

СИЛКИН Николай Иванович

**Оптическая и ЭПР-спектроскопия
материалов квантовой электроники и
нелинейной оптики на основе кристаллов фторидов,
семейств дигидрофосфата и сульфата калия**

01.04.05 – оптика

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Казань - 2009

Работа выполнена в лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники и на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского государственного университета.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Польский Юрий Ехилеевич

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Важенин Владимир Александрович

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Зуйков Владимир Александрович

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН (г. Санкт–Петербург)

Защита состоится «24» сентября 2009 г. в 14 часов 30 минут на заседании специализированного совета Д212.081.07 в Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 16, физический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского государственного университета.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Д. И. Камалова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изучение электронной структуры и спектрально-кинетических характеристик примесных центров с s -, d - и f -электронными оболочками в кристаллах имеет большое значение для понимания фундаментальных свойств конденсированных сред и оценки возможностей их практического применения в качестве материалов квантовой электроники.

Установление микроскопической структуры примесных центров в активированных кристаллах является определяющим фактором для теоретического анализа и прогнозов их практического использования. Сочетание методов оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1] наиболее информативно для исследования природы, структуры энергетического спектра, механизмов взаимодействия примесного центра с ближайшим окружением. Метод ЭПР позволяет в большинстве случаев построить модель примесного центра и на её основе интерпретировать данные оптической спектроскопии и рассчитать характеристики активированного кристалла.

Примесные центры с d - и f -электронными оболочками успешно используются в активных средах квантовой электроники. Классическими примерами являются лазер на рубине и лазер на алюмо-иттриевом гранате с неодимом. Комплексным исследованиям характеристик d - и f -центров в активных и нелинейных материалах посвящено значительное число оригинальных статей и монографий. Благодаря широкому применению таких материалов эти исследования и на сегодняшний день остаются актуальными.

Отдельным направлением изучения активированных кристаллов является исследование парамагнитных и оптических свойств кристаллов, имеющих центры с s -электронами как на заполненной (ns^2), так и незаполненной (ns^1) внешних оболочках – так называемые ns -центры. Ионы, содержащие на внешней оболочке два s -электрона, называют также ртутеподобными ионами, так как их электронная конфигурация основного состояния аналогична конфигурации атома ртути. Оптические свойства кристаллов, активированных такими ионами (Ga^+ , In^+ , Sn^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}), обусловлены переходами между электронными конфигурациями основного (ns^2) и возбужденного ($nsnp$) состояний примеси. Основное состояние свободного ns^2 -иона – 1S_0 , а нижнего возбужденного – синглетное 1P и триплетное 3P . В отличие от кристаллов, активированных f -ионами, кристаллы с ns^2 -ионами обладают большими стоксовыми сдвигами между широкими полосами поглощения и люминесценции, обусловленными сильным электрон-фононным взаимодействием.

Парамагнитные центры с неспаренным s -электроном на внешней оболочке имеют основное состояние $^2S_{1/2}$, их называют иногда «водородоподобными» (H^0 , Ag^0 , Cu^0 , Cd^+ , Hg^+ , Zn^+ , Ga^{2+} , In^{2+} , Tl^{2+} , Pb^{3+}). Такие валентные состояния являются для подавляющего числа элементов необычными. Центры с неспаренным ns -электроном образуются либо в

результате захвата электрона примесями с конфигурацией nd^{10} , np^6 , либо при захвате дырки примесями с конфигурацией ns^2 . Чаще всего эти процессы становятся возможными при воздействии на активированные кристаллы ионизирующего излучения (УФ, рентгеновского, γ -излучения). Отметим, что отличительной чертой ns^1 -центров по сравнению с d - и f -парамагнитными центрами является сильное сверхтонкое взаимодействие между магнитным моментом s -электрона и моментом ядра (контактное взаимодействие Ферми), приводящее к характерной структуре спектров ЭПР.

Высокосимметричные щелочно-галоидные кристаллы с ns -центрами оказались уникальными модельными объектами для фундаментальных исследований физических явлений в активированных кристаллах [2-4]. Изучение оптических свойств таких кристаллов привело к их многочисленным практическим применениям в квантовой электронике: твердотельные перестраиваемые лазеры ИК-диапазона, пассивные модуляторы добротности; в ядерной физике – твердотельные дозиметры, сцинтилляторы; в медицине – материалы для регистрации изображений, создаваемых рентгеновским излучением.

На момент начала исследований, результаты которых изложены в настоящей работе, щелочно-галоидные кристаллы были практически единственными объектами, в которых изучались ns -центры. Можно особо отметить теоретические и экспериментальные работы, выполненные в Институте физики и астрономии (г. Тарту) [5], Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург) [6], Институте общей физики (г. Москва) [7]. Однако многие вопросы, связанные с кристаллическими матрицами, содержащими ns -центры, оставались открытыми. Например, не были изучены спектроскопические свойства и релаксационные характеристики примесных ns -центров в кристаллах с низкой локальной симметрией замещаемой позиции. Важным являлся вопрос о возможности практического использования ns -центров в качестве спектроскопических зондов для изучения структуры и локальной динамики нелинейных и активных кристаллов, в частности, какие именно ns^1 -ионы являются информативными и приемлемыми в качестве парамагнитных зондов. Наиболее логичным с этой точки зрения представлялись исследования методом ЭПР кристаллов со структурными фазовыми переходами, содержащими ns -центры.

Объекты исследования. Выбор объектов исследования определялся информативностью получаемых результатов, возможностью теоретической интерпретации экспериментальных данных и перспективами их практического использования. Важную роль при этом играли симметрия объектов, их кристаллохимические свойства, возможность активации различными примесями и технология выращивания.

Вышесказанное полностью относится к каждой группе объектов, исследованных в настоящей работе:

- Кристаллы со структурой $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ представляют одно из самых обширных семейств кристаллов ромбической сингонии с разнообразными вариантами ориентации тетраэдрических групп ионов в ячейках и структурными фазовыми переходами различной природы. При активации органическими красителями кристаллы семейства сульфата калия используют для создания твердотельных перестраиваемых лазеров [8].
- Кристаллы семейства KDP (KH_2PO_4) являются классическими модельными сегнетоэлектриками для изучения структурных фазовых переходов. Благодаря своим нелинейным свойствам и высокой лучевой прочности, они нашли широкое применение в нелинейных оптических преобразователях.
- Изучение примесных центров в высокосимметричных фторидных кристаллах также представляет значительный интерес: симметрия кристаллов делает эти системы удобными для теоретического анализа, а наличие у лигандов ядерного спина $I = \frac{1}{2}$ приводит в большинстве случаев к появлению в спектрах ЭПР лигандной сверхтонкой структуры (ЛСТС), которая позволяет однозначно определить модель примесного центра. Высокая лучевая прочность, широкий спектральный диапазон оптической прозрачности, возможности активации различными примесями, теплофизические характеристики, высокое оптическое качество активированных фторидов позволяет считать их перспективными материалами для практических применений в квантовой электронике (например, лазеры $\text{LiYF}_4:\text{Er, Nd}$; $\text{CaF}_2:\text{U}$) и ядерной физике.

Связь с основными научными направлениями и программами.

Актуальность проведённой работы подтверждается также её поддержкой различными программами и грантами: программы ГКНТ 0.18.01 «Развитие комбинированных спектроскопических методов исследования твердых тел и изучение резонансных свойств диэлектрических и сегнетоэлектрических материалов квантовой электроники» (№ гос.рег. 04.86.0120672, 1990 г.); ГКНТ 0.72.04 «Синтез монокристаллов фтористых соединений и исследование их спектрально-кинетических и лазерных характеристик» (№ гос.рег. 04.86.010688, 1990 г.); грант «Университеты России» «Разработка и создание твердотельных перестраиваемых лазеров на основе фторидов, активированных ионами группы железа» (№1.13.4; 1999 г.); гранты Российского фонда фундаментальных исследований (№ 97-02-18598а, № 98-02-18009а, №98-02-18037а, №03-02-17396а, № 03-02-17430а).

Выполненная работа соответствует тематике раздела «Технологии создания и обработки кристаллических материалов» Перечня критических технологий Российской Федерации (пр. 842 от 21 мая 2006г.), а также тематике раздела «Новые материалы и химические технологии».

Приоритетные направления развития науки, технологий и техники Российской Федерации».

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось определение структуры и свойств примесных центров в материалах квантовой электроники и нелинейной оптики на основе кристаллов фторидов, семейств KDP и сульфата калия, а также поиск новых активных сред для твердотельных лазеров.

Для достижения этой цели решались следующие основные задачи:

- 1) создание и модернизация устройств и установок, разработка методик, необходимых для синтеза кристаллов, получения парамагнитных ns^1 -центров при воздействии на кристаллы ионизирующим излучением, проведения экспериментов методами оптической и ЭПР-спектроскопии, исследований генерационных характеристик;
- 2) выращивание кристаллов семейства $b\text{-K}_2\text{SO}_4$, нелинейных кристаллов со структурными фазовыми переходами семейства KDP, кристаллов фторидов, активированных s -, d - и f -ионами;
- 3) экспериментальное изучение примесных ns -центров в низкосимметричных кристаллах методом ЭПР; выяснение механизмов, определяющих спектроскопические и релаксационные характеристики; теоретическая интерпретация полученных результатов;
- 4) определение парамагнитных ns^1 -зондов, наиболее информативных для исследования свойств кристаллических матриц, в том числе структурных фазовых переходов на примере сегнетоэлектриков семейства KDP;
- 5) экспериментальное изучение примесных ns -центров в кубических кристаллах фторидов методами оптической спектроскопии и ЭПР, установление структуры примесных центров, выяснение механизмов, определяющих оптические и магнитные характеристики;
- 6) поиск перспективных активных сред на основе фторидов, активированных s -, d - и f -ионами; проведение экспериментов по изучению генерационных характеристик.

Научная новизна полученных результатов

1. Разработана общая методика получения и исследования парамагнитных ns^1 -центров в низкосимметричных кристаллах. В кристаллах сульфата калия, активированных ионами таллия, изучены спектры оптического поглощения, люминесценции, возбуждения, спектры ЭПР, процессы спин-решёточной релаксации. Для объяснения спектроскопических и релаксационных свойств ns^1 -ионов в низкосимметричных матрицах привлечены нечётные компоненты кристаллического поля, смешивающие s и p состояния. Выявлена существенная роль внутренних ns^2 -оболочек для объяснения величин сверхтонких взаимодействий (СТВ) ns^1 -ионов.

2. Впервые показано, что эффективным парамагнитным зондом для исследования кристаллов, в том числе кристаллов с фазовыми переходами, являются ионы двухвалентного таллия. Методом ЭПР с использованием ионов Tl^{2+} исследованы фазовые переходы в кристаллах KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , KH_2AsO_4 , CsH_2PO_4 , K_2SeO_4 .
3. Впервые исследованы спектры ЭПР ns^1 -ионов во фторидах со структурой флюорита и перовскита. В кристаллах $KMgF_3:Zn^{2+}$ наблюдалось дополнительное расщепление компонент ЛСТС из-за снятия вырождения энергетических уровней по суммарному ядерному спину лигандов, обусловленное необычайно сильным взаимодействием (несколько сотен гаусс) неспаренного s -электрона с ядрами лигандов. На основании данных, полученных методом ЭПР, исследован характер ковалентных связей для ns^1 -центров.
4. Методами оптической и ЭПР-спектроскопии в интервале температур 4.2-300 К впервые изучены кристаллы со структурой перовскита $KZnF_3:Tl$, $KMgF_3:Tl$, антиперовскита $LiBaF_3:Pb$, установлены модели примесных центров и схемы уровней энергии.
5. Синтезированы кристаллы фторидов высокого оптического качества $KMgF_3$, $KZnF_3:Cr^{3+}$, $LiCaAlF_6:Cr^{3+}$, $KY_3F_{10}:Nd^{3+}$, $SrAlF_5:Cr^{3+}$, на которых получен эффект лазерной генерации.
6. Показано, что в кристаллах $KZnF_3:Cr^{3+}$ в процессе лазерной генерации наиболее эффективно участвуют примесные центры Cr^{3+} тригональной симметрии. Обнаружено, что в процессе выращивания кристаллов происходит изменение валентности ионов $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$, приводящее к уменьшению эффективности лазерной генерации. Определены условия синтеза, при которых валентность активатора не меняется.

Научная и практическая значимость

Определены строение и свойства примесных ns -центров в широком круге материалов квантовой электроники и нелинейной оптики, позволившие достигнуть более глубокого понимания наблюдающихся в них физических явлений и предложить пути улучшения их характеристик.

Результаты, полученные при изучении низкосимметричных кристаллов и кристаллов с фазовыми переходами, инициировали значительное число исследований фазовых переходов с ионами Tl^{2+} в качестве парамагнитного зонда. Например, была исследована локальная перестройка структуры вблизи центров Tl^{2+} в кристаллах KH_2PO_4 и RbH_2PO_4 [9], фазовые переходы в кристалле $KLiSO_4:Tl$ [10], ЭПР ионов Tl^{2+} в протонных стёклах [11], локальная динамика парамагнитных центров Tl^{2+} в кристаллах β - K_2SO_4 при низких температурах [12]. На значение наших работ по ЭПР двухвалентного таллия указано в работах N.S.Dalal [13], K.A.Müller [14] и других исследователей.

Выращены кристаллы фторидов высокого оптического качества: KMgF_3 , $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$, на которых получен эффект лазерной генерации. Синтез этих объектов стимулировал значительное число исследований магнитных и оптических характеристик примесных d - и f -центров.

Работы по исследованию фторидов, активированных d -ионами, привели к созданию твердотельного перестраиваемого лазера на $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ (область генерации 780-860 нм), выявлению отрицательного влияния центров Cr^{2+} на лазерную генерацию.

Результаты исследования фторидов, активированных ns^2 -ионами, показали, что эти объекты являются перспективными материалами для квантовой электроники и ядерной физики.

Рекомендации по внедрению результатов диссертации

Результаты работы используются в Казанском государственном университете в качестве учебного, методического и справочного материала при подготовке магистров по направлениям «Физика атомов и молекул», «Физика конденсированного состояния» и «Физика магнитных явлений», кадров высшей квалификации. Полученные результаты диссертации могут быть рекомендованы к использованию в высших учебных учреждениях и в научно-исследовательских организациях, занимающихся прикладными и фундаментальными вопросами синтеза и спектроскопии конденсированных сред, в том числе материалов квантовой электроники и нелинейной оптики, таких как: Московский госуниверситет, Уральский госуниверситет, Краснодарский госуниверситет, Красноярский госуниверситет, Ростовский госуниверситет, Санкт-Петербургский политехнический университет, Йошкар-Олинский госуниверситет, Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Российский научный центр «Курчатовский институт», Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институт спектроскопии РАН, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Примесные ns^2 - и ns^1 - центры являются высокоинформативными спектроскопическими зондами при изучении материалов квантовой электроники и нелинейной оптики на основе кристаллов фторидов, семейств KN_2PO_4 и $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$.
2. Существенную роль в формировании сверхтонких взаимодействий в центрах с неспаренным s -электроном играют внутренние ns^2 -оболочки.
3. ЭПР-спектроскопия двухвалентного таллия является эффективным методом исследования критических явлений в кристаллах, в том числе структурных фазовых переходов.
4. Модели примесных ns -центров в кубических фторидах $\text{KMgF}_3:\text{Tl}$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}$, их энергетические схемы уровней, построенные

с использованием полуклассической теории колебаний решетки и учетом эффекта Яна-Теллера в возбужденной *bsp* электронной конфигурации, хорошо описывают всю совокупность данных оптической и ЭПР спектроскопии.

5. Кристаллы KMgF_3 с центрами окраски, $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}^{3+}$, выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера, являются эффективными активными средами лазеров ближнего ИК-диапазона.
6. При выращивании хромсодержащих фторидов возможен процесс изменения валентности активатора Cr^{3+} с образованием центров двухвалентного хрома, подавляющих лазерную генерацию.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием комплекса современных физических методов, корректных теоретических представлений при анализе и трактовке экспериментальных результатов, а также использованием ряда полученных нами результатов другими исследователями.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедших в данную работу, были доложены на следующих конференциях: Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу. – (Казань: 1969); III Всесоюзном совещании по радиационной физике и химии ионных кристаллов. – (Рига, 1975); V Всесоюзном совещании по спектроскопии кристаллов, активированных редкими землями и элементами группы железа. – (Казань, 1976); Конференции «Вопросы изоморфизма и генезиса минеральных индивидов и компонент». – (Элиста, 1977); IV Всесоюзном симпозиуме по изоморфизму. – (Казань, 1978); 20-м Конгрессе AMPERE. – (Таллин, 1978); IV Всесоюзном совещании по радиационной физике и химии ионных кристаллов. – (Рига, 1978); IV Всесоюзной конференции «Оптика лазеров». – (Ленинград, 1983); VI Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов. – (Душанбе, 1984); Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах. – (Казань, 1984); Республиканской конференции «Перспективы использования физико-химического анализа для разработки технологических процессов». – (Пермь, 1985); XII Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике. – (Москва, 1985); VIII Всесоюзном Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. – (Свердловск, 1985); Всесоюзном научно-техническом школе-семинаре по лазерному, оптическому и спектральному приборостроению. – (Минск, 1985); Школе-семинаре молодых ученых Сибири «Точечные дефекты и ионный перенос в твердых телах». – (Красноярск, 1985); Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов. – (Рига, 1986); Всесоюзной конференции «Оптика лазеров». – (Ленинград, 1987);

Всесоюзном совещании «Люминесценция молекул и кристаллов». – (Таллин, 1987); Конференции «Оптика лазеров». – (Ленинград, 1990); IX семинаре-совещании «Спектроскопия лазерных материалов». – (Краснодар, 1993); 27 Конгрессе AMPERE. – (Казань, 1994); X Феофиловском симпозиуме по спектроскопии активированных кристаллов. – (С.Петербург, 1995); ESTE'97 – (Польша, 1997); Международной конференции по спектроскопии, рентгенографии и кристаллохимии минералов. – (Казань, 1997); Joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference on Magnetic Resonance and Related Phenomena. – (Berlin, 1998); XI-th Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. – (Kazan, 2001); XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. – (Ekaterinburg, 2004); Conference “Nanoscale properties of condensed matter probed by resonance phenomena”. – (Kazan, 2004); International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance”. – (Kazan, 2007), ежегодные научные конференции Казанского университета.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 36 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных изданиях, из которых 31 статья опубликована в изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК, рекомендованных для публикации основных результатов диссертации. Получены 2 авторских свидетельства.

Личный вклад автора

Диссертация является обобщением многолетних исследований автора в период с 1970 по 2008 г.г. Автор непосредственно определил цель и задачи исследования, активно участвовал в изготовлении экспериментальных установок, синтезе и выращивании образцов, проведении исследований, обработке и анализе результатов, формулировке выводов.

Автор был научным руководителем диссертаций:

1. Никитин С.И. *Спектроскопические и генерационные исследования кристаллов $KZnF_3$, активированных ионами хрома* [Текст]: дисс.... канд.физ.-мат.наук: 01.04.07: защищена 25.04.96 / Никитин Сергей Иванович - Казань, 1996.
2. Юсупов Р.В. *Исследования пар ионов Cr^{3+} - Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$ методами оптической спектроскопии* [Текст]: дисс.... канд.физ.-мат.наук: 01.04.07: защищена 15.06.00 / Юсупов Роман Валерьевич - Казань, 2000 (соруководитель – С.И. Никитин).
3. Шахов, А.А. *Исследование фторидов со структурой перовскита, активированных ионами таллия и свинца, методами оптической и ЭПР спектроскопии* [Текст]: дисс.... канд.физ.-мат.наук: 01.04.07: защищена 31.05.07 / Шахов Александр Алексеевич - Казань, 2007.

Автор был научным руководителем грантов Российского фонда фундаментальных исследований №98-02-18037 «Синтез и исследование кристаллов фторидов $KZnF_3$, $LiCaAlF_6$ и кристаллов типа KDP, активированных таллием» и №03-02-17396 «Спектроскопические и генерационные исследования кристаллов двойных фторидов, активированных ртутеподобными ионами» и ответственным исполнителем программ ГКНТ.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и содержит 232 страницы, включая 75 рисунков, 28 таблиц и список цитируемой литературы из 216 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цель и задачи работы, а также результаты, выносимые на защиту. Отмечена научная новизна и практическая ценность, указан личный вклад автора. Кратко изложено основное содержание работы, даются сведения об апробации работы.

Глава 1. Техника и методика эксперимента

Описаны использованные экспериментальные методики: выращивания кристаллов, оптической, ЭПР-спектроскопии, лазерных исследований.

1.1. В процессе проведения работы для получения объектов исследования были сконструированы и модернизированы установки для выращивания водорастворимых кристаллов, установки для выращивания кристаллов фторидов; разработаны оригинальные конструкции графитовых тиглей, в ряде случаев изучены диаграммы состояний.

Из насыщенных водных и водно-спиртовых растворов методом медленного испарения при постоянной температуре были выращены кристаллы β - K_2SO_4 , семейства KH_2PO_4 , туттоновых солей, алюмокалиевых квасцов. Методом Бриджмена-Стокбаргера выращены кристаллы со структурой флюорита CaF_2 , перовскита $KZnF_3$, кольквириита $LiCaAlF_6$, антиперовскита $LiBaF_3$, $SrAlF_5$, KY_3F_{10} , эльпасолита Rb_2NaYF_6 . Для активирования кристаллов использовались соединения ртутеподобных, переходных и редкоземельных элементов: Ag, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, Cr, V, Ni, Co, Nd, Gd, Yb.

Структура выращенных кристаллов и их состав контролировались методами рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов.

1.2. Для получения парамагнитных центров с неспаренным s -электроном выращенные кристаллы облучались рентгеновскими или гамма-лучами при различных температурах (300, 77, 4.2 К).

1.3. Основными методами исследования были выбраны оптическая и ЭПР-спектроскопии. Для проведения исследования методом ЭПР использовались спектрометры РЭ1301, THN-251, ESP 300, ELEXSYS 680, для которых были разработаны и изготовлены системы вращения образца, различные резонаторы.

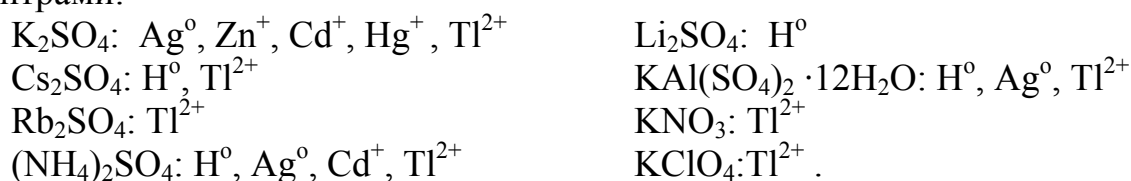
1.4. Для задач оптической спектроскопии были сконструированы и изготовлены установки для исследования спектров поглощения, люминесценции, возбуждения, измерения кинетических характеристик (диапазон длин волн 200 – 1500 нм). Спектры поглощения измерялись также на спектрофотометре Спекорд-М40. Исследования проводились в интервале температур 4.2 – 300 К.

1.5. Для проведения генерационных исследований были сконструированы и изготовлены стенды с использованием ламповой и лазерной накачки (рубиновый, аргоновый лазер, 2-ая гармоника неодимового лазера).

Глава 2. Структура и свойства центров с неспаренным s -электроном в кристаллах семейства β - K_2SO_4

Глава посвящена экспериментальным исследованиям низкосимметричных кристаллов, активированных ns -ионами, и теоретической интерпретации экспериментальных данных.

2.1. Выращены и исследованы методом ЭПР кристаллы с парамагнитными центрами:



2.2. Спектры ЭПР ns^1 -центров в исследованных кристаллах описывались спиновым гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta [H_x g_{xx} S_x + H_y g_{yy} S_y + H_z g_{zz} S_z] + [S_x A_{xx} I_x + S_y A_{yy} I_y + S_z A_{zz} I_z], \quad (1)$$

где первый член – зеемановское взаимодействие электронного спина с внешним постоянным полем (β – магнетон Бора), второй – сверхтонкое взаимодействие (СТВ) электронного спина S с магнитным моментом ядра I . Ядерное зеемановское взаимодействие не учитывается, поскольку оно в нашем случае давало вклад, не превышающий ошибки измерения. Параметры спинового гамильтониана для спектров ЭПР исследованных кристаллов приведены в Табл.1.

2.3. В качестве модельного кристалла для исследования особенностей спектроскопических характеристик парамагнитных центров в ${}^2S_{1/2}$ – состоянии в низкосимметричных матрицах выбран сульфат калия с пространственной группой $Pnam (D_{2h}^{16})$ [15], активированный ионами, образующими после облучения ns^1 -центры (рис.1). Выбор кристалла обусловлен также широкими возможностями его активации различными примесями, оптическими и механическими свойствами, подходящими для практического применения в квантовой электронике, а также относительной простотой его выращивания из растворов. Сульфат калия хорошо передает энергию возбуждения ионизирующего излучения иону-активатору. Отметим, что в K_2SO_4 имеются две структурно-неэквивалентные позиции калия К(I) и К(II). Выбор активатора определялся кристаллохимическими и спектроскопическими критериями.

Таблица 1

Параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР ns^1 -центров в низкосимметричных кристаллах (Т=77 К)

Кристалл	ns^1 -центр	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$A_{xx}, \text{ГГц}$	$A_{yy}, \text{ГГц}$	$A_{zz}, \text{ГГц}$
Li_2SO_4	${}^1H^0 *$	2,002(9)	2,002(9)	2,002(9)	1,42(4)	1,42(4)	1,42(4)
K_2SO_4	${}^{67}Zn^+(I)$	1,997(5)	1,996(5)	2,001(0)	1,56(9)	1,56(8)	1,59(5)
	${}^{67}Zn^+(II)$	1,99(9)	2,00(4)	2,00(5)	1,7(3)	1,7(5)	1,7(5)
	${}^{107}Ag^0 *$	2,00(2)	2,00(2)	2,00(2)	1,85(6)	1,85(6)	1,85(6)
	${}^{109}Ag^0 *$	2,00(2)	2,00(2)	2,00(2)	2,13(8)	2,13(8)	2,13(8)
	${}^{111}Cd^+(I)$	1,99(6)	1,99(8)	2,00(0)	12,61(8)	12,64(5)	12,66(8)
	${}^{113}Cd^+(I)$	1,99(6)	1,99(6)	2,00(0)	13,19(0)	13,22(0)	13,25(5)
	${}^{111}Cd^+(II) *$	1,99(9)	1,99(9)	1,99(9)	13,50(1)	13,50(1)	13,50(1)
	${}^{113}Cd^+(II) *$	1,99(9)	1,99(9)	1,99(9)	14,11(5)	14,11(5)	14,11(5)
	${}^{199}Hg^+$	1,996(7)	1,996(8)	1,99(9)	36,1(8)	36,1(9)	36,2(5)
Cs_2SO_4	${}^1H^0 *$	2,002(5)	2,002(5)	2,002(5)	1,41(2)	1,41(2)	1,41(2)
	${}^{203,205}Tl^{2+}$	1,984(5)	1,984(9)	1,996(2)	101,3(3)	101,6(4)	102,8(5)
Rb_2SO_4	${}^{203,205}Tl^{2+} (I)$	1,990(6)	1,994(0)	1,998(2)	116,4(2)	116,7(0)	117,1(2)
	${}^{203,205}Tl^{2+} (II)$	1,990(6)	1,992(8)	1,995(8)	109,3(5)	109,4(8)	109,7(7)
$(NH_4)_2SO_4$	${}^1H^0 *$	2,002(5)	2,002(5)	2,002(5)	1,42(2)	1,42(2)	1,42(2)
	${}^{107}Ag^0 *$	2,001(8)	2,001(8)	2,001(8)	1,78(4)	1,78(4)	1,78(4)
	${}^{109}Ag^0 *$	2,001(8)	2,001(8)	2,001(8)	2,06(0)	2,06(0)	2,06(0)
	${}^{111}Cd^+$	1,99(8)	1,99(9)	1,99(9)	12,5(8)	12,5(9)	12,6(0)
	${}^{113}Cd^+$	1,99(8)	1,99(9)	1,99(9)	13,1(7)	13,1(8)	13,1(9)
	${}^{203,205}Tl^{2+}$	1,997(8)	1,998(3)	1,998(2)	111,87(2)	111,9(1)	112,04(5)
K_2SeO_4	${}^{203,205}Tl^{2+} (I)$	1,994(4)	1,995(4)	1,994(9)	115,0(5)	114,8(5)	115,1(3)
	${}^{203,205}Tl^{2+} (II)$	1,991(3)	1,992(9)	1,994(0)	107,0(3)	107,1(5)	107,3(2)
KNO_3	${}^{203,205}Tl^{2+}$	1,995(6)	1,996(8)	1,996(9)	133,9(3)	134,2(4)	134,3(1)
$KClO_3$	${}^{203,205}Tl^{2+}$	1,99(3)	1,99(4)	1,98(5)	118,7(6)	118,8(6)	118,8(2)
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	${}^{107}Ag^0$	2,001(5)	2,001(5)	2,001(5)	1,69(2)	1,69(2)	1,69(2)
	${}^{109}Ag^0$	2,001(5)	2,001(5)	2,001(5)	1,95(5)	1,95(5)	1,95(5)
	${}^{203,205}Tl^{2+}$	1,99(7)	1,99(7)	1,99(7)	139, (4)	139, (4)	139, (4)

* — ns^1 -центры с недетектируемой анизотропией параметров (X-диапазон)

2.4. Для проведения комплексных спектроскопических исследований были выбраны кристаллы K_2SO_4 , активированные ионами таллия. Характерными особенностями спектров ЭПР исследованных кристаллов $K_2SO_4:Tl^{2+}$ (рис.2) являются их анизотропия и многоцентровость, обусловленная как наличием двух структурно-неэквивалентных позиций калия, так и различными вариантами зарядовой компенсации. В случае $K_2SO_4:Tl^{2+}$ одновременно наблюдались пять различных центров таллия, параметры спектров ЭПР которых приведены в Табл. 2. Эксперименты при различных режимах отжига позволили установить, что наиболее стабильными являются центры с нелокальной компенсацией заряда (центры Tl(I) и Tl(II)). Значение g -фактора в парамагнитных центрах Tl^{2+} близко к значению g -фактора для свободного электрона. СТВ, в основном, определяется сильным контактным взаимодействием неспаренного s -электрона с магнитным моментом ядра таллия.

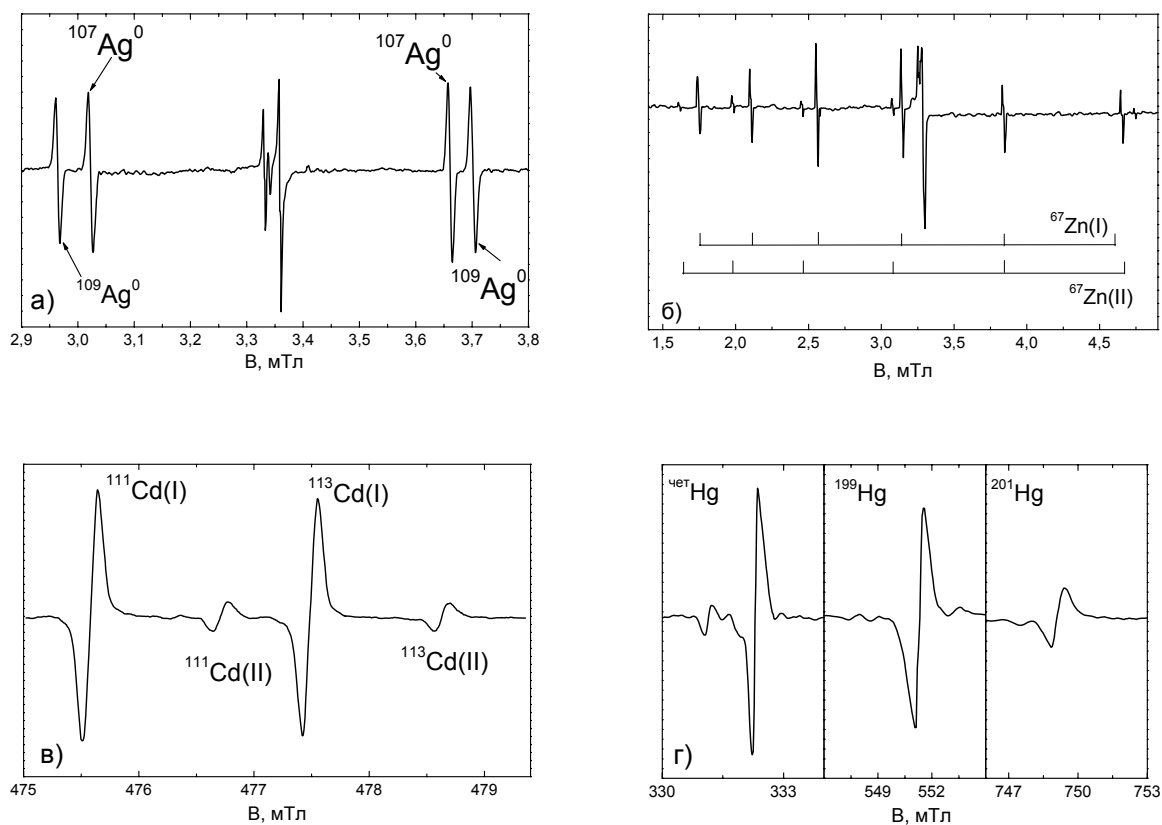


Рис. 1. Спектры ЭПР кристаллов сульфата калия с парамагнитными ns^1 центрами а) атомы серебра Ag^0 , б) ионы цинка Zn^{2+} , занимающие позиции К(I) и К(II), в) ионы кадмия Cd^{2+} , занимающие позиции К(I) и К(II), г) ионы ртути Hg^{2+} . $T=77K$, X-диапазон.

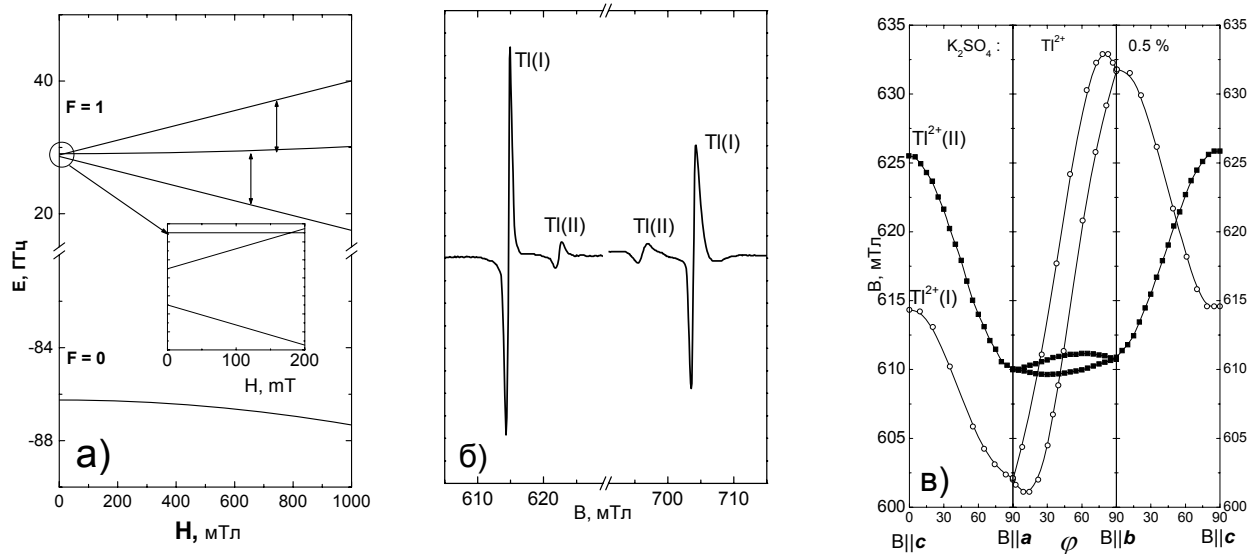


Рис. 2. Спектры ЭПР $K_2SO_4:Tl^{2+}$. а) Зависимость уровней энергии парамагнитного иона Tl^{2+} (II) от магнитного поля. На вставке показано снятие вырождения уровня с $F=1$ в кристаллическом поле ромбической симметрии б) спектр ЭПР ионов Tl^{2+} в позициях К(I) и К(II), $H||c$, в) ориентационная зависимость положения линий ЭПР ионов Tl^{2+} (I) (○) и Tl^{2+} (II) (■) в кристалле K_2SO_4 для слабополевого перехода. $T=77K$, X-диапазон.

Таблица 2

Параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР ионов Tl^{2+} в кристаллах K_2SO_4 ($T=77 K$)

Центр	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$A_{xx}, ГГц$	$A_{yy}, ГГц$	$A_{zz}, ГГц$
Tl (I)	1,99(3)	1,99(4)	1,99(7)	115,0(9)	115,1(0)	115,5(2)
Tl (II)	1,99(6)	1,99(7)	1,99(8)	123,6(0)	123,9(0)	124,0(5)
Tl (III)	1,98(2)	1,98(3)	1,99(6)	112,3(3)	115,3(7)	116,5(8)
Tl (IV)	1,98(0)	1,98(1)	1,99(4)	116,1(5)	116,2(4)	117,8(9)
Tl (V)	1,98(1)	1,98(1)	1,99(6)	116,7(0)	116,7(5)	117,9(9)

2.5. Методом электронного спинового эха в диапазоне температур 1.5 – 25 К измерены времена спин-решёточной релаксации ионов Tl^{2+} в K_2SO_4 . Спин-решёточное взаимодействие определяется прямыми ($T_1^{-1} \sim T$) и рамановскими ($T_1^{-1} \sim 3,3 \cdot 10^{-5} T^7$) процессами (рис. 3). Из характера температурной зависимости времён спин-решёточной релаксации оценена температура Дебая $\theta=120 K$ для K_2SO_4 . Измерены также времена спин-решёточной релаксации при 4.2 К ионов Cd^+ в $(NH_4)_2SO_4$ и Hg^+ в K_2SO_4 .

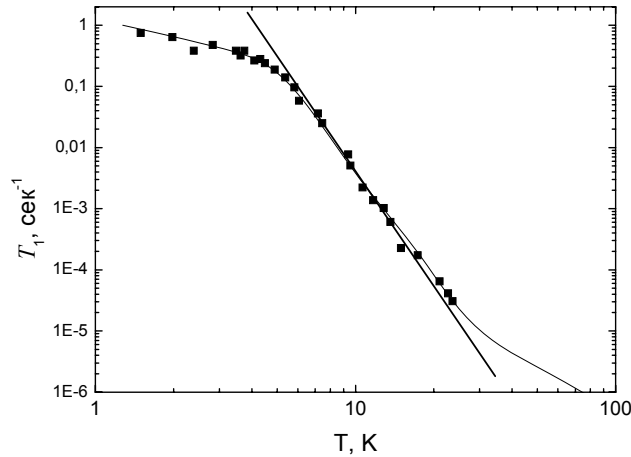


Рис. 3. Температурная зависимость времени спин-решёточной релаксации парамагнитного центра Ti^{2+} (II) в кристалле K_2SO_4 . Прямая линия соответствует зависимости $T_1^{-1} \sim T^7$.

2.6. Методами оптической спектроскопии исследованы кристаллы K_2SO_4 : Tl (рис.4). В необлученных кристаллах наблюдаются полосы поглощения и люминесценции, связанные с ионами Tl^+ . Облучение кристаллов рентгеновским излучением при 77 К приводит к образованию центров Tl^0 и Tl^{2+} . При нагреве облученных кристаллов до комнатной температуры наблюдается интенсивная термолюминесценция, связанная с распадом центров Tl^0 и Tl^{2+} . Данные ЭПР для ионов Tl^{2+} в K_2SO_4 хорошо коррелируют с результатами оптических исследований. Являясь более чувствительным методом, ЭПР надежно регистрирует парамагнитные центры Tl^{2+} , образующиеся при облучении кристаллов при комнатной температуре.

2.7. Проведено квантово-механическое моделирование электронной структуры центров Tl^{2+} в кристаллах K_2SO_4 , включающее в себя расчёт всех параметров спинового гамильтониана и времени спин-решёточной релаксации. Показано, что основную роль в формировании значений СТВ играют эффекты перекрытия электронных орбит неспаренного s -электрона с электронными оболочками лигандов и взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

Для расчёта контактного СТВ использовался эффективный спиновый гамильтониан вида

$$\hat{H} = A(1 + \Delta)(SI), \quad (2)$$

где

$$A = \frac{16\pi\beta\gamma}{3} (n_a S | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) | n_a S) \quad (3)$$

– константа сверхтонкой структуры (СТС) свободного иона с неспаренным $n_a s$ -электроном, а Δ – обменный сдвиг константы СТС

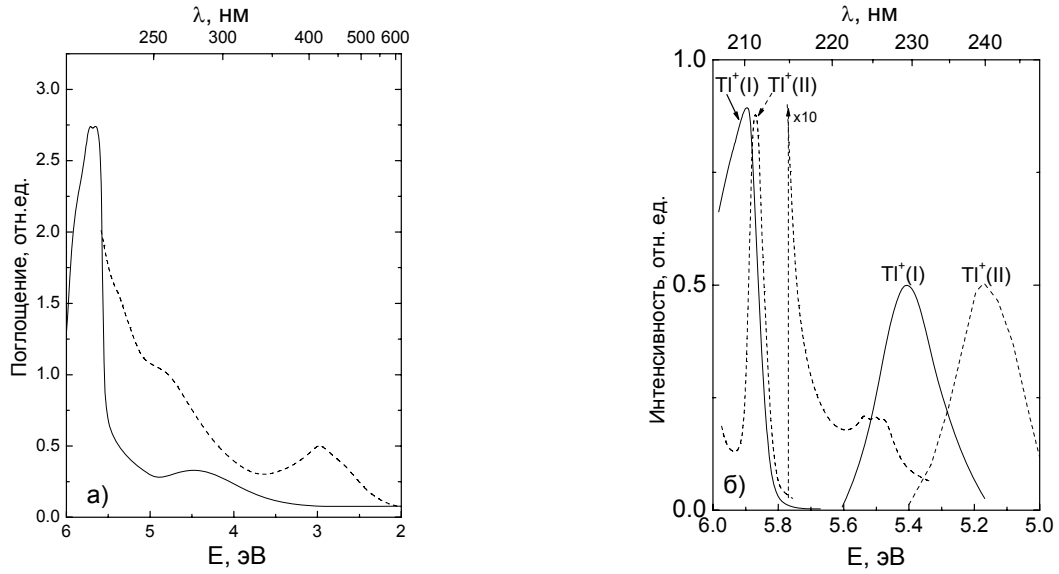


Рис. 4. Оптическая спектроскопия $K_2SO_4:Tl$. а) спектры оптического поглощения до облучения – сплошная линия, после облучения — пунктирная линия. б) спектры возбуждения и люминесценции центров Tl^+ в позиции К(I) – сплошная линия, в позиции К(II) – пунктирная линия.

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2,$$

где

$$\Delta_1 = \sum_{n_b l_b} (n_a s | n_b l_b)^2,$$

$$\Delta_2 = (n_a s | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) | n_a s)^{-1} \times$$

$$\left[\begin{aligned} & 2 \sum_{n_b l_b, n_a \neq n'_a} (n_a s | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) | n'_a s) (n'_a s | n_b l_b) (n_b l_b | n_a s) - \\ & \times \sum_{n_b l_b} (n_a s | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) | n_b l_b) (n_b l_b | n_a s) + \\ & + \sum_{n_b l_b, n'_b l'_b} (n_a s | n_b l_b) (n_b l_b | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) | n'_b l'_b) (n'_b l'_b | n_a s) \end{aligned} \right] \quad (4)$$

Набор квантовых чисел $n_a l_a$ и $n_b l_b$ относится соответственно к электронным оболочкам парамагнитного иона и лигандов. Все двухцентровые интегралы определены относительно локальных систем координат с осями z , направленными вдоль осей пар металл-лиганд. Магнитные квантовые числа $m_l=0$. Кроме того, в выражении для Δ_2 подразумевается суммирование по всем лигандам, т.е. по индексу b . Первый вклад (Δ_1) описывается выражением, полученным Адрианом [16] для расчёта сдвига СТС, обусловленного обменом внешнего $n_a s$ -электрона с электронами лигандов. Второе слагаемое (Δ_2), введённое нами, описывает влияние на этот обмен гибридизации электронных орбиталей за счёт внутренних $n'_a s$ -оболочек иона металла. Так как перекрёстные интегралы типа $(n_a s | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) | n'_a s)$ больше

интеграла $(n_a s | \delta(r-r_a) | n_a s)$ при $n_a > n'_a$, ясно, что такой косвенный канал обмена может внести существенный вклад в сдвиг СТС, хотя перекрытие внутренних $n'_a s$ -оболочек с лигандами сравнительно мало.

Значения констант СТС, рассчитанные по обычно используемой теории Адриана, превышают экспериментальные значения. Наши расчёты на примере центров Tl^{2+} и Zn^{+} в K_2SO_4 показали, что согласие теории с экспериментом может быть существенно улучшено при учете косвенной обменной связи внешнего s -электрона с лигандами через внутренние s^2 -оболочки (рис. 5).

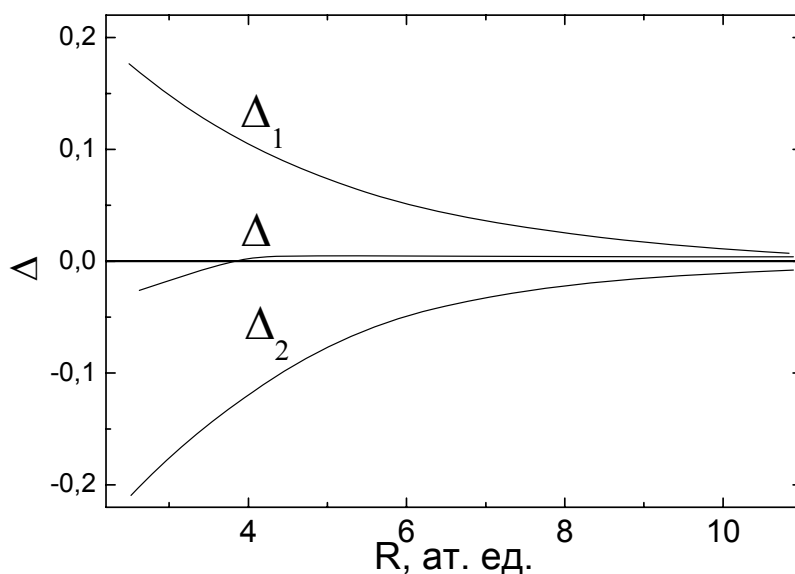


Рис. 5. Зависимость Δ_1 , Δ_2 и Δ от расстояния R между ионами Zn^{+} и O^{2-} в кристалле K_2SO_4 . Δ_1 — вклад прямого обмена $4s$ электрона с ионом O^{2-} , Δ_2 — вклад, обусловленный косвенным обменом через внутренние $3s$, $2s$, $1s$ оболочки иона Zn^{+} .

Глава 3. Фазовые переходы в кристаллах семейства KH_2PO_4 и K_2SeO_4 с центрами двухвалентного таллия

В главе приведены данные, полученные при исследовании фазовых переходов в классических модельных сегнетоэлектриках семейства KDP (Табл. 3), а также результаты исследования несоизмерной фазы в кристаллах $K_2SeO_4: Tl$ (Табл.1).

3.1. Выращены и исследованы методом ЭПР кристаллы с парамагнитными центрами Tl^{2+} : KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , K_2SeO_4 и $(NH_4)_2SO_4$.

Таблица 3

Параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР ионов Tl^{2+} в кристаллах семейства KH_2PO_4

Кристалл	T, К	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} , ГГц	A_{yy} , ГГц	A_{zz} , ГГц
KH_2PO_4 ($T_c=123K$)	4,2	2,00(1)	1,99(4)	1,99(8)	115,5(6)	114,3(0)	114,3(2)
	20	2,00(1)	1,99(3)	1,99(8)	115,6(1)	115,0(1)	114,5(5)
	77	2,00(0)	1,99(5)	1,98(7)	116,6(8)	116,1(4)	115,6(6)
		1,99(7)	1,99(2)	1,96(8)	116, (7)	116, (2)	115, (7)
	295	1,99(5)		1,99(0)		116,1(5)	115,6(6)
		1,99(4)		1,98(9)		115, (7)	115, (2)
RbH_2PO_4 ($T_c=147K$)	20	2,00(0)	1,99(1)	1,98(5)	107,0(2)	106,2(5)	105,5(6)
	110	1,99(8)	1,99(0)	1,98(5)	107,1(5)	106,4(1)	105,8(4)
	230	1,99(4)		1,98(5)	107,7(1)		107,1(0)
KD_2PO_4 ($T_c=221K$)	77	1,99(8)	1,99(2)	1,98(7)	116, (1)	115, (5)	115, (0)
	240	1,99(5)		1,99(0)	116,8(5)		116,3(4)
	290	1,99(4)		1,98(7)	115, (9)		115, (4)
KH_2AsO_4 ($T_c=97K$)	4,2	1,99(7)	1,99(3)	1,98(8)	111,0(4)	110,4(5)	109,9(0)
	66	1,99(1)	1,99(3)	1,99(0)	112,4(9)	112,0(6)	111,6(5)
	165	1,99(6)		1,99(2)	112,0(0)		111,5(6)
$NH_4H_2PO_4$ ($T_c=148K$)	80	1,99(5)	1,99(2)	1,98(5)	112, (7)	112, (4)	111, (9)
	85	1,99(8)	1,99(4)	1,98(8)	112,6(8)	112,2(2)	111,6(7)
	170	1,98(9)		1,98(4)	112, (0)		111, (6)
	175	1,99(1)		1,98(6)	111,2(1)		110,8(3)
$NH_4H_2AsO_4$ ($T_c=216K$)	93	1,99(3)	1,99(5)	1,99(1)	110,5(1)	110,4(6)	109,8(7)
	222	1,99(8)		1,98(3)	107,3(2)		106,9(9)

3.2. Первые эксперименты на кристаллах $(NH_4)_2SO_4:Ag^0, Cd^+, Tl^{2+}$ показали, что благодаря большим значениям констант СТС и ЛСТС парамагнитные центры с s -электронами на внешней оболочке являются удобными зондами для исследования структурных фазовых переходов. В активированных кристаллах сульфата аммония при изменении пространственной группы симметрии кристалла с $Pnam$ на $Pna21$, происходящем при фазовом переходе, обнаружено изменение числа магнитно-неэквивалентных центров. В отличие от центров Tl^{2+} , парамагнитные примеси Ag^0 и Cd^+ приводят к сдвигу точки Кюри в область низких температур, по данным ЭПР, на 5-6 К.

3.3. Проведённые исследования показали, что наиболее эффективным парамагнитным зондом для исследования фазовых переходов в кристаллах являются ионы двухвалентного таллия ($[Xe]f^{14}5d^{10}6s^1$). Природный таллий состоит из двух изотопов ^{203}Tl и ^{205}Tl с естественным содержанием 29.5 и 70.5%, соответственно. Оба изотопа имеют одинаковый ядерный спин $I=1/2$ и близкие значения магнитных моментов $\mu_{205}/\mu_{203}=1.0097$, что приводит к незначительному уширению линий ЭПР. Характерное расположение компонент сверхтонкой структуры в спектре ЭПР (магнитные поля примерно 650 и 750 мТ при частотах X-диапазона) позволяет легко определить природу центра, при этом спектры ЭПР свободных радикалов, образующихся при облучении кристаллов, не накладываются на спектр ЭПР парамагнитного

зонда. Кроме того, благодаря большому значению константы СТС (175.5 ГГц для свободного иона Tl^{2+}), влияние кристалла-матрицы на спектры ЭПР проявляется намного заметнее, чем у других парамагнитных ионов.

3.4. Впервые зарегистрированы и интерпретированы спектры ЭПР ионов Tl^{2+} в пара- и сегнето/антисегнетоэлектрических фазах кристаллов семейства дигидрофосфата калия: KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$. Показано, что в параэлектрической фазе ион Tl^{2+} находится в позиции катиона с неискажённой симметрией окружения в отличие от изучавшихся ранее ионов группы железа. Простота спектров Tl^{2+} и их наглядность облегчают задачу исследования фазовых переходов.

3.5. Установлено, что изменение симметрии кристаллов семейства KH_2PO_4 , происходящее при T_c , адекватно отражается в спектрах ЭПР центров Tl^{2+} как в возникновении расщеплений компонент СТС, связанных с увеличением числа магнитно-неэквивалентных комплексов в низкосимметричной фазе (рис. 6), так и в изменении ЛСТС, связанном с коррелированным движением протонов на водородных связях. ЛСТС от протонов в спектре парамагнитного центра в катионной позиции наблюдалась и была изучена впервые.

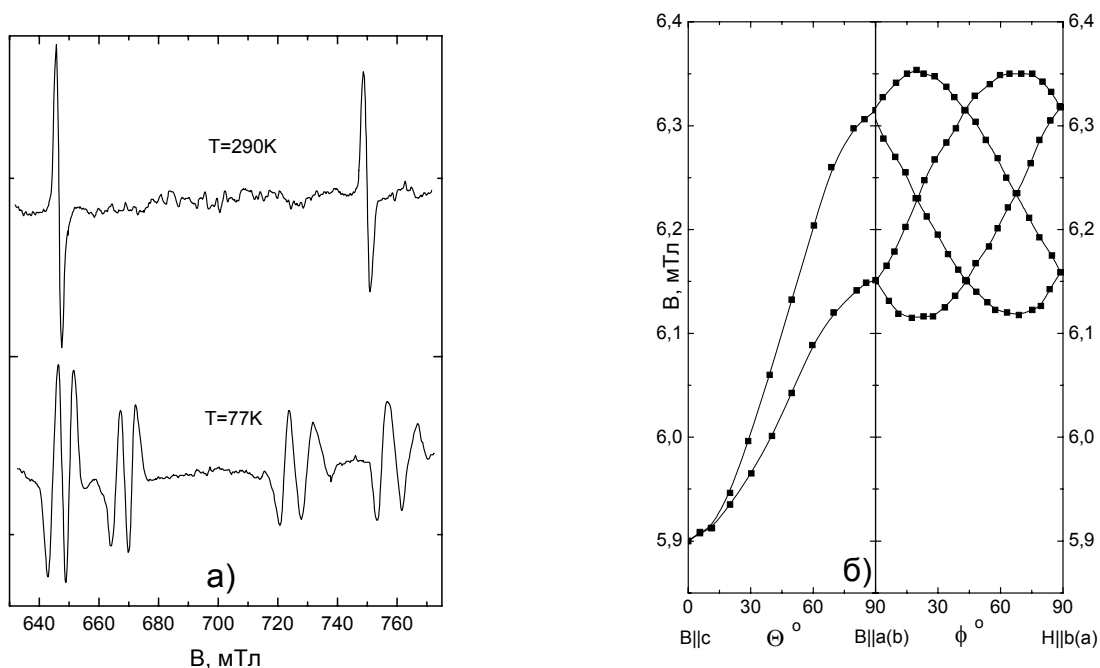


Рис. 6. Спектры ЭПР центров Tl^{2+} в кристаллах семейства KDP. а) спектр ЭПР $KD_2PO_4:Tl^{2+}$ в пара- и сегнетоэлектрической фазах при температурах 290 К и 77 К, соответственно ($T_c=213K$). б) Ориентационная зависимость положения линий низкополевого перехода в KH_2PO_4 в плоскостях ca и ab . $T=77K$ ($T_c=123K$), X-диапазон.

3.6. В кристаллах $KH_2PO_4:Tl^+$ исследованы спектры люминесценции и возбуждения А-полосы центров Tl^+ в интервале температур 4.2 -160 К. В точке фазового перехода происходит скачкообразное изменение положения полосы люминесценции. При понижении температуры ниже 100 К максимум А-полосы начинает сдвигаться в длинноволновую область спектра (рис. 7), в

соответствии с трехуровневой моделью А-люминесценции [2]. Синхронность изменения спектра люминесценции центров Tl^+ и спектров ЭПР центров Tl^{2+} в точке фазового перехода подтверждает эффективность иона Tl^{2+} как парамагнитного зонда, адекватно отражающего структурные изменения при фазовых переходах.

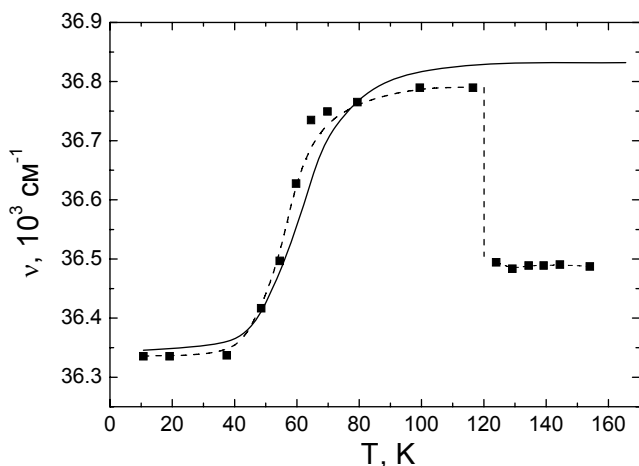


Рис. 7. Температурная зависимость положения максимума А-полосы люминесценции центров Tl^+ в кристалле KH_2PO_4 ($T_c=123$ К). Сплошной линией показано предсказываемое трехуровневой моделью [2-4] положение максимума А-полосы люминесценции.

3.7. В результате экспериментальных исследований было установлено, что в кристаллах KH_2AsO_4 , содержащих одновременно парамагнитные центры Tl^{2+} и $[AsO_4]^{4-}$, низкотемпературные расщепления в спектре Tl^{2+} появляются при температуре фазового перехода T_c , в то время как в спектрах $[AsO_4]^{4-}$ такие расщепления возникают при $T^* > T_c$ (рис. 8).

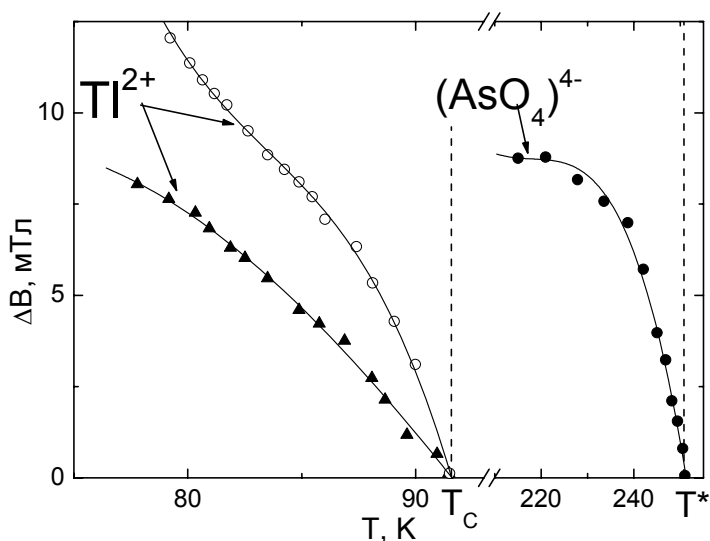


Рис. 8. Температурная зависимость расщепления линий низкополевого и высокополевого переходов центров Tl^{2+} и расщепление низкополевого дублета $(AsO_4)^{4-}$ [17] в кристаллах $KH_2AsO_4:Tl$. Температура фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние ($T_c=92$ К) определялась по диэлектрическим измерениям.

Наблюдаемое различие в поведении центров Tl^{2+} и $[AsO_4]^{4-}$ было объяснено в рамках модели «псевдомораживания» [17]. Центр $[AsO_4]^{4-}$ связан с окружением главным образом силами ближнего действия, посредником для

которых является сеть водородных связей, в то время как центр Tl^{2+} связан с остальной решеткой через дальнедействующие кулоновские силы. Спонтанное нарушение симметрии, наблюдаемое в спектрах ЭПР $[AsO_4]^{4-}$ выше T_c объясняется локальным замедлением флуктуаций параметра порядка, обусловленным «псевдомораживанием» с $T_c^{loc} \gg T_c$. «Псевдомораживание» происходит только для дефектов, связанных с окружением силами ближнего действия, значительно большими, чем силы взаимодействия в невозмущенной решетке. Иначе говоря, центры Tl^{2+} адекватно отражают структурные изменения, происходящие в кристалле-матрице при переходе в сегнетоэлектрическую фазу, в то время как центры $[AsO_4]^{4-}$ отражают локальную динамику возмущенного данным дефектом кристалла.

3.8. По температурным зависимостям расщепления низкополевой линии центра Tl^{2+} в CsH_2PO_4 (рис. 9) и с учётом диэлектрических измерений установлено, что в области $3\text{ K} \leq (T-T_c) \leq 90\text{ K}$ доминируют квазиодномерные корреляции. Фазовый переход в матрице кристалла наступает в области температур ($0\text{ K} \leq (T-T_c) \leq 3\text{ K}$), где начинают доминировать трёхмерные корреляции.

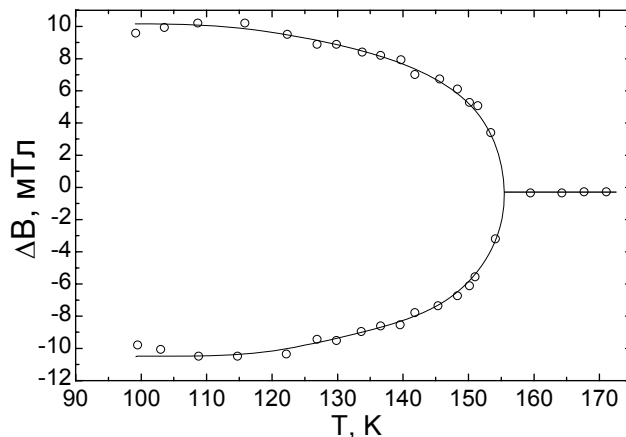


Рис. 9. Температурная зависимость расщепления низкополевой линии центра Tl^{2+} в CsH_2PO_4 . Температура фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние $T_c=154\text{ K}$ была определена с помощью диэлектрических измерений.

3.9. Метод ЭПР ионов таллия был применён для изучения несоразмерной фазы кристалла K_2SeO_4 [18]. Основные качественные характеристики спектров, такие, как: сдвиг линий в параэлектрической фазе, смещение центра тяжести спектра в несоразмерной фазе (рис. 10), отсутствие несоразмерных сингулярностей – можно связать с дальнедействующими корреляциями в движении солитонов, которые сохраняются во всей области несоразмерной фазы. Было установлено, что только один из структурно неэквивалентных центров таллия, $Tl(II)$, испытывает значительный сдвиг центра тяжести спектра и уширение линий. Характерные для мультисолитонной решётки спектры наблюдаются в низкотемпературной области несоразмерной фазы. Показано, что ионы таллия «пиннингуют» несоразмерности и поэтому затрудняют достижение термодинамического равновесия модуляционной структуры. Таким образом, в промежутке между

несоразмерной и соизмеримой фазами создаётся фаза со стохастической вариацией межсолитонного расстояния, индуцированная дефектами.

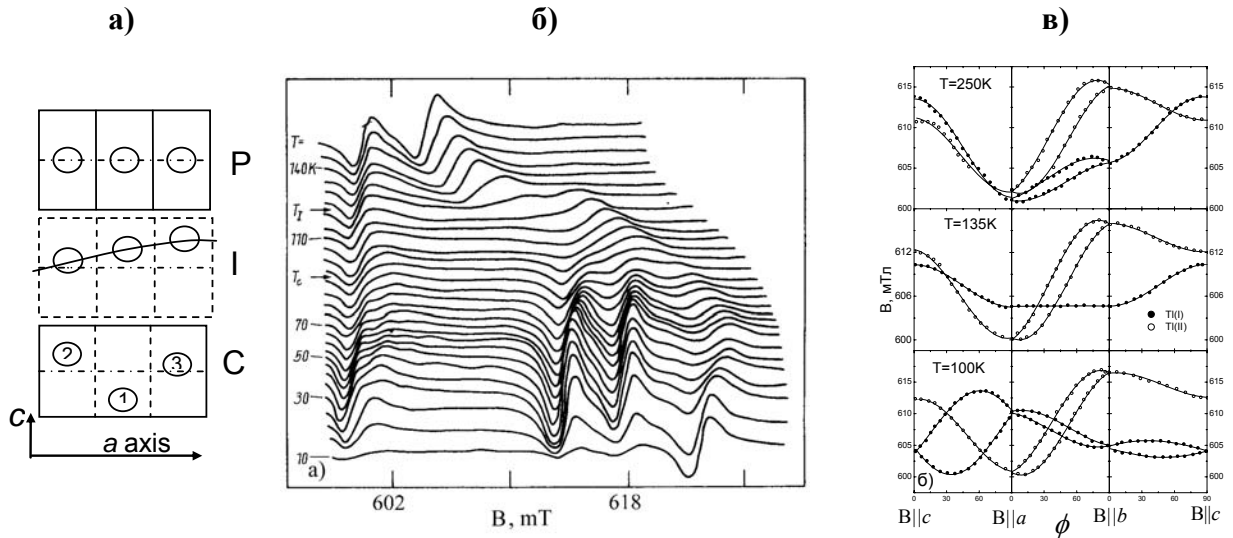
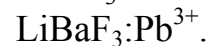
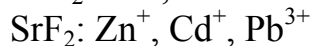
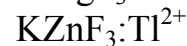
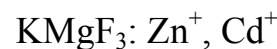
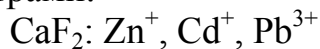


Рис.10. Спектры ЭПР $K_2SeO_4:Tl$. а) схема изменения позиции К(II) в параэлектрической (P), несоизмеримой (I) и соизмеримой (C) фазах кристалла K_2SeO_4 . б) Температурная зависимость линий низкополевого перехода спектра ЭПР $Tl(II)^{2+}$ в ориентации $V||a$. в) ориентационные зависимости положения линий ЭПР низкополевого перехода для $Tl(II)$ в плоскостях ca , ab , bc , при $T = 250$ К, 135 К, 100 К. X-диапазон

Глава 4. ЭПР ионов в $^2S_{1/2}$ -состоянии с лигандной сверхтонкой структурой (ЛСТС) в кубических кристаллах фторидов

В главе рассмотрены особенности ЭПР-спектроскопии кубических фторидов с ns -центрами и дан анализ параметров СТС и ЛСТС исследованных парамагнитных центров.

4.1. Выращены и исследованы методом ЭПР кристаллы с парамагнитными центрами:



4.2 Спектры ЭПР ns^1 -центров в кубических кристаллах с лигандами, имеющими ненулевые ядерные магнитные моменты, описываются спиновым гамильтонианом вида

$$\hat{H} = g\beta(\overline{HS}) - g_N\beta_N(\overline{HI}) + A\overline{SI} + \sum_i \overline{ST}_i\overline{I}_i^L, \quad (5)$$

где g – фактор Ланде, g_N – ядерный g -фактор, β – магнетон Бора, β_N – ядерный магнетон, A – константа сверхтонкой структуры, \overline{I}_i^L – оператор момента i -го лиганда, T_i – тензор ЛСТВ (для аксиального случая параметры тензора обозначаются как $T_{||}$ и T_{\perp}). В дальнейшем зеемановские взаимодействия ядра парамагнитного центра и ядер лигандов не учитывались, поскольку в исследованных кристаллах они значительно меньше энергий СТВ и ЛСТВ. Параметры спинового гамильтониана исследованных центров приведены в Табл.4.

4.3. Впервые наблюдались спектры ЭПР облученных рентгеновскими лучами кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и KMgF_3 с примесью кадмия. Идентифицирован спектр ЭПР ионов Cd^+ , находящихся в основном состоянии $^2S_{1/2}$. Изучена СТС спектра изотопов $^{111}\text{Cd}^+$ и $^{113}\text{Cd}^+$ и установлено, что константа СТС и g -фактор изотропны. Изучение угловой зависимости ЛСТС позволило сделать вывод о том, что при выращивании кристаллов KMgF_3 : Cd ионы кадмия замещают как ионы Mg^{2+} , так и ионы K^+ ; определены константы СТС и ЛСТС.

Таблица 4

Параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР ns^1 -центров в кубических кристаллах фторидов ($T=77$ К)

Кристалл	ns^1 -центр	A , ГГц	g -фактор	T_{\parallel} , Гс	T_{\perp} , Гс
CaF_2	$^{67}\text{Zn}^+$	2,1(9)	1,999(7)	154, (7)	110, (9)
	$^{111}\text{Cd}^+$	13,2(0)	1,998(2)	172, (1)	124, (6)
	$^{113}\text{Cd}^+$	13,8(2)	1,998(2)		
	$^{207}\text{Pb}^{3+}$	52,8(2)	2,002(3)	198, (2)	68, (8)
SrF_2	$^{67}\text{Zn}^+$	2,0(1)	1,999(7)	123, (9)	83, (5)
	$^{111}\text{Cd}^+$	13,2(6)	1,995(6)	140, (1)	96, (4)
	$^{113}\text{Cd}^+$	13,8(7)	1,995(6)		
	$^{207}\text{Pb}^{3+}$	51,3(7)	2,001(9)	189, (7)	59, (6)
BaF_2	$^{111}\text{Cd}^+$	12,9(6)	1,989(6)	103, (4)	66, (8)
	$^{113}\text{Cd}^+$	13,5(7)	1,989(6)		
	$^{207}\text{Pb}^{3+}$	49,5(8)	1,996(3)	171, (0)	49, (0)
KMgF_3	$^{67}\text{Zn}^+$	1,9(9)	1,999(2)	369,(0)	273,(0)
	$^{111}\text{Cd}^+(\text{I})$	9,7(5)	1,99(7)	213, (9)	213, (9)
	$^{111}\text{Cd}^+(\text{II})$	14,4(9)	1,99(8)	76, (0)	47,(5)
	$^{113}\text{Cd}^+(\text{I})$	10,2(8)	1,99(7)		
	$^{113}\text{Cd}^+(\text{II})$	15,1(6)	1,99(8)		
KZnF_3	$^{203,205}\text{Tl}^{2+}$	142, (2)	1,98(1)	75, (0)	25, (0)
LiBaF_3	$^{207}\text{Pb}^{3+}$	45,8(4)	1,99(6)	95, (0)	75, (0)

4.4. В облученных рентгеновскими лучами кристаллах CaF_2 , SrF_2 и KMgF_3 с примесью цинка наблюдался спектр ЭПР ионов Zn^+ в $^2S_{1/2}$ -состоянии. Установлено, что в кристаллах CaF_2 и KMgF_3 стабильные центры одновалентного цинка образуются только облучением при 77 К, а в кристаллах SrF_2 – также и при комнатной температуре. Изучена СТС спектра ЭПР изотопа $^{67}\text{Zn}^+$. Изучение ЛСТС спектров ЭПР показало, что ионы Zn^+ в KMgF_3 находятся в позиции Mg^{2+} .

4.5. В спектрах ЭПР $\text{KMgF}_3:\text{Zn}^+$ наблюдалось дополнительное расщепление компонент ЛСТС из-за снятия вырождения энергетических уровней по I (суммарному ядерному спину лигандов), обусловленное необычно сильным взаимодействием неспаренного s -электрона с ядерными магнитными моментами лигандов. Показано, что этот эффект можно использовать для

определения параметров ЛСТС из спектра, снятого в ориентации, когда все ионы лигандов магнитноэквивалентны.

4.6. Зарегистрированы спектры ЭПР ионов Pb^{3+} в облученных рентгеновскими лучами кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 (рис. 11). Установлено, что Pb^{3+} стабилизируется облучением как при 77К, так и при 300К. Методом импульсного отжига определена температура разрушения центров Pb^{3+} в CaF_2 (500 К) и в BaF_2 (520 К). Изучена СТС спектра ЭПР изотопа $^{207}\text{Pb}^{3+}$ и ЛСТС чётных изотопов свинца.

4.7. В кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$, $\text{SrF}_2:\text{Zn}^+$, $\text{CaF}_2:\text{Pb}^{3+}$ и $\text{BaF}_2:\text{Pb}^{3+}$ в Q-диапазоне СВЧ, а в $\text{CaF}_2:\text{Pb}^{3+}$, $\text{BaF}_2:\text{Pb}^{3+}$, $\text{SrF}_2:\text{Pb}^{3+}$ и в X-диапазоне СВЧ наблюдались запрещённые переходы ЛСТВ, соответствующие правилам отбора $\Delta m_l = \pm 1$. Эти переходы интересны тем, что расстояние δH между запрещённой линией и примыкающей к ней разрешённой линией зависит от относительного знака констант T_{\parallel} и T_{\perp} . В частности, было определено, что во всех исследованных кристаллах знаки T_{\parallel} и T_{\perp} совпадают.

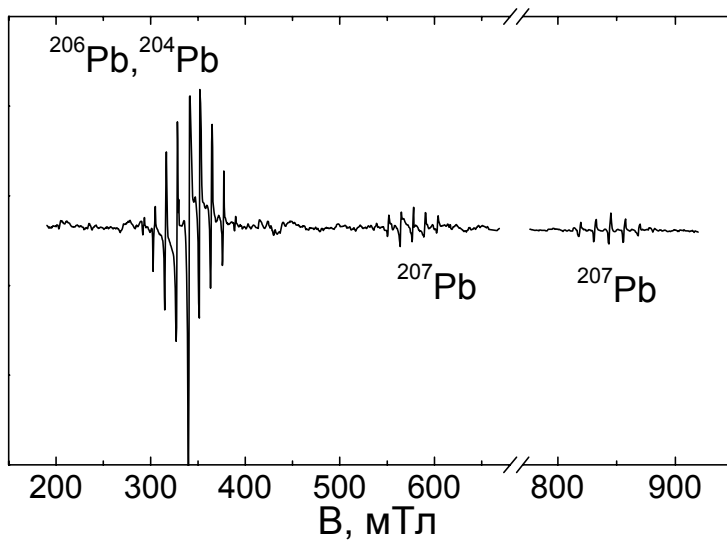


Рис.11. Спектр ЭПР ионов Pb^{3+} в CaF_2 ; $\text{B}\parallel\text{C}_4$, $T=77$ К, X-диапазон.

4.8. Проведено моделирование электронной структуры ns^1 -центров во всех исследованных матрицах методом наложения конфигураций с переносом заряда. Взаимодействие неспаренного электрона с ядром фтора описывается эффективным гамильтонианом вида

$$\hat{H} = A_s (\bar{S} \cdot \bar{I}) + A_p [3S_z I_z - (\bar{S} \cdot \bar{I})], \quad (6)$$

где

$$A_s = \sum_{\chi, \chi'} (S_{ns, \chi} + \gamma_{ns, \chi}) \langle \chi | \frac{16\pi\hbar\beta}{3} \delta(r) | \chi' \rangle \times (S_{ns, \chi'} + \gamma_{ns, \chi'}) \quad (7)$$

$$A_p = \frac{2\beta\hbar\gamma}{R_{ab}^3} + 2\beta\hbar\gamma \sum_{\chi, \chi'} \left\{ (S_{ns, \chi} + \gamma_{ns, \chi}) \langle \chi | \frac{3\cos^2\theta_b - 1}{2r_b^3} | \chi' \rangle (S_{ns, \chi'} + \gamma_{ns, \chi'}) + \right.$$

$$-2\langle ns | \frac{3\cos^2\theta_b - 1}{2r_b^3} | \chi' \rangle (S_{ns,\chi'} + \gamma_{ns,\chi'}) \} \quad (8)$$

Здесь $S_{ns,\chi}$ – интегралы перекрывания внешней ns -оболочки парамагнитного центра с $\chi = \{1s, 2s, 2p\}$ -оболочками фтора, $\gamma_{ns,\chi}$ – параметры ковалентности, R_{ab} – расстояние металл-фтор.

Рассчитаны вклады в параметры A_s и A_p , обусловленные эффектом перекрывания электронных орбит металла и лигандов и процессами переноса электрона (ковалентностью). Первый вклад соответствует пределу, когда электронные конфигурации парамагнитного иона и лигандов остаются неизменными (одноконфигурационное приближение), а второй вклад обязан виртуальным перескокам заряда от фтора на парамагнитный ион. Проведён также анализ роли процессов переноса заряда при расчёте параметров ЛСТС ионов с неспаренным s -электроном.

Вычисления параметров спинового гамильтониана, проведённые на хартри-фоковских функциях, показали, что ЛСТС парамагнитных центров с неспаренным s -электроном определяется, главным образом, перекрыванием электронных орбит парамагнитного иона и лигандов. Влияние процессов переноса заряда с лиганда на парамагнитный ион не столь существенно, как в случае парамагнитных центров с заполненными $3d$ - и $4f$ -оболочками. Рассчитанные значения A_s и A_p для кристаллов, активированных ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} , хорошо согласуются с экспериментом. Вместе с тем показано, что процессы переноса заряда уменьшают величину константы СТВ на 10-20% по отношению к её значению для свободного иона.

4.9. Характер ковалентных связей в комплексах ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Tl^{2+} и Pb^{3+} был исследован также методом молекулярных орбиталей с использованием данных ЭПР. В частности, было рассмотрено влияние поляризационных поправок для иона металла и лигандов на величины СТС и ЛСТС.

Глава 5. Оптическая спектроскопия и ЭПР фторидов со структурой перовскита $KMgF_3:Tl$, $KZnF_3:Tl$ и антиперовскита $LiBaF_3:Pb$

В главе приведены результаты исследований спектроскопических характеристик кристаллов фторидов, активированных bs -ионами, и дана оценка их возможного практического применения.

5.1. Выращены и исследованы методами оптической спектроскопии и ЭПР активированные кристаллы: $KZnF_3: Tl^{2+}$, $KMgF_3: Tl^{2+}$, $LiBaF_3:Pb^{2+}$.

5.2. Методом ЭПР исследованы парамагнитные центры ионов таллия Tl^{2+} в кристаллах перовскита $KZnF_3$ и ионов свинца Pb^{3+} в кристаллах антиперовскита $LiBaF_3$. Изучена угловая зависимость спектров ЭПР, и установлено, что тензор СТВ и g -фактор изотропны. Результаты исследования спектров ЭПР позволили построить структурную модель

примесных центров таллия и свинца в изученных кристаллах. Установлено, что примесные ионы Tl^+ в кристаллах $KMgF_3$, $KZnF_3$ и ионы Pb^{2+} в кристаллах $LiBaF_3$ занимают позиции с 12-кратным окружением из ионов фтора с кубической симметрией (рис.12).

5.3. Методами оптической спектроскопии исследованы фторидные кристаллы со структурой перовскита $KMgF_3:Tl^+$, $KZnF_3:Tl^+$ и антиперовскита $LiBaF_3:Pb^{2+}$ и определены их спектрально-кинетические характеристики (рис. 13 и 14).

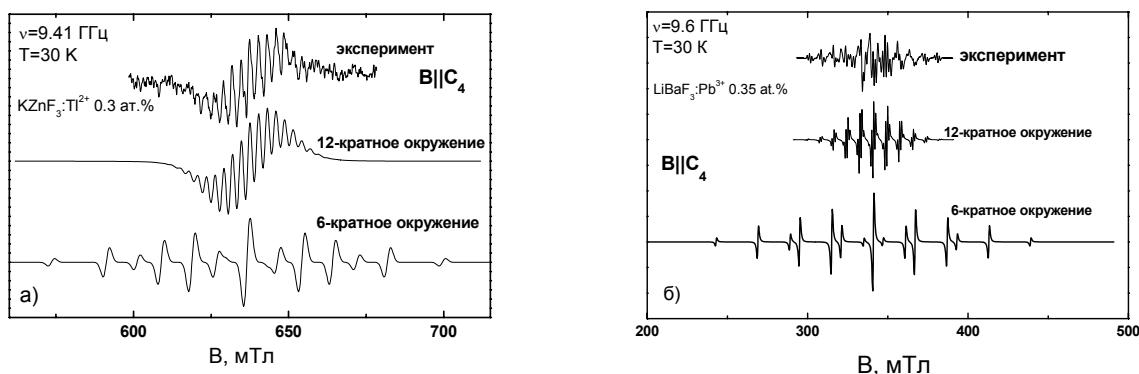


Рис. 12. Спектры ЭПР $KZnF_3:Tl^{2+}$ и $LiBaF_3:Pb^{3+}$ а) лигандная сверхтонкая структура спектра ЭПР иона Tl^{2+} (низкополевой переход, $B||C_4$) в $KZnF_3$ б) лигандная сверхтонкая структура спектра ЭПР иона Pb^{3+} (четные изотопы, $B||C_4$) в $LiBaF_3$. На рисунках также представлены результаты моделирования лигандной сверхтонкой структуры для 12- и 6-кратного окружения.

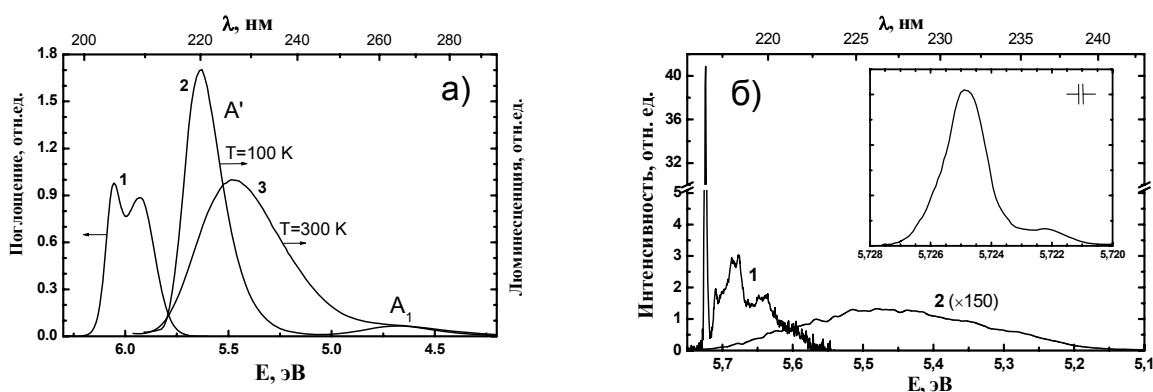


Рис. 13. Оптические спектры кристалла $KZnF_3:Tl^+$. а) Спектры поглощения (1, $T = 300$ К) и люминесценции (2, $T = 100$ К; 3, $T = 300$ К) кристалла $KZnF_3:Tl^+$ б) Спектр люминесценции кристалла $KZnF_3:Tl^+$ при $T = 10$ К (1); спектр быстрой, A' , компоненты люминесценции (2), интенсивность умножена на 150. На вставке представлена структура спектра в области бесфононной линии.

5.4. Установлено, что в спектрах люминесценции кристаллов $KMgF_3:Tl^+$, $KZnF_3:Tl^+$ и $LiBaF_3:Pb^{2+}$ за счёт сверхтонкого взаимодействия и магнитных эффектов, обусловленных ротационными колебаниями комплексов $[TlF_{12}]$ и $[PbF_{12}]$, наблюдается запрещённый переход ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$ (рис.13, б).

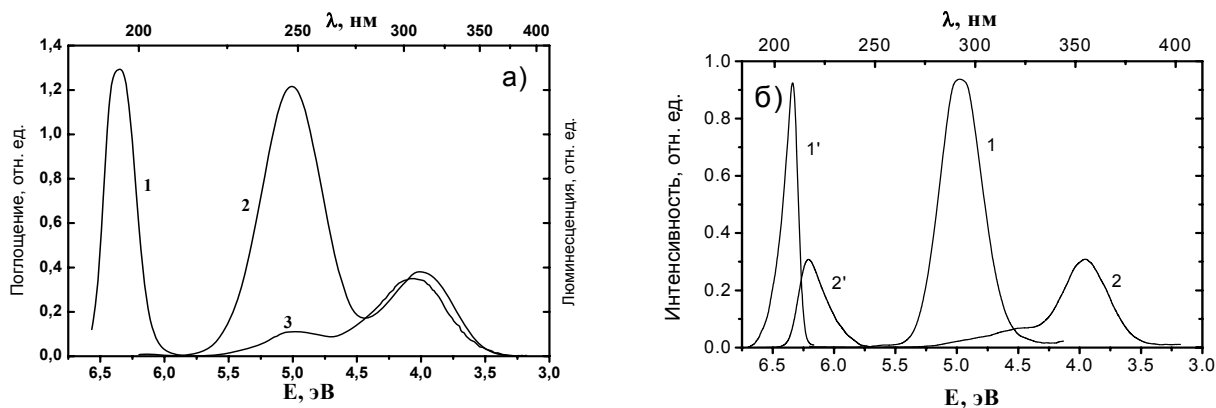


Рис. 14. Оптические спектры кристалла $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$. а) Спектры поглощения (1) и люминесценции кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ с концентрациями ионов Pb^{2+} 0.35 ат.% (2) и 0.03 ат.% (3), $E_{\text{возб}} = 6.2$ эВ, $T = 300$ К б) Полосы люминесценции A' (1, $E_{\text{возб}} = 6.4$ эВ) и A_1 (2, $E_{\text{возб}} = 6.2$ эВ) кристалла $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ с концентрацией ионов Pb^{2+} 0.35 ат.% и соответствующие им полосы возбуждения люминесценции (1', $E_{\text{рег}} = 5.0$ эВ и 2', $E_{\text{рег}} = 4.0$ эВ), $T = 10$ К.

5.5. Построена модель, использующая полуклассическую теорию колебаний решётки с учётом эффекта Яна-Теллера в возбуждённой $6sp$ электронной конфигурации [19]. Определены параметры модели, построены адиабатические потенциалы (рис.15), которые позволяют удовлетворительно описать положение полос поглощения и люминесценции, их структуру и температурную трансформацию, а также вероятности излучательных и безызлучательных переходов.

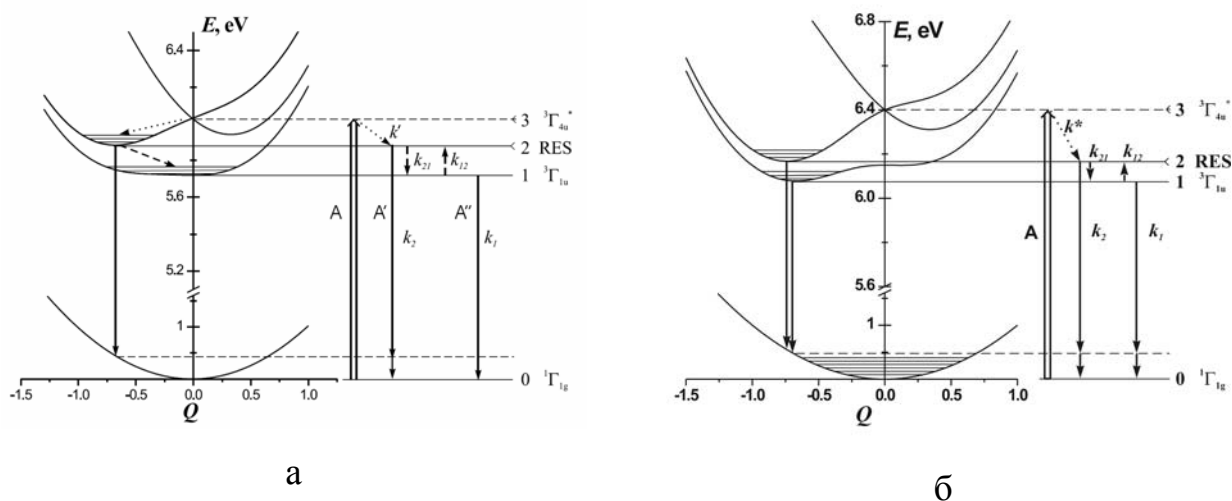


Рис. 15. Адиабатические потенциалы основного и нижнего возбужденного состояний. Показаны релаксированные возбужденные состояния (RES) и процессы поглощения и люминесценции (A полоса). k_1 и k_2 – вероятности излучательных переходов из состояний 1 и 2, k_{21} и k_{12} – вероятности безызлучательных переходов. а) Tl^+ центр в кристалле $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$. б) Pb^{2+} центр в кристалле LiBaF_3 .

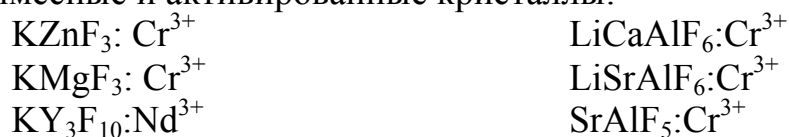
5.6. Преобладающий вклад в электронно-колебательное взаимодействие связан с тригональными искажениями ближайшего окружения примесного иона. Большое значение константы связи с этими искажениями для центров ионов Pb^{2+} в кристаллах $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ по сравнению с $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ объясняет существенное отличие люминесцентных свойств этих систем.

5.7. Полученные данные позволяют предположить возможность использования кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$, $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ в качестве активных сред перестраиваемых лазеров в УФ области спектра. В частности, низкоэнергетическая полоса поглощения кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ расположена в спектральной области, удобной для возбуждения эксимерным ArF лазером. Для окончательного решения вопроса о возможности получения лазерной генерации на кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ необходимы дополнительные исследования процессов поглощения из возбуждённых состояний, определение радиационной стойкости кристаллов, проведение экспериментов по получению лазерной генерации.

Глава 6. Спектроскопические и генерационные характеристики кристаллов фторидов, активированных 4f- и 3d-ионами

В главе приведены спектроскопические и лазерные характеристики кристаллов фторидов, активированных 4f- и 3d-ионами, и дана оценка их практического применения.

6.1. Выращены и исследованы методом ЭПР и оптической спектроскопии беспримесные и активированные кристаллы:



6.2. В беспримесных кристаллах KZnF_3 , KMgF_3 , LiYF_4 , LiLuF_4 с использованием рентгеновского излучения были получены центры окраски; на кристаллах KMgF_3 с центрами окраски при комнатной температуре была получена перестраиваемая лазерная генерация в диапазоне 710-840 нм (рис. 16) при накачке второй гармоникой неодимового лазера с дифференциальным КПД 15%.

6.3. Впервые были синтезированы кристаллы KY_3F_{10} , активированные ионами Gd^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} . Методом ЭПР была определена локальная симметрия активаторных центров (C_{4v}) и уточнена пространственная группа кристаллов KY_3F_{10} ($Fm\bar{3}m$). На кристаллах $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}$ на переходах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (рис. 17) была получена лазерная генерация на длинах волн $\lambda=1055,4$ нм и $\lambda=1318,5$ нм при ламповой накачке.

6.4. Показана перспективность использования кристаллов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ (область генерации 735-840 нм), $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$ (область генерации 840-970 нм) в качестве активных сред для твердотельных перестраиваемых лазеров ближнего ИК-диапазона.

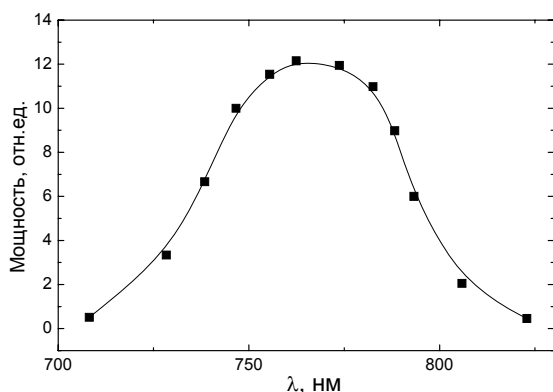


Рис. 16. Перестроечная кривая лазерной генерации кристалла KMgF_3 с центрами окраски. Для накачки использовалась вторая гармоника YAG:Nd лазера в режиме модуляции добротности (Quantel, Model 480C, $E_{0.53}=50\text{мДж}$, $t_p=12\text{ нс}$). Для перестройки использовался трехпризмный селектор.

6.5. Изучение кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ методом ЭПР показало, что в кристалле при выращивании помимо ранее идентифицированных трех типов примесных центров Cr^{3+} - кубической, тетрагональной, тригональной симметрии – образуются также центры моноклинной симметрии (рис.18). Установлена структура центра: ион Cr^{3+} занимает в структуре KZnF_3 позицию Zn^{2+} с компенсацией избыточного заряда за счёт вакансии в позиции K^+ во второй координационной сфере. Сопоставление данных ЭПР с результатами оптических и генерационных исследований позволило определить, что наибольший вклад в процесс генерации вносят центры тригональной симметрии.

6.6. Методом ЭПР установлено, что в кристаллах KZnF_3 , активированных ионами трёхвалентного хрома, в процессе выращивания происходит восстановление части ионов Cr^{3+} и образование ионов двухвалентного хрома (рис.19). Наблюдаемый спектр ЭПР парамагнитных центров Cr^{2+} был описан спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S=1/2$

$$\hat{H} = g_{\parallel\varphi\phi} \beta H_z \cos(\Theta) S_z + \Delta_d \cdot S_x, \quad (9)$$

где Δ_d – начальное расщепление дублета $|\pm 2\rangle$, $g_{\parallel\varphi\phi}=4g$; $\Delta_d=1,27\pm 0.05\text{ ГГц}$, $g=1,999\pm 0,001$, Θ – угол между осью C_4 парамагнитного центра Cr^{2+} и направлением магнитного поля. ЛСТС спектра ЭПР (рис. 19, а) обусловлена преимущественным взаимодействием с двумя ионами фтора, расположенными по оси C_4 центра.

В кристаллах, содержащих одновременно ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} , затруднено либо невозможно получение лазерной генерации, так как полоса люминесценции центров Cr^{3+} попадает в полосу поглощения центров Cr^{2+} (рис.20). Присутствие ионов Cr^{2+} было обнаружено методом ЭПР также в кристаллах $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$.

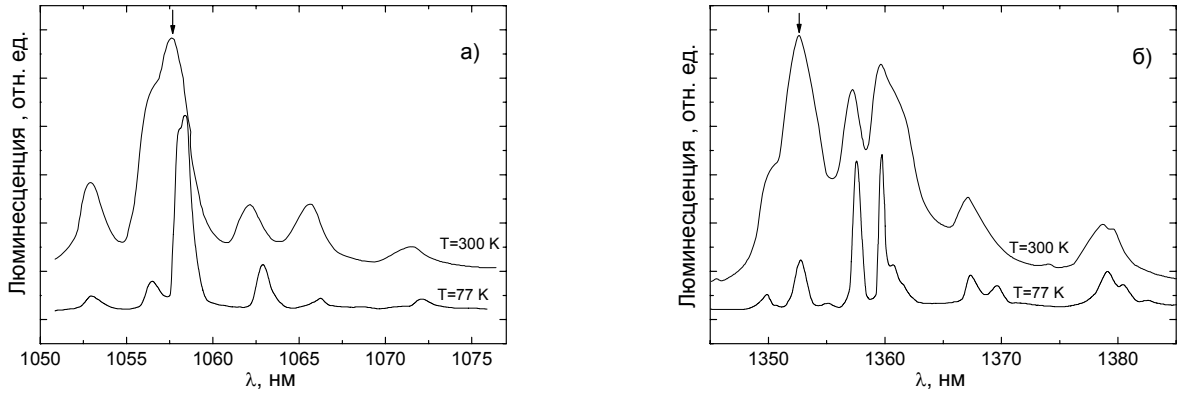


Рис.17. Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} в кристалле KY_3F_{10} . Стрелками обозначена длина волны лазерной генерации при $T=300\text{ K}$. а) переход $F_{3/2} \rightarrow I_{11/2}$. б) переход $F_{3/2} \rightarrow I_{13/2}$.

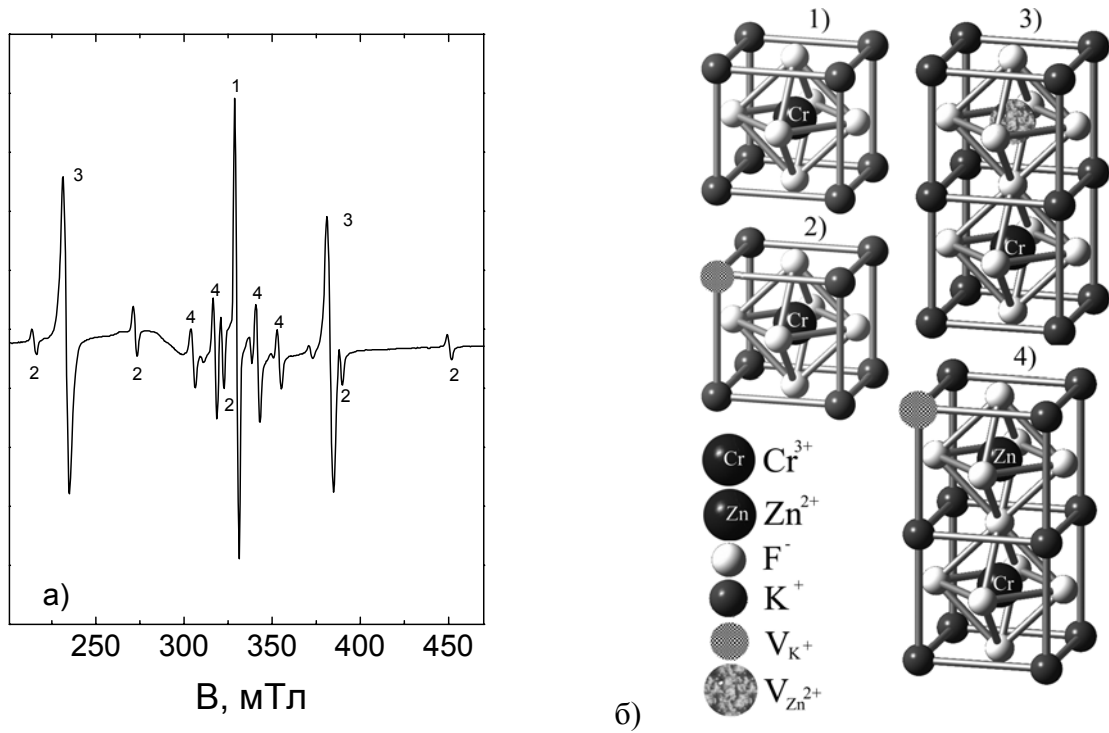


Рис.18. Спектры ЭПР $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$. а) ЭПР центров Cr^{3+} в кристалле KZnF_3 ($B||C_4$) различной симметрии: 1- кубической, 2- тригональной, 3- тетрагональной, 4- моноклинная. б) Модели центров Cr^{3+} в кристаллической решетке KZnF_3 : 1- кубический центр с нелокальной компенсацией заряда. 2- тригональный центр с компенсацией за счет вакансии калия. 3- тетрагональный центр с компенсацией за счет вакансии Zn^{2+} в соседней ячейке. 4- моноклинный центр с компенсацией заряда за счет вакансии К во второй координационной сфере.

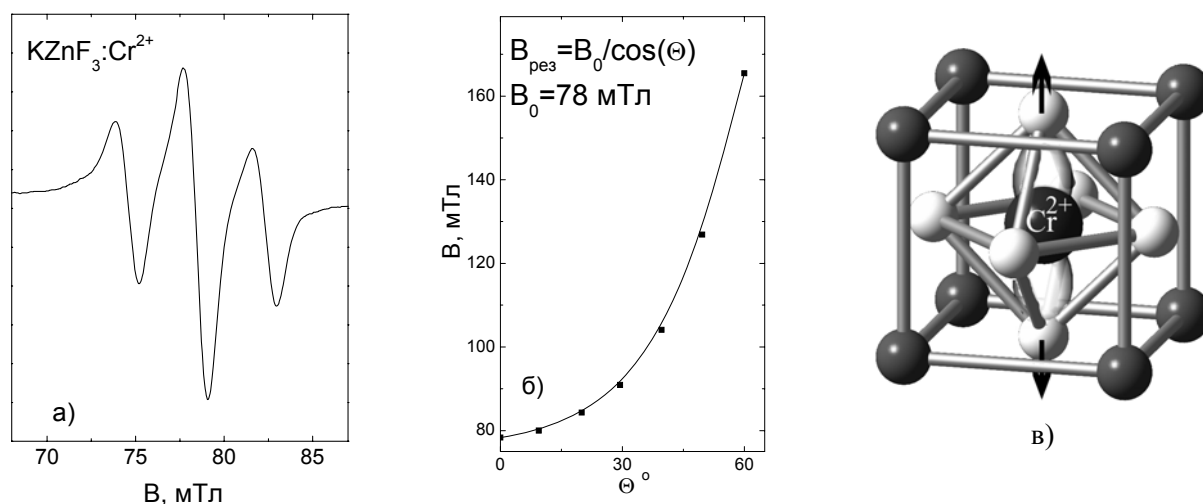


Рис. 19. Спектры ЭПР $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{2+}$. а) ЭПР двухвалентного хрома в KZnF_3 , $B \parallel C_4$, $T=4.2$ К, X-диапазон. б) ориентационная зависимость спектра ЭПР центра Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 . в) модель центра Cr^{2+} в KZnF_3 – тетрагонально искаженный октаэдр, вытянутый по оси C_4 , с величиной деформации порядка $0.1-0.2\text{\AA}$. Тетрагональное искажение обусловлено статическим эффектом Яна-Теллера.

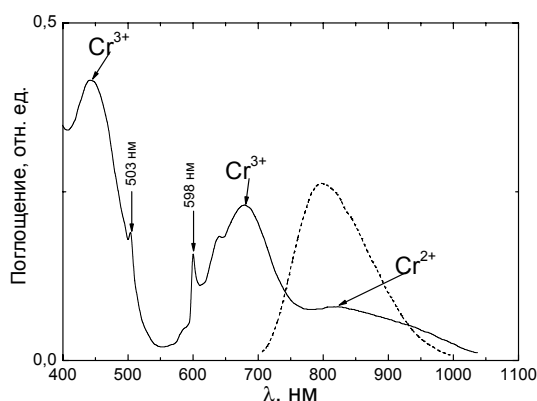


Рис.20. Спектр поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктирная линия) кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$. Узкие линии на 503 нм и 598 нм обусловлены обменно-связанными парами ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ [20].

6.7. Впервые была получена лазерная генерация на $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ при ламповой накачке. Диапазон генерации $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ составил 775–870 нм, применение светотрансформатора на основе кумарина-440 позволило получить дифференциальный к.п.д. генерации 1.2%. В кристаллах $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ была получена также лазерная генерация при селективной накачке рубиновым лазером в диапазоне 780–860 нм с дифференциальным к.п.д. преобразования 41% (рис.21). Совместно с Белорусским оптико-механическим объединением был подготовлен выпуск малой серии лазерных преобразователей на базе активных сред $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ с накачкой рубиновым лазером со следующими характеристиками: к.п.д. генерации 15%, область перестройки 790 – 860 нм, энергия генерации 0.5 Дж, длительность импульса 150 мкс.

6.8. Показано, что лазеры на кристаллах $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ могут найти практическое применение для внутрирезонаторной лазерной спектроскопии и в медико-биологических исследованиях.

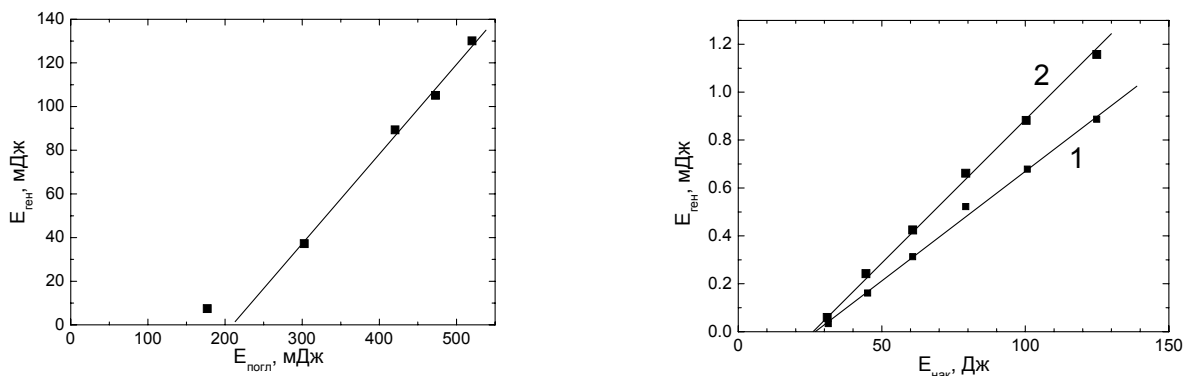


Рис.21. Генерационные эксперименты с активными элементами $KZnF_3:Cr^{3+}$.

а) Зависимость энергии генерации $E_{ген}$ от поглощенной энергии накачки $E_{погл}$ кристалла $KZnF_3:Cr^{3+}$ при селективной накачке рубиновым лазером ($\lambda_n=694.3$ нм), работающим в режиме свободной генерации и ее аппроксимация функцией $E_{ген}=\eta_s E_{погл}+E_0$, где η_s – дифференциальный КПД по поглощенной энергии; $\eta_s=0.41\pm 0.02$, при параметрах $R_1=99.6\%$, $R_2=93\%$, $\lambda_{ген}=825\pm 15$ нм, $T=300$ К.

б) Зависимость энергии генерации $E_{ген}$ от энергии накачки $E_{нак}$ кристалла $KZnF_3:Cr^{3+}$ при ламповой накачке: 1) – охлаждающая жидкость – этиловый спирт; 2) – охлаждающая жидкость – светотрансформатор на основе красителя кумарин-440. Прямые линии – аппроксимация функцией $E_{ген}=\eta_s E_{нак}+E_0$, где η_s – дифференциальный КПД генерации; $\eta_{s1}=0.0090\pm 0.0002$, $\eta_{s2}=0.0116\pm 0.0002$, при параметрах $R_1=99.6\%$, $r_1=1000$ мм, $R_2=93\%$, $r_2=1000$ мм, $\lambda_{ген}=825\pm 15$ нм, $T=300$ К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В процессе выполнения работы проведено детальное исследование материалов квантовой электроники и нелинейной оптики на основе кристаллов фторидов, дигидрофосфата калия и сульфата калия, активированных, в основном, *ns*-ионами. Выполненное исследование показало высокую информативность совместного использования методов ЭПР и оптической спектроскопии. Полученные данные о структуре, оптических и магнитных свойствах исследованных объектов имеют фундаментальный характер; часть данных позволила получить практически значимые результаты – лазерную генерацию на фторидах $KZnF_3:Cr^{3+}$, $KMgF_3:Cr^{3+}$, $KY_3F_{10}:Nd^{3+}$, $LiCaAlF_6:Cr^{3+}$, $LiSrAlF_6:Cr^{3+}$, $SrAlF_5:Cr^{3+}$. Работы по синтезу активированных кристаллов показали высокую эффективность и технологичность использования метода Бриджмена-Стокбаргера при поиске новых активных материалов на основе фторидов. Методика исследования фазовых переходов с использованием двухвалентного таллия позволила уточнить картины фазовых переходов в классических модельных объектах, имеющих важное практическое значение – кристаллах семейства KDP. Ряд результатов, полученных в работе, представляет интерес для определения механизмов образования радиационных центров в материалах квантовой электроники и нелинейной оптики.

К основным результатам работы можно отнести следующее:

1. Создана экспериментальная база и разработаны методики, необходимые для синтеза водорастворимых кристаллов и выращивания

- активированных фторидов методом Бриджмена-Стокбаргера; на базе источников рентгеновского излучения созданы установки для получения парамагнитных центров; сконструировано и изготовлено оборудование для проведения экспериментов методами оптической спектроскопии и исследования лазерной генерации; проведена модернизация спектрометров ЭПР для исследования ориентационных зависимостей спектров и изучения парамагнитных центров «в параллельных полях».
2. Выращены кристаллы семейства β - K_2SO_4 , активированные ns^2 - и nd^{10} -ионами: Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , с концентрациями активаторов от 0.01 до 5 молярных процентов, кристаллы со структурными фазовыми переходами семейства KH_2PO_4 , K_2SeO_4 , активированные ионами Tl^+ , кубические кристаллы фторидов со структурой CaF_2 , $KZnF_3$ и $LiBaF_3$, активированные ионами Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ . Разработана методика получения и стабилизации парамагнитных центров в состоянии $^2S_{1/2}$ при воздействии на выращенные кристаллы ионизирующего рентгеновского или гамма-излучения.
 3. Впервые проведено комплексное экспериментальное изучение ns^1 -центров в низкосимметричных кристаллах, фторидах со структурой флюорита и перовскита методами оптической и ЭПР-спектроскопии. Определены спектроскопические характеристики активированных кристаллов и дана теоретическая интерпретация полученных результатов, построены модели примесных ns^1 -центров, определены условия их образования. Большая величина параметра сверхтонкого взаимодействия исследованных ns^1 -центров (от 1.42 ГГц для H^0 до 142.0 ГГц для Tl^{2+}) определяет высокую чувствительность спектров ЭПР к особенностям структуры их ближайшего окружения. Выявлена существенная роль внутренних s -оболочек, процессов переноса заряда и поляризационных эффектов в сверхтонких взаимодействиях ns^1 -центров. Моделирование электронной структуры ns^1 -центра методом наложения конфигураций с переносом заряда и методом молекулярных орбиталей показало, что процессы переноса заряда уменьшают величину константы СТВ на 10 – 20% относительно ее значения для свободного иона.
 4. Впервые предложена методика исследования конденсированных сред, основанная на ЭПР-спектроскопии центров двухвалентного таллия, показавшая высокую информативность при изучении кристаллов со структурными фазовыми переходами: KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , KH_2AsO_4 , CsH_2PO_4 и K_2SeO_4 .
 5. Результаты исследования кристаллов $KMgF_3:Tl^+$, $KZnF_3:Tl^+$, $LiBaF_3:Pb^{2+}$ методами оптической спектроскопии позволили построить модели примесных центров. В рамках теоретической модели, основанной на полуклассической теории колебаний решетки с учетом эффекта Яна-Теллера в возбужденной bsp электронной конфигурации, определены адиабатические потенциалы центров, позволившие описать положение полос поглощения и люминесценции, их структуру и температурную трансформацию, а также ряд кинетических характеристик.

6. Выращены фториды $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}^{3+}$, KMgF_3 , проведены исследования их спектроскопических и генерационных характеристик. Впервые в материалах квантовой электроники на основе хромсодержащих фторидов обнаружено изменение валентности примесных ионов Cr^{3+} с образованием ионов двухвалентного хрома, подавляющих лазерную генерацию.
7. Комплексные исследования кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, включающие выращивание кристаллов, оптическую и ЭПР-спектроскопию, исследование генерационных характеристик, позволили создать твердотельный перестраиваемый лазер ближнего ИК диапазона, работающий при ламповой накачке, и преобразователь излучения рубинового лазера (промышленный образец).

ВЫВОДЫ

1. Оптическая и ЭПР-спектроскопия примесных ns -центров является эффективным методом исследования широкого круга явлений, наблюдающихся в материалах квантовой электроники и нелинейной оптики, включая структурные фазовые переходы. Существенный вклад в величину сверхтонких взаимодействий для центров с неспаренным s -электроном вносят эффекты обменной связи ns -электронов с оболочками лигандов.
2. Активированные фториды $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}^{3+}$ и кристаллы KMgF_3 с центрами окраски, выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера, могут быть использованы для создания твердотельных лазеров ближнего инфракрасного диапазона.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Крутиков, В.Ф. Парамагнитный резонанс атомов Ag^0 в состоянии $^2S_{1/2}$ в кристаллах K_2SO_4 [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // ФТТ. –1971.–Т.13,№ 2.–С.617-620.
2. Крутиков, В.Ф. ЭПР ионов Cd^+ в состоянии $^2S_{1/2}$ в кристаллах K_2SO_4 [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // ФТТ. –1971.–Т.13,№ 10.–С.3100-3103.
3. Крутиков, В.Ф. Магнитные свойства ионов Tl^{2+} в кристаллах K_2SO_4 [Текст] / Р.Л.Гарифуллина, В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // ФТТ. –1972.–Т.14,№ 2.–С.618-621.
4. Крутиков, В.Ф. ЭПР ионов Hg^+ в кристаллах K_2SO_4 [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // ФТТ. –1972.–Т.14,№ 10.–С.3086-3087.

5. Крутиков, В.Ф. ЭПР атомов и ионов, стабилизированных в состоянии $^2S_{1/2}$ в некоторых кристаллических матрицах [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // Сб. Парамагнитный резонанс, изд-во КГУ, Казань. – 1974.– № 8-9. – С.242-257.
6. Осминин, В.С. Рекомбинационные процессы в сульфате калия с примесью таллия [Текст] / В.С.Осминин, В.Г.Плеханов, Н.И.Силкин // Ж.прикладной спектроскопии. –1974. –Т.XXI, №1. – С.98-91.
7. Крутиков, В.Ф. ЭПР ионов Zn^{2+} в кристаллах K_2SO_4 [Текст]/ Т.И.Кабакова, В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // ФТТ.– 1975.– Т.17, №2.–С.546 -548.
8. Крутиков, В.Ф. Примесные центры Pb^{3+} в кристаллах, имеющих структуру флюорита [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // ФТТ. – 1975. – Т.17, № 11.– С.3363-3366.
9. Aminov, L.K. Spin-Lattice Relaxation of Tl^{2+} -Ions in K_2SO_4 Single Crystals / L.K.Aminov, I.N.Kurkin, V.I. Shlenkin, N.I.Silkin // Phys.Stat. sol.(b). – 1975. –V.72. – P.97-102.
10. Крутиков, В.Ф. ЭПР примесных центров Cd^{2+} в кристаллах гомологического ряда флюорита [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // ФТТ. – 1976. – Т.18, № 10.– С.2958-2964.
11. Еремин, М.В. Влияние гибридизации обмена неспаренного s -электрона с электронами лигандов на величину контактного сверхтонкого взаимодействия [Текст] / М.В. Еремин, Н.И.Силкин// ФТТ. – 1976. – Т.18, № 5.– С.1381-1383.
12. Eremin, M.V. Theory of the ESR Spectra of Tl^{2+} -Ions in K_2SO_4 Single Crystals / M.V.Eremin, N.I.Silkin // Phys.Stat. sol.(b). – 1977. –V.84. – P. 803-811.
13. Крутиков, В.Ф. Парамагнитные центры Cd^{2+} в состоянии $^2S_{1/2}$ в кристаллах со структурой флюорита [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // Сб. Парамагнитный резонанс, изд-во КГУ, Казань. – 1978.– № 10-11. – С.113-123.
14. Крутиков, В.Ф. ЭПР примесных центров Pb^{3+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в кристаллах гомологического ряда флюорита [Текст] / В.Ф.Крутиков, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов // Сб. Парамагнитный резонанс, изд-во КГУ, Казань. – 1978.– № 13. – С.79-101.
15. Ефимов, В.Н. ЭПР ионов Tl^{2+} в кристаллах KH_2PO_4 и KD_2PO_4 в пара- и сегнетоэлектрической фазах [Текст] / В.Н.Ефимов, Н.И.Силкин, В.Г.Степанов, Л.А.Трофанчук // ФТТ. – 1979. – Т.21, № 8.– С.2533-2536.
16. Silkin, N.I. Spontaneous symmetry breaking and local freeze-out in Tl^{2+} doped KH_2AsO_4 [Текст]/ N.I.Silkin, G.M. Ribeiro, L.V. Gonzaga, A.S.Chaves, B.Blinc, P.Cevc, P.Prelovsek // Phys.Rev.B. – 1982. – V. 25, N 1. – P.311-318.

17. Silkin, N.I. EPR Study of Eu^{2+} in PbF_2 Single Crystals [Текст] / N.I.Silkin, N.Guskos, J.Kuriata, I.H. Salikhov, Sh.I. Yagudin // Phys.Stat.sol(b). – 1983.–V.115.– P.K133.
18. Жданов, Р.Ш. Магнитные, упругие и тепловые свойства Rb_2NaYF_6 [Текст] / Р.Ш.Жданов, Ф.Л.Аухадеев, А.Б.Либерман, Н.И.Силкин, М.А.Теплов, М.Ш.Ягофаров, Ш.И.Ягудин// ФТТ.– 1983.– Т.25,№ 3.– С.929-931.
19. Гринберг, Е.С. Магнитный резонанс в кристаллах со структурными фазовыми переходами, идущими через несоизмеримую фазу ЭПР ионов Tl^{2+} в K_2SeO_4 [Текст] / Е.С.Гринберг, В.Н.Ефимов, Н.И.Силкин // Сб. Парамагнитный резонанс. – Казань, 1984. – № 20. – С.146-164.
20. Silkin, N.I. EPR of Tl^{2+} Doped Incommensurate K_2SeO_4 [Текст] / N.I. Silkin, R.Blinc, P.Cevc, J.Seliger, M.Koren // Phys.Stat.sol(b). – 1985. – V.131. – P.K167-K172.
21. Silkin, N.I. EPR Study of the Pseudo-One-Dimensional Ferroelectric Phase Transition on Tl^{2+} doped CsH_2PO_4 [Текст] / N.I. Silkin, R.Blinc, P.Cevc // Phys.Stat.sol(b). – 1985. –V.127. – P.K147-K149.
22. Shkadarevich, A.P. Tunable room temperature laser on color center in KMgF_3 [Текст] / A.P.Shkadarevich, M.A. Dubinski, M.V.Nikanovich, N.I.Silkin, D.S.Umreiko, Sh.I. Yagudin, A.P. Yarmolkevich // Optics Communications. –1986. –V.57, №6. –P. 400-402.
23. Абдулсабиров, Р.Ю. Перестраиваемый лазер на кристалле $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ с неселективной накачкой [Текст] / Р.Ю.Абдулсабиров, М.А.Дубинский, С.Л.Кораблева, М.В.Митягин, Н.И.Силкин, Г.А.Скрипко, А.П.Шкадаревич, Ш.И.Ягудин // Кристаллография. – 1986. – Т.31, вып.3. – С.600-601.
24. Дубинский, М.А. Получение квазинепрерывной генерации в лазере на KZnF_3 [Текст] / М.А.Дубинский, А.Н.Колеров, М.В.Митягин, Н.И.Силкин, А.П.Шкадаревич // Квантовая электроника. – 1986. – Т.13, вып.12. –С. 2543-2544.
25. Абдулсабиров, Р.Ю. Новая фторидная лазерная матрица KY_3F_{10} [Текст]/ Р.Ю.Абдулсабиров, М.А.Дубинский, Б.Н.Казаков, Н.И.Силкин, Ш.И.Ягудин // Кристаллография. – 1987.– Т.32, № 4. – С.951-956.
26. Никанович, М.В. Радиационные центры окраски в кристалле LiLuF_4 [Текст]/ М.В.Никанович, С.И.Никитин, Н.И.Силкин, А.П.Шкадаревич, Ю.С.Типенко // ФТТ. – 1988. – Т.30, №6. – С.1861-1863.
27. Ефимов, В.Н. Радиоспектроскопия центров с неспаренным *ns*-электроном в ионных кристаллах [Текст]/ В.Н.Ефимов, Л.А.Трофанчук, Н.И.Силкин, Е.С.Гринберг, В.Г.Степанов// Сб. Парамагнитный резонанс. – Казань, 1988. – №22. – С.59-130.
28. Митягин, М.В. Активные среды для перестраиваемых лазеров на основе хромсодержащих фторидов [Текст]/ М.В.Митягин, С.И.Никитин, Н.И.Силкин, А.П.Шкадаревич, Ш.И.Ягудин // Изв.АН СССР. Серия физическая. – 1990. – Т.54, №8. – С.1512-1519.

29. Shkadarevich, A.P. Optimization of Tunable Lamp-Pumped $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ Laser [Текст]/ A.P.Shkadarevich, B.I.Stepanov, M.V.Mityagin, S.I.Nikitin, N.I.Silkin, Sh.I.Yagudin// OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers, eds by H.P.Jenssen and G.Dube. – Salt Lake City, 1990. – V.6. – P.69-72.
30. Anisimov A.V.. Water-ion transmembrane transfer under the effect of low-intensity laser radiation [Текст]/ A.V.Anisimov, B.N.Vorob'ev, N.I.Silkin.// SPIE Proceedings. – 1997. – V.3239. P. 126-132.
31. Aminov, L.K. Optical absorption of $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ and $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ crystals [Text]/ L.K. Aminov, A.V.Kosach, S.I.Nikitin, N.I.Silkin, R.V.Yusupov //J.Phys.: Condens. Matter– 2001.– V.13. – P.6247-6258.
32. Aminov, L.K. Photoluminescence of $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ and $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ crystals [Text]/ L.K. Aminov, S.I. Nikitin, N.I.Silkin, A.A. Shakhov, R.V. Yusupov //J.Phys.:Condens.Matter – 2002. – V.14. –P.13835-138546.
33. Аминов, Л.К. Люминесценция ионов Tl^+ в кристалле KZnF_3 [Текст] / Л.К.Аминов, С.И. Никитин, Н.И.Силкин, Р.В. Юсупов//ФТТ. – 2002. – Т.44, №8. –С.1558-1563.
34. Aminov, L.K. EPR of Pb^{3+} ion in LiBaF_3 crystals [Текст] / L.K.Aminov, D.G.Zverev, G.V.Mamin, S.I.Nikitin, N.I.Silkin, R.V.Yusupov, A.A.Shakhov // Appl.Magn.Res. – 2006. –V.30. – P. 175-184.
35. Aminov L.K. Optical studies of Pb^{2+} ions in a LiBaF_3 crystals [Текст] / L.K.Aminov, S.I.Nikitin, N.I.Silkin, A.A.Shakhov, R.V.Yusupov, R.Yu.Abdulsabirov, S.L.Korableva // J.Phys.: Condens.Matter. –2006. – V.18. – P.4985-4993.
36. Муравьев, В.И. Ковалентная связь и сверхтонкие взаимодействия в комплексах ионов с конфигурацией ns^1 по данным ЭПР [Текст] / В.И.Муравьев, Н.И.Силкин // Координационная химия. – 2008. – Т. 10. С. 726-732.
37. Силкин Н.И., Богатова Т.Б., Кораблева С.Л., Ливанова Л.Д., Ягудин Ш.И. Устройство для получения монокристаллов. Авторское свидетельство № 1120038, заявка № 3567077 от 22.06.1984.
38. Никонович М.В., Умрейко Д.С., Силкин Н.И., Митягин М.В. Активная среда твердотельного перестраиваемого лазера. Авторское свидетельство № 1313291 1987 год.

Цитируемая литература

1. Zavoiskii E.K. The paramagnetic absorption of a solution in parallel fields / E.K. Zavoiskii // J. Phys., USSR. – 1944. – V.8. – P.377-380.
2. Seitz, F. Interpretation of the properties of alkali halide-thallium phosphors / F.Seitz// J.Chem.Phys. – 1938. – V.6. – P.150-162.
3. Ranfagni, A. The optical properties of thallium-like impurities / A.Ranfagni, P.Mugnai, M.Bacci, G.Viliani // Adv.Phys. – 1983. – V.32.- P.523-905.

4. Jacobs, P.W.M. Alkali halide crystals containing impurity ions with the *ns*-ground-state electronic configuration /P.W.M. Jacobs// J.Phys.Chem.Solids – 1991. – V.52. – P.35-67.
5. Лущик Ч.Б. Ртутеподобные центры люминесценции в ионных кристаллах / Ч.Б. Лущик, Н.Е. Лущик, С.Г. Зазубович // Под ред. К.К. Шварца, Рига: Латвийский Университет. -1962: - С. 102-115.
6. Baranov, P.G. Paramagnetic Resonance of Silver Atoms Stabilized in Alkali Halide Crystals / P.G.Baranov, R.A.Zhitnikov, N.I.Melnikov // Phys. Stat. Sol..- 1968. - V.30. – P.851-858.
7. Данилов В.П. Образование дефектов при интенсивном оптическом возбуждении в щелочно-галлоидных кристаллах с ртутеподобными ионами / В.П. Данилов // Труды института общей физики АН СССР. -1986.: -Т. 4. –С. 60-98.
8. Kahr В. Dyeing Crystals / В. Kahr, R. W. Gurney // Chem. Rev. – 2001. –V.101. – P.893-951.
9. Гринберг, Е.С. Локальная перестройка структуры вблизи парамагнитного центра Tl^{2+} в кристаллах дигидрофосфата калия и рубидия/ Гринберг Е.С., Степанов В.Г., Трофанчук Л.А.// Физика твердого тела. – 1986. – Т.28, вып.4. – С.1161-1166.
10. Ефимов, В.Н. Температурная зависимость спектров ЭПР ионов Tl^{2+} в $KLiSO_4$ /Ефимов В.Н.// Известия АН СССР, сер. Физическая. – 1986. – Т.50, №2. – С.365-369.
11. Grinberg, E.S. EPR with electric field application study of ferro- and antiferroelectrics parts of mixed $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ – system phase diagram / E.S.Grinberg, V.V.Izotov, V.N.Efimov// Ferroelectrics Letters. – 1993. – V.15, N ¾. – P.61-68.
12. Mamin, G.V. The lifetime distribution of Tl^{2+} defect configurations in K_2SO_4 crystals / G.V.Mamin, V.N.Efimov// Modern Physics Letters B. – 1998. – V.12. – N 22. – P.929-932.
13. Dalal, N.S. EPR and ENDOR studies of slow dynamical and the central peak phenomenon near phase transition / N.S.Dalal // Adv.Magn.Reson.- 1982. – V.10. –P.119-215.
14. Müller, K.A. Electron spin and paramagnetic resonance in KH_2PO_4 and its isomorfs / K.A. Müller // Ferroelectrics. – 1987. – V.72, N 1 /4. – P.273-304.
15. Александров, К.С. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия) / К.С.Александров, Б.В.Безносиков // Новосибирск «Наука» -1993. – 287 с.
16. Adrian, F.J. Matrix effects on the electron spin resonance spectra of trapped hydrogen atoms / F.J. Adrian // J.Chem.Phys. – 1960. – V.32. – P.972-981.
17. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки./ Р. Блинц, Б. Жекш // М.: Мир. – 1975. – 398 с.

18. Blinc, R. Magnetic resonance and relaxation in structurally incommensurate systems / R. Blinc // Phys.Rep. – 1981. – V.79, N 5. – P.331-398.
19. Toyozawa, Y. Dynamical Jahn-Teller Effect in Alkali Halide Phosphors Containing Heavy Metal Ions / Y. Toyozawa, M. Inoue // J.Phys.Soc.Japan. – 1966. – V.21. – P.1663-1679.
20. Еремин, М.В. Двойной обмен между ионами хрома в кристалле $KZnF_3:Cr^{3+},Cr^{2+}$ [Текст]/М.В.Еремин, С.И.Никитин, Н.И.Силкин, А.И.Цветков, Р.В.Юсупов // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т.61, вып.7. – С.599-602.

Благодарности

При выполнении отдельных этапов работы в ней принимали участие сотрудники Казанского университета и зарубежные коллеги:

- *выращивание кристаллов*: Т.Б.Богатова, С.Л.Кораблева, Л.Д. Ливанова, М.А. Митягин, М.С.Орлов, Ш.И.Ягудин;
- *создание экспериментальных установок*: В.Н.Ефимов, Г.В.Мамин, А.В.Назаретский, С.И.Никитин, В.Г.Степанов, Р.В.Юсупов;
- *проведение измерений*: Р.Ю.Абдулсабиров, М.А. Дубинский, В.Н.Ефимов, Д.Г.Зверев, В.В. Изотов, В.Ф.Крутиков, И.Н.Куркин, Г.В.Мамин, С.И.Никитин, А.А.Родионов, В.Г.Степанов, Л.А.Трофанчук, А.А.Шахов, А.П.Шкадаревич, Р.В.Юсупов, Р.Севс (Институт Йозефа Стефана, Словения), А. Hofstaetter (Гиссенский университет, Германия), Н.Pauls (Штуттгартский университет, Германия);
- *теоретическая интерпретация результатов*: Л.К.Аминов, Е.С.Гринберг, М.В.Еремин, Б.З.Малкин, В.И.Муравьев, Ю.Г.Кубарев, R.Blinc (Институт Йозефа Стефана, Словения).

Автор глубоко благодарен своим коллегам за многолетнее плодотворное сотрудничество.