quad (12)$$

где эффективная величина g -фактора дается выражением

$$g_{eff}(\theta_i) = \left[g_{\parallel}^2 + (4g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \sin^2 \theta_i\right]^{1/2} \times \left[1 - \frac{3(g_{\perp}\mu_B H(\theta_i))^2 3 \sin^2 \theta_i (3 \sin^2 \theta_i - 1)}{8D_i^2 (3 \sin^2 \theta_i + 1)}\right]. \quad (13)$$

Учитывая малость ромбических искажений, мы модифицировали это приближение, используя в соответствии с формулами (3) и (11) для входящих в него g_{\parallel} - и g_{\perp} -факторов выражения

$$g_{\parallel eff} = g\mu_B \left(1 - \frac{3E_i^2}{D_i^2}\right), \quad (14)$$

$$g_{\perp eff} = g\mu_B \left(1 - \frac{3E_i}{2D_i} \cos 2\varphi_i - \frac{3E_i^2}{4D_i^2} \cos^2 2\varphi_i\right).$$

После усреднения в формуле (12) (с учетом равенств (14)) по i получаем с точностью до членов второго порядка малости выражение для величины результирующего резонансного поля:

$$\langle H_r(\theta_i, \varphi_i, \eta_i, D_i) \rangle \approx \frac{h\nu}{g\mu_B} (1 + 3 \sin^2 \theta)^{-1/2} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{3\langle \eta_i^2 \rangle}{1 + 3 \sin^2 \theta} \left(1 - \frac{5 \sin^2 \theta}{4} + \frac{9 \sin^4 \theta}{1 + 3 \sin^2 \theta} \right) \right] \times$$

$$\times \left[1 - \frac{3(g\mu_B H(\theta))^2 3 \sin^2 \theta (3 \sin^2 \theta - 1)}{8\langle D_i^2 \rangle (1 + 3 \sin^2 \theta)} \right]^{-1}. \quad (15)$$

Здесь введено обозначение $\eta_i = E_i/D_i$ и учтено, что $\langle \theta_i \rangle = \theta$ вследствие предполагаемого небольшого и симметричного разброса осей \mathbf{C}_{3i} .

На рис. 6 сплошная кривая, проходящая через экспериментальные точки зависимости $L1w$, построена по этой формуле. Видно, что она довольно хорошо их описывает. Наилучшее соответствие было достигнуто для величин параметров $\langle \eta_i^2 \rangle = \langle E_i^2/D_i^2 \rangle = (11.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-3}$ и $\langle D_i^2 \rangle \rightarrow \infty$. Минимально возможное значение параметра $\langle D_i^2 \rangle$, при котором согласно критерию χ^2 отклонения экспериментальных значений от теоретических еще не становятся высокосignificantными, определяется условием $\sqrt{\langle D_i^2 \rangle} \geq (3-4)h\nu \approx (0.9-1.2) \text{ см}^{-1} \cdot hc$.

При описании угловой зависимости ширины линии $L1w$ необходимо учесть вклады различной природы. Это, во-первых, собственное однородное уширение, обусловленное, как правило, различными релаксационными процессами. Его можно оценить по ширине индивидуальных компонент сверхтонкой структуры. Как мы отметили выше, они имеют лоренцеву форму с шириной $dH_{LPP} = 31 \pm 1$ Гс. Во-вторых, это неоднородное уширение, обусловленное неразрешенной сверхтонкой структурой, разбросом $\Delta\theta_{0i}$ направлений локальных осей \mathbf{C}_{3i} , разбросом констант E_i, D_i и углов φ_i . Вклад во второй момент линии из-за сверхтонкого взаимодействия определяется известным выражением [34, 35]:

$$M_{2HFS} \approx \frac{A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta}{3(g\mu_B)^2} I(I+1). \quad (16)$$

Вклад во второй момент вследствие разброса резонансных полей из-за распределения параметров кристаллического поля (углов и констант) можно оценить, зная вид зависимости этих полей от

параметров $H_r(\theta, \varphi_i, \eta_i, D_i)$ и величины среднеквадратичных разбросов (отклонений) этих параметров. Величина среднеквадратичного отклонения резонансного поля, определяющая вклад во второй момент [34], при условии независимости параметров может быть найдена из соотношения

$$\langle (dH_r(\theta, \varphi, \eta, D))^2 \rangle \approx$$

$$\approx \left\langle \left(\frac{dH_r}{d\theta} d\theta + \frac{dH_r}{d\eta} d\eta + \frac{dH_r}{dD} dD \right)^2 \right\rangle \approx$$

$$\approx \left\langle \left(\frac{dH_r}{d\theta} \right)^2 \right\rangle \langle (d\theta)^2 \rangle + \left\langle \left(\frac{dH_r}{d\eta} \right)^2 \right\rangle \langle (d\eta)^2 \rangle +$$

$$+ \left\langle \left(\frac{dH_r}{dD} \right)^2 \right\rangle \langle (dD)^2 \rangle. \quad (17)$$

Здесь и ниже для простоты опущены индексы i . Используя выражения (12), (13), (14), для вклада во второй момент, обусловленного разбросом параметров, при помощи соотношения (17) с точностью до членов второго порядка малости получим

$$M_{2\theta\eta} = \langle (dH_r(\theta, \varphi, \eta, D))^2 \rangle \approx$$

$$\approx 9 \left(\frac{h\nu}{g\mu_B} \right)^2 (1 + 3 \sin^2 \theta)^{-3} [\sin^2 \theta \cos^2 \theta \langle (\Delta\theta)^2 \rangle +$$

$$+ 2 (\sin^4 \theta + \langle (\Delta\eta)^2 \rangle) \langle (\Delta\eta)^2 \rangle]. \quad (18)$$

При выводе формулы (18) мы предположили, что распределение параметра $\eta_i = E_i/D_i$ является приблизительно гауссовым и, кроме того, так как знак параметра E_i может быть произвольным (он меняется при изменении направления ромбического искажения, а величина D_i вследствие малости этих искажений практически не изменяется), среднее значение $\langle \eta_i \rangle = \langle E_i/D_i \rangle$ близко к нулю. Это позволило нам использовать соотношения $\langle \eta^4 \rangle = 3\langle \eta^2 \rangle^2$ и $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle = \langle \eta^2 \rangle - \langle \eta \rangle^2 \approx \langle \eta^2 \rangle$.

Для случая, когда вклад в ширину линии определяется совместным действием однородного и неоднородного уширений, результирующую ширину линии dH_{PP} можно определить при помощи известного соотношения, полученного в работе [35]:

$$dH_{PP} \approx \frac{dH_{LPP}}{2} + \sqrt{\left(\frac{dH_{LPP}}{2} \right)^2 + (dH_{GPP})^2}.$$

(Экспериментально наблюдаемые широкие резонансные кривые $L1w$ имели приблизительно гауссову форму, что свидетельствует о доминирующей роли неоднородного уширения.)

Величина неоднородного уширения dH_{GPP} задается суммарным вторым моментом: $dH_{GPP} = 2\sqrt{M_{HFS} + M_{2\theta\eta}}$, откуда для ширины линии окончательно получаем

$$dH_{PP} \approx \frac{dH_{LPP}}{2} + \sqrt{\left(\frac{dH_{LPP}}{2}\right)^2 + 4(M_{HFS} + M_{2\theta\eta})}. \quad (19)$$

На рис. 7 сплошная кривая построена по формуле (19). Наилучшее соответствие получено для следующих значений параметров: среднеквадратичного отклонения угла θ —

$$\sqrt{\langle(d\theta)^2\rangle} \equiv \sqrt{\langle(\Delta\theta_i)^2\rangle} = (6.3 \pm 0.4)^\circ,$$

среднеквадратичного разброса отношения E_i/D_i —

$$\langle(d\eta)^2\rangle \equiv \left\langle \left(\Delta \frac{E_i}{D_i} \right)^2 \right\rangle = (11.5 \pm 1.4) \cdot 10^{-3}.$$

Видно, что

$$\left\langle \left(\Delta \frac{E_i}{D_i} \right)^2 \right\rangle \approx \left\langle \frac{E_i^2}{D_i^2} \right\rangle.$$

Это подтверждает правильность нашего предположения о том, что среднее значение $\langle E_i/D_i \rangle$ близко к нулю. Кроме того, для адекватного описания угловой зависимости ширины линии нам пришлось для величины константы сверхтонкого расщепления A_\perp взять значение $A_\perp = (112 \pm 9) \text{ Гс} \cdot g\mu_B$, почти в полтора раза меньшее, чем то, которое было получено непосредственно из анализа расщепленной сверхтонкой структуры при $\theta = 0$. Это расхождение может быть обусловлено как неточностью описания сверхтонкой структуры выражением (9), в которое параметр A_\perp входит лишь в квадратичный член (с точностью до которого и верно само описание), так и ограниченной применимостью приближения (19), когда наблюдаемая ширина экспериментальной линии сравнима или даже меньше расстояния между крайними компонентами сверхтонкой структуры [35]. Например, для $A_\perp \approx 160 \text{ Гс} \cdot g\mu_B$ расстояние между крайними компонентами при $\theta = 90^\circ$ должно было бы составить [29]: $\Delta H = 5\Delta H_{HFS}(90^\circ) = 5A_\perp/g\mu_B \approx 800 \text{ Гс} \geq dH_{PP}(90^\circ) \approx 500 \text{ Гс}$.

Из простых геометрических соображений можно связать отклонение $\Delta\theta_{0i}$ локальной оси \mathbf{C}_{3i} от оси \mathbf{C}_3 с величиной отклонения $\Delta\theta_i = \theta_i - \theta$ угла между магнитным полем и осью \mathbf{C}_{3i} от заданного угла

θ между магнитным полем и осью \mathbf{C}_3 . Если отклонение локальной оси таково, что угол между плоскостями \mathbf{HC}_3 и $\mathbf{C}_3\mathbf{C}_{3i}$ равен γ_i , то для малых отклонений, когда $\Delta\theta_{0i} \ll \theta$, $\Delta\theta_{0i} \cos \gamma_i \approx \Delta\theta_i$, откуда для среднеквадратичного разброса по углу осей \mathbf{C}_{3i} имеем

$$\sqrt{\langle(d\theta_{0i})^2\rangle} \approx \sqrt{2\langle(\Delta\theta_i)^2\rangle} = (9 \pm 0.6)^\circ. \quad (20)$$

Для линии $L1$, по предположению, ромбические искажения отсутствуют и ее размазывание при отклонении поля от оси \mathbf{C}_3 обусловлено, в основном, разбросом локальных осей \mathbf{C}_{3i} . Оценим величину этого разброса, зная угол $\theta \approx 10^\circ$, при котором это происходит. Из формул (18) и (19) получаем, что ширина линии отдельной сверхтонкой компоненты при условии $\Delta\eta_i \equiv 0$ составит

$$dH_{PP}^{HFS} \approx \frac{dH_{LPP}}{2} + \left\{ \left(\frac{dH_{LPP}}{2} \right)^2 + \left(\frac{6h\nu}{g\mu_B} \right)^2 \times \right. \\ \left. \times (1+3\sin^2\theta)^{-3} [\sin^2\theta \cos^2\theta \langle(\Delta\theta_{L1i})^2\rangle] \right\}^{1/2}. \quad (21)$$

Приравнивая ее расстоянию между сверхтонкими компонентами $\Delta H_{HFS} \approx 81 \text{ Гс}$, для среднеквадратичного разброса осей при симметричном кристаллическом окружении в соответствии с (20) получим $\sqrt{\langle(\Delta\theta_{0L1i})^2\rangle} \approx \sqrt{2\langle(\Delta\theta_{L1i})^2\rangle} \approx 1.7^\circ$.

Перейдем к анализу линии $L3$. Наличие ромбических искажений приводит к тому, что состояния, обозначенные у нас как $\pm 3/2$, не являются, в действительности, при конечном отношении $|E/D|$ чистыми. К ним с относительным весом примерно $(\sqrt{3}/2)|E/D|$ подмешаны, соответственно, состояния $\mp 1/2$. Это приводит к тому, что «запрещенный» переход $-3/2 \rightarrow +3/2$ становится частично разрешенным: относительная его вероятность по отношению к переходу $-1/2 \rightarrow +1/2$ составляет примерно $9E^2/4D^2$ [29]. Если для оценки отношения E^2/D^2 взять полученное выше его экспериментальное среднеквадратичное значение $\langle E_i^2/D_i^2 \rangle = (11.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-3}$, то для относительной вероятности рассматриваемых переходов получим величину $1:(40 \pm 5)$. Положение же его в магнитном поле определяется выражениями (2) и (9), и с точностью до поправок второго порядка малости резонансное поле примерно в 3 раза меньше, чем для перехода $-1/2 \rightarrow +1/2$. Заметим, что в формировании этого перехода участвуют преимущественно те ионы, которые участвуют и в формировании широкой линии $L1w$ — именно для них $E/D \neq 0$. Под эти характеристики довольно хорошо подходит линия $L3$. Действительно, помимо соответствия положения в

магнитном поле, сравнение интегральных интенсивностей линий $L3$ и $L1w$ дает отношение $1:(50 \pm 8)$, что также соответствует ожидаемой величине. (Вообще говоря, из последнего отношения следует еще одна независимая оценка среднего значения отношения $\langle E_i^2/D_i^2 \rangle = (9 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$, довольно близкая к оценке, полученной из анализа положения линии $L1w$.)

Еще одним аргументом, указывающим на то, что линия $L3$ обусловлена «запрещенным» переходом $-3/2 \rightarrow +3/2$, является вид ее сверхтонкого расщепления. Как видно из формулы (10), расстояние между компонентами сверхтонкой структуры для переходов $-1/2 \rightarrow +1/2$ и $-3/2 \rightarrow +3/2$ должны совпадать. В эксперименте эти расстояния практически совпадают (и равны примерно 81 Гс), хотя незначительные различия и присутствуют — для линии $L3$ заметно меньше выражена неэквидистантность, обусловленная членами второго порядка малости — здесь хуже выполняются условия $|A_{\parallel}|, |A_{\perp}| \ll g\mu_B H$. Заметим, что если бы мы попытались описать линию $L3$ при помощи разрешенного перехода с $\Delta M = 1$, и при этом использовали «наблюдаемое» значение g -фактора $g_{vis} \approx 5.86$, то в соответствии с формулой (8) получили бы для расстояния между компонентами сверхтонкой структуры $\Delta H_{HFS} \approx A_{\parallel}/g_{vis}\mu_B$ для той же константы сверхтонкого взаимодействия величину почти в три раза меньшую, что явно противоречит эксперименту.

Из формулы (15) следует, что определяющим в угловой зависимости положения линии $L1w$ является первый множитель. Мы не проводили подробного анализа положения линии $L3$, однако по аналогии с угловой зависимостью для линии $L1w$ предположили, что она должна подчиняться функции вида

$$H_r(\theta) \approx H_r(0)(1 - P \sin^2 \theta)^{-1/2}. \quad (22)$$

На рис. 6 сплошная кривая, проходящая через экспериментальные точки зависимости $L3$, построена по этой формуле, в которой в качестве параметра $H_r(0)$ использовано экспериментальное значение резонансного поля при $\theta = 0$, $H_r(0) = H_{L3}(0) = 1158$ Гс, а подгоночный параметр $P = 0.63$ выбран так, чтобы получилось наилучшее соответствие с экспериментальными данными. Видно, что при этом удалось достичь довольно хорошего совпадения аппроксимирующей кривой с экспериментальными точками.

Теперь посмотрим, почему сверхтонкая структура линии $L3$ не размывается и не появляется широкая линия $L3w$ — аналог $L1w$. Аналогично тому, как были получены формулы (18), (19) и (21), с учетом (2) и (22) для ширины сверхтонкой компоненты

линии $L3$ можно для не очень больших углов θ получить оценку

$$dH_{L3PP} \approx \frac{dH_{LPP}}{2} + \left\{ \left(\frac{dH_{LPP}}{2} \right)^2 + \frac{4H_{L3}^2(0)}{1 - P \sin^2 \theta} \times \left[2\langle \eta_i^2 \rangle + \frac{P^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \langle (\Delta\theta_i)^2 \rangle}{(1 - P \sin^2 \theta)^2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (23)$$

При $\theta = 0$ (23) дает $dH_{L3PP} \approx 55$ Гс, что в полтора раза меньше расстояния между сверхтонкими компонентами и позволяет сверхтонкой структуре оставаться хорошо разрешенной. С отклонением от нулевого угла разрешение из-за роста ширины компоненты постепенно ухудшается. В соответствии с (23) ширина компоненты сравнивается с величиной сверхтонкого расщепления $dH_{L3PP} \approx \Delta H_{HFS} \approx 81$ Гс лишь при $\theta \approx 20^\circ$. Это и объясняет довольно широкий диапазон существования рассматриваемой линии.

Перейдем к обсуждению линии $L2$ с $g \approx 4.24$. Во многих случаях гамильтониан вида (1) оказывается пригодным для описания спектров ионов с конфигурацией $3d^5$ и спином $S = 5/2$ [36, 37]. Если оба параметра D_i и E_i отличны от нуля, то нахождение расщепления уровней энергии даже при условии $|E_i|, |D_i| \gg g\mu_B H, |A_{xi}|, |A_{yi}|, |A_{zi}|$ представляет из себя довольно трудную задачу, в результате решения которой g -фактор получается тензорной величиной. Задача упрощается, если параметр $|D| \ll |E|$, т. е. когда доминирующими являются ромбические искажения [37]. В этом случае в отсутствие сверхтонкого взаимодействия в нулевом магнитном поле образуются три пары дважды вырожденных уровней с энергиями $W = 0, \pm 2\sqrt{7} E_i$. При приложении магнитного поля эти уровни расщепляются, причем уровню $W = 0$ соответствует изотропный g -фактор $g = 30/7 = 4.286$, а расщепление верхнего и нижнего уровней получается сильно анизотропным с главными значениями g -тензора, равными 9.678, 0.858 и 0.607.

Наблюдаемая линия с $g \approx 4.24$ может быть обусловлена, на наш взгляд, примесными ионами железа Fe^{3+} , имеющими электронную конфигурацию $3d^5$, спин $S = 5/2$ и расположенными в $3f$ -тетраэдрах. Известно [1, 2], что в рассматриваемой структуре присутствуют три типа этих тетраэдров, повернутых друг относительно друга на 60° (рис. 1). Кроме того, каждый из них соседствует с четырьмя $2d$ -тетраэдрами, хаотически заполненными ионами Ga^{3+} и Si^{4+} . Разные варианты заполнения приводят к появлению $C_4^2 = 4!/(2! \cdot 2!) = 6$ типов раз-

лично деформированных $3f$ -тетраэдров. У различных деформированных тетраэдров различаются значения констант кристаллического поля и направления кристаллических осей (ребер), т. е. они, по существу, слегка различно ориентированы. Это означает, что имеется $3C_4^2 = 3 \cdot 6 = 18$ различных вариантов ориентации $3f$ -тетраэдров. Известно также, что эти тетраэдры изначально преимущественно деформированы так, что центральный катион смещен к кислород-кислородному ребру. Это означает наличие ромбических искажений. В силу того, что величина изотропного g -фактора $g = 30/7$ непосредственно от величины константы E_i не зависит, в ЭПР-эксперименте должна наблюдаться только линия с этим g -фактором, а линия, соответствующая анизотропно расщепленным уровням, должна сильно ушириться и может оказаться ненаблюдаемой, что и подтверждается экспериментом. Полученная величина изотропного g -фактора $g \approx 4.24$ довольно хорошо согласуется с теоретическим значением и подтверждает наше предположение о возможном источнике этого ЭПР-сигнала. Оценка концентрации ионов Fe^{3+} из интенсивности линии дает величину порядка 10^{-4} ат. %.

7. ВЫВОДЫ

Исследованы спектры поглощения, КД и люминесценции кристалла LGS:Mn. В области разрешенных по спину переходов в спектрах КД отмечены как положительные, так и отрицательные полосы. Величина силы вращения для перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ характерна для переходов, разрешенных по симметрии в магнитном дипольном приближении.

В области запрещенных по спину переходов интенсивность полос КД отрицательного знака на два порядка меньше интенсивности соответствующих полос переходов, разрешенных по спину. В спектре люминесценции активно только самое низкое из возбужденных 2E_g -состояние.

Таким образом, в случае кристалла LGS:Mn выявлено полное соответствие между наблюдаемыми полосами в спектрах поглощения, КД и люминесценции и переходами, характерными для иона Mn^{4+} (d^3) в октаэдрическом окружении. Этот результат позволяет утверждать, что ионы марганца при допировании кристалла LGS в процессе выращивания входят в решетку LGS в позицию $1a$ в степени окисления $4+$.

Анализ спектров ЭПР также показал, что ионы

марганца занимают позиции в центре $1a$ -октаэдров в валентном состоянии Mn^{4+} . Валентное состояние однозначно идентифицировано по экспериментальной оценке величины спина $S_{exp} = 1.4 \pm 0.3$ из величины магнитной восприимчивости, полученной двойным интегрированием спектра. Спектр ЭПР хорошо описывается гамильтонианом вида (1) с величинами спина $S = 3/2$, изотропного g -фактора $g = g_{||exp} = 1.980 \pm 0.002$, учитывающим аксиальные и относительно небольшие различные по величине и направлению локальные ромбические искажения кислородных октаэдров. Получены выражения для ориентационных зависимостей ширины и положения линий через параметры кристаллического поля и разброс направлений осей аксиальных искажений C_{3i} . Из сопоставления с экспериментальными данными сделаны следующие оценки:

$$\sqrt{\langle D_i^2 \rangle} \geq (3-4)h\nu \approx (0.9-1.2) \text{ см}^{-1} \cdot hc,$$

$$\left\langle \frac{E_i^2}{D_i^2} \right\rangle = (11.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-3},$$

$$\left\langle \left(\Delta \frac{E_i}{D_i} \right)^2 \right\rangle = (11.5 \pm 1.4) \cdot 10^{-3},$$

$$\sqrt{\langle (\Delta\theta_{0i})^2 \rangle} = (9 \pm 0.6)^\circ.$$

По хорошо разрешенной картине сверхтонкой структуры, возникающей от небольшой, порядка $1/6$, доли ионов Mn^{4+} , находящихся в кристаллическом поле без ромбических искажений, оценены константы сверхтонкого взаимодействия $A_{||} = (75.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot hc$, $A_{\perp} = (149 \pm 7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot hc$. По размыванию сверхтонкой структуры при отклонении магнитного поля от оси C_{3i} оценен разброс направлений локальных осей C_{3i} октаэдров без ромбических искажений $\sqrt{\langle (\Delta\theta_{0Li})^2 \rangle} \approx 1.7^\circ$. Показано, что слабая линия, наблюдаемая в полях, составляющих примерно $1/3$ от величины резонансного поля основного $M = -1/2 \rightarrow M = +1/2$ перехода, обусловлена «запрещенным» переходом $M = -3/2 \rightarrow M = +3/2$. На это однозначно указывают как положение линии, так и ее интенсивность, составляющая, в соответствии со степенью подмешивания к состояниям « $\pm 3/2$ » состояний « $\mp 1/2$ », с хорошей точностью долю $(9/4)\langle E_i^2/D_i^2 \rangle$ [29] от интенсивности основного перехода.

В спектре также присутствует слабая линия с изотропным g -фактором $g \approx 4.24$, которая может быть обусловлена небольшим (около 10^{-4} ат. %) количеством находящихся в валентном состоянии Fe^{3+}

примесных атомов железа, расположенных в $3f$ -тетраэдрах с сильными ромбическими искажениями.

Авторы благодарны Б. В. Миллю за предоставленные кристаллы, за обсуждение статьи и ценные замечания по ее содержанию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Белоконова, М. А. Симонов, А. В. Буташии, Б. В. Милль, Н. В. Белов, *ДАН СССР* **255**, 1099 (1980).
2. А. А. Каминский, Б. В. Милль, С. Э. Саркисов и др., *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов*, Наука, Москва (1986).
3. В. И. Бурков, Е. П. Передерей, Е. В. Федотов, Б. В. Милль, Ю. В. Писаревский, *Кристаллография* **53**, 892 (2008).
4. В. И. Бурков, А. Ф. Константинова, Б. В. Милль и др., *Кристаллография* **58**, 652 (2009).
5. К. А. Калдыбаев, А. Ф. Константинова, З. Б. Перекалина, *Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов*, Инст. СЭ и ПЭПИ, Москва (2000).
6. А. Е. Nosenko, R. Ye. Leshcuk, and B. V. Padlyak, *Radiation Effects and Defects in Solids* **135**, 55 (1995).
7. А. Е. Nosenko and А. А. Sel'skii, *J. Appl. Spectroscopy* **65**, 992 (1998).
8. А. А. Sel'skii, *J. Appl. Spectroscopy* **68**, 486 (2001).
9. Б. В. Милль, А. В. Буташии, А. А. Эллерн, А. А. Майэр, *Изв. АН СССР, Неорган. матер.* **17**, 1648 (1981).
10. А. В. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* (second edition), Elsevier Science Publishers, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo (1984).
11. К. Ando, *Phys. Rev. B* **47**, 9350 (1993).
12. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
13. J. A. Capobianco, C. Cormier, R. Moncorge et al., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 163 (1992).
14. R. Borromei, L. Oleari, and P. Day, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.* **2**, 77, 1563 (1981).
15. H. R. Verdun, *OSA Proc. Adv. Solid-State Lasers* **15**, 315 (1993).
16. L. D. Merkle, A. Pinto, H. R. Verdun, and B. Macintosh, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2386 (1992).
17. L. D. Merkle, H. R. Verdun, and B. Macintosh, *OSA Proc. Adv. Solid-State Lasers* **15**, 310 (1993).
18. U. Oetliker, M. Herren, H. Gudel, U. Kesler, Ch. Albrecht, and D. Reinen, *J. Chem. Phys.* **100**, 8656 (1994).
19. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **36**, 2757 (1962).
20. S. Küick, S. Hartung, S. Hurling, K. Petermann, and G. Huber, *Phys. Rev. B* **57**, 2203 (1998).
21. S. Gescywind, P. Kisliuk, M. P. Klein, J. P. Remeika, and D. L. Wood, *Phys. Rev.* **126**, 1684 (1962).
22. L. A. Riseberg and M. J. Weber, *Sol. St. Comm.* **9**, 791 (1971).
23. A. Suchocki, J. D. Allen, R. C. Powell, and G. M. Loiacono, *Phys. Rev. B* **36**, 6729 (1987).
24. A. Brenier, A. Suchocki, S. Pedrini, G. Boulon, and C. Madej, *Phys. Rev. B* **46**, 3219 (1992).
25. M. A. Noginov and G. D. Loutts, *J. Opt. Soc. Amer. B* **16**, 3 (1999).
26. G. B. Loutts, M. Warren, L. Taylor et al., *Phys. Rev. B* **57**, 3706 (1998).
27. J. A. Schellman, *Chem. Rev.* **75**, 323 (1975).
28. В. А. Кизель, В. И. Бурков, *Гиротропия кристаллов*, Наука, Москва (1980).
29. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 1, Мир, Москва (1972).
30. K. D. Bowers and J. Owen, *Rep. Progr. Phys.* **18**, 304 (1955).
31. В. Лоу, *Парамагнитный резонанс в твердых телах*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
32. W. H. From, *Phys. Rev.* **131**, 961 (1963).
33. J. E. Geusic, M. Peter, and E. O. Schulz-du Bois, *Bell. Syst. Techn. J.* **38**, 291 (1959).
34. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
35. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов*, Химия, Москва (1972).
36. М. Л. Мейльман, М. И. Самойлович, *Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов*, Атомиздат, Москва (1977).
37. T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **32**, 668 (1960).