Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 6, с. 360 – 366 © 2019 г. 25 марта

Спектроскопическое исследование сверхтонкой структуры уровней примесных ионов Ho^{3+} в синтетическом форстерите

Е. П. Чукалина[+1)], И. О. Тюренков[*], Е. В. Жариков[×], К. А. Субботин[×], М. Н. Попова[+]

[+]Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

[*]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Россия

[×]Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 декабря 2018 г.
После переработки 23 января 2019 г.
Принята к публикации 24 января 2019 г.

Впервые обнаружена хорошо разрешенная сверхтонкая структура в оптических спектрах синтетического форстерита Mg_2SiO_4, легированного гольмием. Проведен расчет по теории кристаллического поля для одиночных центров примесных ионов Ho^{3+} и димеров в форстерите Mg_2SiO_4.

DOI: 10.1134/S0370274X1906002X

Введение. Кристаллы, активированные трехвалентными редкоземельными (РЗ) ионами, обладающими ап-конверсионной люминесценцией, например, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Pr^{3+} и др., представляют интерес как активные среды твердотельных ап-конверсионных лазеров видимого диапазона с оптической накачкой лазерными диодами ближнего инфракрасного (ИК) диапазона [1]. Ап-конверсионные среды в виде наноматериалов находят все более широкое применение в качестве спектральных конверторов для создания биосенсоров, повышения эффективности кремниевых солнечных батарей и т.д. (см., например, обзоры [2, 3]). Как правило, механизмом эффективной ап-конверсии является кооперативное взаимодействие ионов, которое осуществляется при условии относительно небольших расстояний между РЗ ионами. Простой путь реализации этого условия – образование димеров, состоящих из двух РЗ ионов, занимающих соседние катионные позиции. Наиболее известными соединениями, в которых наблюдается самоорганизация примесных ионов в димеры, являются монокристаллы сложных бромидов $CsCdBr_3$, легированные РЗ ионами [4] или ионами Cr^{3+} [5]. Трехвалентные РЗ ионы легко замещают двухвалентные ионы Cd^{2+}. Соблюдение условия зарядовой нейтральности приводит к формированию различных РЗ-центров, при этом РЗ ионы имеют тенденцию к образованию парных центров даже при низкой концентрации редкоземельной примеси. Проведенные ранее исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [6, 7] и спектров селективного лазерного возбуждения [8, 9] показали, что, по крайней мере, 90 % РЗ ионов R^{3+} (R = Pr, Gd, Tm, Ho) в кристаллах $CsCdBr_3$ при низкой концентрации формируют симметричные парные центры, и лишь незначительная их часть участвует в образовании центров других типов. В связи с этим даже при небольших концентрациях примесных РЗ ионов можно ожидать высокой эффективности ап-конверсионной люминесценции. Так, для кристаллов $CsCdBr_3$, активированных ионами Ho^{3+} с концентрациями всего лишь $0.1 \div 1$ ат. %, эффективность ап-конверсионной люминесценции при накачке в районе 1 мкм достигает 30 % от ее значения при прямом возбуждении люминесцирующего иона коротковолновыми источниками накачки [10].

Образование подобных примесно-вакансионных ассоциатов характерно и для кристаллов форстерита Mg_2SiO_4 [11–13]. Форстерит относится к группе оливина и является крайним членом непрерывного изоморфного ряда форстерит–фаялит (Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4). Кристаллическая решетка форстерита имеет ромбическую симметрию с пространственной группой D_{2h}^{16} ($Pbnm$). Постоянные решетки в установке $Pbnm$ $a = 0.4762$ нм, $b = 1.0225$ нм и $c = 0.5994$ нм [14]. Идеализированная структура форстерита состоит из гексагональной плотной упаковки атомов кислорода, в которой половина октаэдрических пустот занята ионами Mg^{2+} в двух кристаллографически неэквивалентных позициях (они обозначаются $M1$ и $M2$). Кристаллическое поле (КП) в позиции $M1$ имеет триклинную симметрию с точечной группой C_i. Кислородное окружение Mg^{2+} в позиции $M2$ характеризуется зеркальной плоско-

1)e-mail: echukalina@isan.troitsk.ru

стью симметрии, перпендикулярной оси c, точечная группа симметрии центра – C_s. В состав элементарной ячейки входят по четыре магниевых позиции каждого из этих двух видов. Октаэдры MgO_6 не имеют общих граней, а соединены тетраэдрами, в каждом восьмом из которых находится ион Si^{4+}. Несмотря на то, что в основе структуры лежит плотнейшая упаковка атомов кислорода, все полиэдры сильно искажены. Вероятной причиной этого может быть кулоновское отталкивание ионов Mg^{2+} в цепочке [14].

Форстерит, помимо применения в качестве керамики и огнеупоров, представляет значительный интерес для фотоники. По своим теплофизическим свойствам форстерит превосходит бромиды. Кристаллы форстерита Mg_2SiO_4, легированные ионами хрома, известны как активная лазерная среда ИК-диапазона для перестраиваемых лазеров и лазеров, излучающих ультракороткие импульсы [15–21].

Свойства форстерита, легированного РЗ ионами, изучены в меньшей степени. Между тем, эти соединения могут быть использованы в новой области – квантовой информатике. В частности, рассматриваются возможности применения РЗ ионов и их димеров в кристаллических матрицах для построения элементов квантового компьютера, в том числе оптической квантовой памяти [22, 23]. В связи с этим возникает актуальная задача изучения структуры примесных РЗ центров в форстерите Mg_2SiO_4. Идентификация различных типов РЗ центров в кристаллах является весьма трудоемкой задачей и обычно решается методом селективного лазерного возбуждения люминесценции. Однако этот метод, в силу сложности многоцентровой структуры для РЗ ионов в кристаллах форстерита, не позволил до конца прояснить природу всех наблюдаемых РЗ центров [24].

Структура центров, образованных ионами гольмия в Mg_2SiO_4:Ho^{3+}, впервые была изучена методом высокочастотной и стандартной ЭПР спектроскопии [12]. В работе [12] была обнаружена высокая самоорганизация трехвалентных ионов гольмия в димеры при гетеровалентном замещении РЗ ионами ионов двухвалентного магния в процессе роста кристаллов из расплава. Это приводит к существенному превышению концентрации димеров над концентрацией одиночных ионов. Предложена структура димерного центра из двух РЗ ионов, замещающих ионы Mg^{2+} в позициях $M2$ с магниевой вакансией между ними [12]. Данные ЭПР [12] подтверждены оптическими исследованиями [25] и сравнением с энергетической структурой уровней иона Ho^{3+}, полученной из расчета по теории кристаллического поля [25].

Сверхтонкая структура (СТС) в оптических спектрах примесного иона Ho^{3+} в синтетическом форстерите ранее не была обнаружена. Между тем, анализ формы спектральных линий, имеющих разрешенную СТС, может дать дополнительную информацию о структуре РЗ-центра и локальных искажениях. Так, ранее исследование СТС в оптических спектрах кристаллов $CsCdBr_3$:Pr^{3+} позволило установить наличие низкосимметричного возмущения в гамильтониане кристаллического поля для иона Pr^{3+} типа точечного дефекта в определенной фиксированной позиции рядом с редкоземельным центром [26]. Кроме того, из сравнения формы спектральных линий с разрешенной СТС с теоретическим расчетом, представляется возможным сделать вывод о принадлежности тех или иных спектральных линий определенным центрам ионов Ho^{3+} в Mg_2SiO_4. В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение СТС штарковских уровней примесного иона Ho^{3+} в синтетическом форстерите Mg_2SiO_4.

Образцы и экспериментальный метод. Исследуемые кристаллы выращены методом Чохральского в слабо-окислительной атмосфере (N_2 + 2 об. % O_2). Концентрация легирующей примеси Ho_2O_3 в расплаве составила 2.3 вес. %. Прямое измерение концентрации ионов Ho^{3+} в кристаллах с помощью рентгено-спектрального микроанализа показало, что она не превышает 0.1 вес. %.

Методом оптической спектроскопии был исследован образец, ранее обозначенный #1 в работе [12]. Оптически прозрачный образец монокристалла форстерита, легированного гольмием, имел форму, близкую к цилиндрической, с диаметром около 1 см и длиной 10.1 мм. Спектры пропускания монокристалла Mg_2SiO_4:Ho^{3+} зарегистрированы при температурах 5–10 К в спектральной области 4000–10000 см$^{-1}$ с разрешением 0.01 см$^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Низкотемпературные измерения проведены с использованием оптического криостата замкнутого цикла Cryomech ST430. Излучение источника не было поляризовано. Образец устанавливался в криостате таким образом, что свет проходил вдоль оси a.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены низкотемпературные спектры пропускания в области перехода $^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ в ионах Ho^{3+} в Mg_2SiO_4:Ho^{3+}. На вставках рис. 1 показаны отдельные спектральные линии с разрешенной СТС, которая состоит из 8 практически эквидистантных компонент, разделяющихся по интенсив-

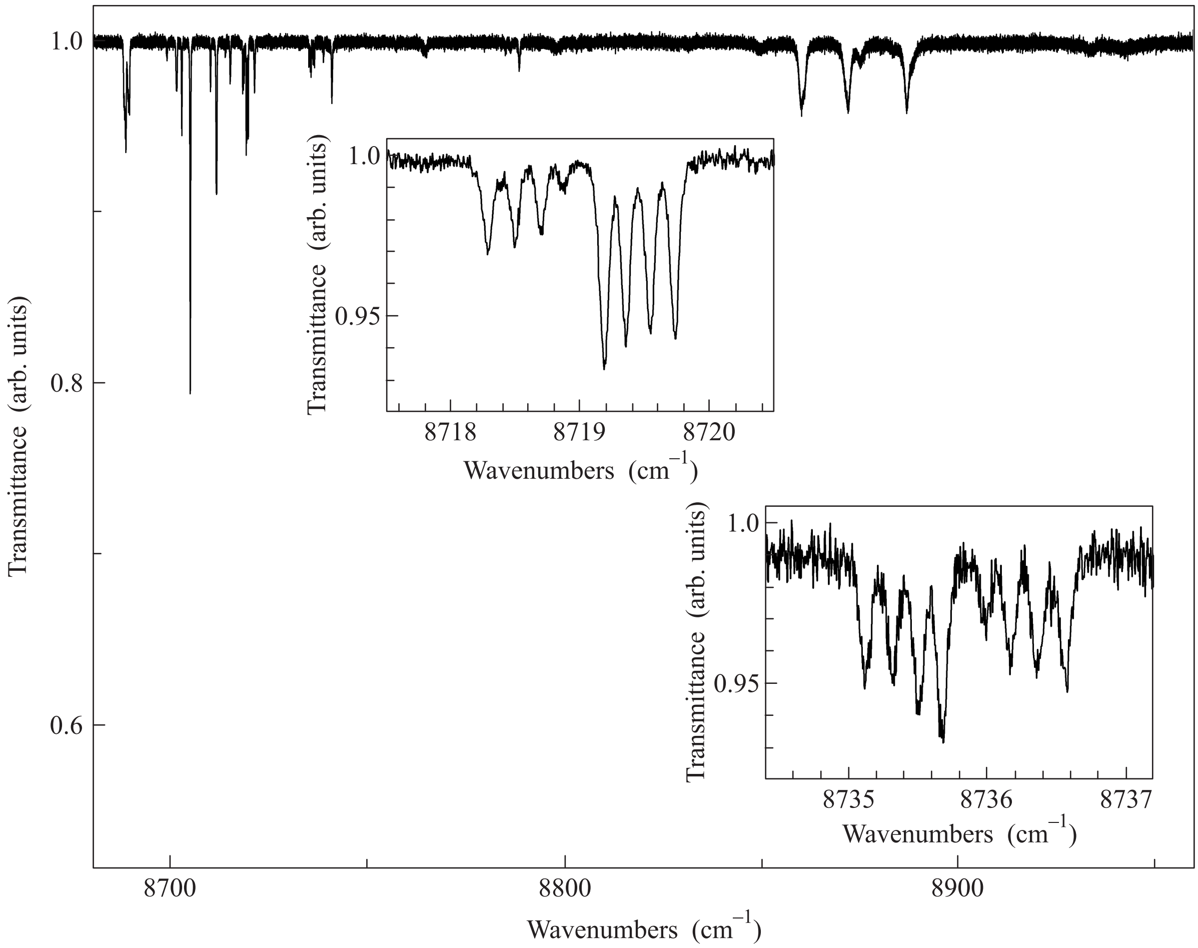

Рис. 1. Спектры пропускания в области переходов $^5I_8 \rightarrow {^5I_6}$ в примесных ионах Ho^{3+} в Mg_2SiO_4 при $T = 5$ K. На вставках показаны отдельные линии с разрешенной сверхтонкой структурой

Таблица 1. Экспериментальные (по СТС линий в оптическом и ЭПР спектрах) и теоретически вычисленные интервалы СТС (см$^{-1}$) основного квазидублета иона Ho^{3+}, занимающего одиночные позиции $M2$ (*центр 1*) в синтетическом форстерите Mg_2SiO_4. Оптические линии 8719 и 8735.9 см$^{-1}$ соответствуют переходам из основного состояния на синглетные уровни мультиплета $^5I_6$ иона Ho^{3+}

Положение линии	1–2	2–3	3–4	4–5	5–6	6–7	7–8
8719.0 см$^{-1}$	0.21	0.20	0.17	0.32	0.17	0.18	0.19
8735.9 см$^{-1}$	0.20	0.19	0.17	0.31	0.18	0.20	0.20
ЭПР [27] (ГГц)	6.03	5.9	5.2	9.3	5.2	5.9	6.03
(см$^{-1}$)	0.201	0.197	0.173	0.31	0.173	0.197	0.201
Расчет по теории КП	0.196	0.197	0.179	0.32	0.19	0.217	0.227

ности на две четверки. Положение наблюдаемых спектральных линий при низких гелиевых температурах и интервалы между сверхтонкими компонентами в случае разрешенной СТС приведены в табл. 1. Отметим, что подобный тип СТС наблюдался и в спектрах ЭПР и был отнесен к *центру 1*, который был идентифицирован как одиночный ион Ho^{3+}, замещающий ион Mg^{2+} в позиции $M2$ [12, 27].

Как следует из данных ЭПР спектроскопии, основное состояние иона Ho^{3+} для одиночного центра является квазидублетом и состоит из двух близких штарковских уровней с расстоянием между ними $\Delta = 7$ ГГц (0.23 см$^{-1}$) [25]. Этот факт был подтвержден расчетом по теории КП (в расчете было получено значение $\Delta = 0.27\,\text{см}^{-1}$, близкое к эксперименту) [25]. Третий уровень основного мультиплета, согласно расчету, имеет энергию $78.5\,\text{см}^{-1}$ [25]. То, что энергия третьего уровня превышает расстояние между двумя нижними уровнями, установлено и из данных ЭПР [12]. ЭПР измерения в диапазоне частот до 500 ГГц ($16.7\,\text{см}^{-1}$) не обнаружили других резонансных переходов [12].

Возможность сравнения оптических и ЭПР спектров следует из предположения, что СТС линий поглощения определяется главным образом основным состоянием иона Ho^{3+}. Иными словами, СТС линий можно описать переходами со сверхтонких подуровней основного квазидублета на синглетные штарковские уровни возбужденных мультиплетов, не имеющие СТС в первом приближении.

Рассмотрим происхождение СТС штарковских уровней ионов Ho^{3+}, находящихся в одиночных позициях (*центр 1*) в форстерите. Гамильтониан магнитодипольного сверхтонкого взаимодействия, которое обычно вносит основной вклад в сверхтонкую структуру, определяется магнитным полем $\mathbf{H}(0)$, созданным на ядре электронами, и магнитным моментом ядра $\boldsymbol{\mu}_n$ со спином $\mathbf{I}$:

$$V_m = -\boldsymbol{\mu}_n \mathbf{H}(0). \tag{1}$$

Для мультиплета с данным J гамильтониан (1) принимает вид:

$$V_m = A_J(\mathbf{JI}), \tag{2}$$

где A_J – постоянная магнитной сверхтонкой структуры.

Примем, как для идеализированной кристаллической структуры форстерита [28], что локальная симметрия Ho^{3+} в Mg_2SiO_4 близка к C_{3v}. В случае, если энергетическая щель между синглетными состояниями Γ_1 и Γ_2 квазидублета значительно превышает энергию сверхтонкого взаимодействия, то в первом приближении теории возмущений эти состояния не расщепляются магнитодипольным сверхтонким взаимодействием. Отличными от нуля остаются только диагональные матричные элементы матрицы возмущения V_m на волновых функциях дублетных уровней симметрии Γ_3:

$$\langle\Gamma_3^{(1)}|J_z|\Gamma_3^{(1)}\rangle = -\langle\Gamma_3^{(2)}|J_z|\Gamma_3^{(2)}\rangle \equiv \langle\Gamma_3|J_z|\Gamma_3\rangle. \tag{3}$$

Энергия $(2I+1)$ сверхтонких подуровней определяется выражением:

$$E_M = A_J\langle\Gamma_3^{(i)}|J_z|\Gamma_3^{(i)}\rangle M, \quad i = 1, 2. \tag{4}$$

Для единственного изотопа гольмия $^{165}Ho^{3+}$ момент ядра $I = 7/2$, $-7/2 \le M \le 7/2$. $|\Gamma_3^{(1)}\rangle$ и $|\Gamma_3^{(2)}\rangle$ обозначают две волновые функции уровня Γ_3. Сверхтонкие подуровни остаются дважды вырожденными: состояния $|\Gamma_3^{(1)}M\rangle$ и $|\Gamma_3^{(2)} - M\rangle$ имеют одинаковую энергию. Таким образом, уровни Γ_3 иона Ho^{3+} в Mg_2SiO_4 расщепляются магнитодипольным сверхтонким взаимодействием на 8 эквидистантных подуровней.

Однако наблюдаемая СТС (рис. 1) имеет выраженный неэквидистантный характер. Расстояние между центральными компонентами наибольшее. Причина такого типа неэквидистантности обусловлена влиянием низкосимметричной компоненты кристаллического поля на примесный ион, которое приводит к увеличению центрального интервала в сверхтонкой структуре, подобно тому как это описано, например, в работе [26]. Действительно, низкосимметричная компонента КП расщепляет дублетные состояния Γ_3 группы C_{3v} на два очень близких синглета Γ_1 и Γ_2 точечной группы симметрии C_s.

В таблице 1 приведены расстояния между сверхтонкими компонентами для двух линий в области перехода $^5I_8 \to {}^5I_6$ в ионе Ho^{3+} в сравнении с данными ЭПР [27]. Данные таблицы 1 демонстрируют хорошее согласие полученных результатов настоящего спектроскопического исследования и данных ЭПР [27]. Это свидетельствует о том, что СТС спектральных линий 8719 и $8735.9\,\text{см}^{-1}$ обусловлена, главным образом, сверхтонким расщеплением основного квазидублета иона Ho^{3+}, занимающего одиночные позиции $M2$ (*центр 1*) в форстерите. Для подтверждения сделанного предположения мы выполнили расчет по теории КП.

Расчет СТС уровней иона Ho^{3+}, занимающего одиночные позиции в форстерите Mg_2SiO_4, выполнен с использованием параметров кристаллического поля, полученных в работе [25]. Параметры КП немного варьировались с целью достижения наилучшего согласия вычисленных значений энергий штарковских уровней с экспериментально определенными. Используемые в дальнейших расчетах параметры КП представлены в табл. 2. СТС квазидублетов иона Ho^{3+} рассчитывалась в приближении магнитодипольного сверхтонкого взаимодействия V_m (2). Изначально имеется 16 электронно-ядерных состояний квазидублета с начальным расщеплением между уровнями. Оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия V_m смешивает состояния с разными электронными составляющими и с разными проекциями магнитного момента ядра. Получается матрица 16-го порядка от оператора сверхтонкого взаимодей-

Таблица 2. Параметры КП

Одиночный ион (*центр 1*)		Димер (*центр 2*)			
p, k	B_{pk} (см$^{-1}$)	p, k	B_{pk} (см$^{-1}$)	p, k	B_{pk} (см$^{-1}$)
2, 0	−250	2, 0	−231		
2, 1	520	2, 1	496	2, −1	−73.4
2, 2	18	2, 2	−49	2, −2	−3.8
4, 0	−170	4, 0	−206		
4, 1	−220	4, 1	−198	4, −1	−116
4, 2	−20	4, 2	−13.4	4, −2	−48.3
4, 3	6685	4, 3	6490	4, −3	−408
4, 4	170	4, 4	124	4, −4	6.8
6, 0	17.8	6, 0	24		
6, 1	24	6, 1	27	6, −1	0.26
6, 2	−58	6, 2	−49	6, −2	79.4
6, 3	170	6, 3	325	6, −3	−98.2
6, 4	−20	6, 4	100	6, −4	−379
6, 5	285	6, 5	−38	6, −5	−7.8
6, 6	180	6, 6	290	6, −6	−10.2

ствия на электронно-ядерных подуровнях этого квазидублета. В первом приближении волновые функции квазидублета – это произведение двух электронных функций, которое получается из расчета штарковской структуры на ядерные функции, различающихся проекцией момента на выбранную ось квантования. В расчетах параметров кристаллического поля ось z была направлена вдоль c, ось x – вдоль a. В результате получается 8 сверхтонких подуровней, каждый из которых остается дублетом в отсутствии магнитного поля. В случае основного квазидублета из расчета получаем две четверки разной интенсивности, разделенные щелью. Это хорошо видно на примере линий 8719 и 8735.9 см$^{-1}$, представленных на рис. 2 и 3. Следует отметить, что соответствия в соотношении интенсивностей переходов достигнуть из расчета не удалось, в силу низкой симметрии позиции иона Ho^{3+}, следовательно, большого числа параметров КП, и сложной структуры РЗ центров в форстерите. Согласие вычисленной СТС основного квазидублета и экспериментально наблюдаемой, в целом, хорошее (табл. 1).

Вследствие низкой концентрации ионов Ho^{3+} и хорошего качества исследуемого образца, ширина спектральных линий оказалась достаточно мала (~ 0.05 см$^{-1}$), что позволило наблюдать разрешенную СТС в оптических спектрах. Однако толщина образца # 1 была недостаточна для наблюдения большинства спектральных линий, которые имеют низкую интенсивность. Особенно это относится к спектральным линиям в области перехода $^5I_8 \to {}^5I_7$ (спектральная область 5150–5500 см$^{-1}$). В этой обла-

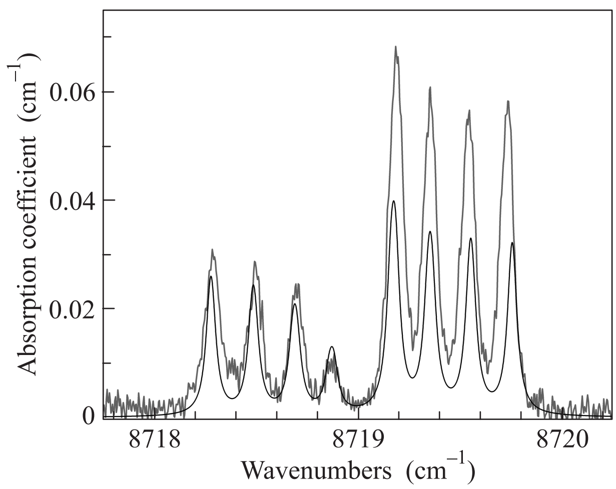

Рис. 2. Наблюдаемая (серая линия) и рассчитанная (черная линия) СТС перехода с основного квазидублета мультиплета $^5I_8$ на синглетный уровень мультиплета $^5I_6$ в примесных ионах Ho^{3+} в Mg_2SiO_4

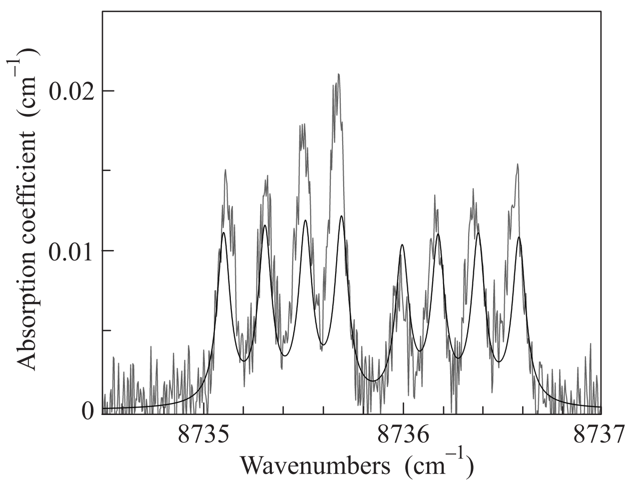

Рис. 3. Наблюдаемая (серая линия) и рассчитанная (черная линия) СТС перехода с основного квазидублета мультиплета $^5I_8$ на синглетный уровень мультиплета $^5I_6$ в примесных ионах Ho^{3+} в Mg_2SiO_4

сти спектра выделяется очень сильная низкочастотная линия ~ 5183.4 см$^{-1}$ с хорошо разрешенной СТС. Другие спектральные линии слабые и не имеют выраженной СТС.

На рисунке 4 представлена линия ~ 5183.4 см$^{-1}$. Обращает на себя внимание тот факт, что ее СТС никак не согласуется со СТС штарковских уровней иона Ho^{3+} для одиночного центра в позиции $M2$ в форстерите. С целью выяснения вопроса о происхождении этой линии мы провели расчет по теории КП с использованием параметров для димера из работы [25]. На рисунке 4 приведен экспериментальный и вычисленный спектр для одного иона в составе димера. Скорректированные параметры КП даны в табл. 2. Согласно данным ЭПР, расщепление уровней в основном состоянии иона Ho^{3+} в случае димера составляет 103 ГГц (3.43 $см^{-1}$) [12], что хорошо согласуется с расчетом (3.85 $см^{-1}$) [25]. СТС в случае линии ~ 5183.4 $см^{-1}$ определяется главным образом примешиванием волновых функций основного состояния оператором магнитодипольного сверхтонкого взаимодействия. При внимательном изучении рис. 4 заметны дополнительные линии, не описываемые расчетом СТС для одного иона в димере. Магнитодипольное взаимодействие между ионами в димере, согласно данным ЭПР, мало и составляет около 11.4 ГГц (0.38 $см^{-1}$) [12, 25]. Однако оно может привести к появлению дополнительной СТС парного центра. Использованные в расчетах спектральных огибающих сверхтонкой структуры величины эффективных констант магнитного сверхтонкого взаимодействия (A_{theor}), полученные проектированием оператора сверхтонкого взаимодействия на пространство электронных волновых функций основного квазидублета, хорошо согласуются с данными ЭПР (A_{exp}) [12]: для одиночного центра $A_{theor} = 0.418$ $см^{-1}$, $A_{exp} = 0.41$ $см^{-1}$, для димера $A_{theor} = 0.4$ $см^{-1}$, $A_{exp} = 0.39$ $см^{-1}$. Приведенные в данной работе сведения о СТС штарковских уровней примесного иона Ho^{3+} позволяют надеяться на возможность в дальнейшем провести идентификацию линий для разных центров ионов гольмия в Mg_2SiO_4:Ho^{3+} с помощью метода фурье-спектроскопии высокого разрешения.

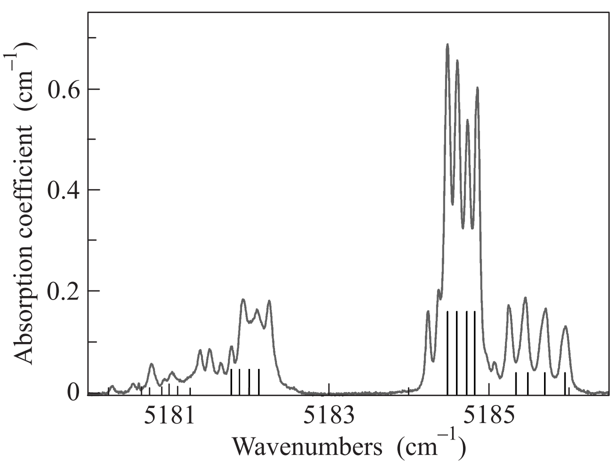

Рис. 4. Наблюдаемая (серая линия) и рассчитанная (черные палочки) СТС перехода с основного состояния мультиплета $^5I_8$ на первый штарковский уровень мультиплета $^5I_7$ в примесных ионах Ho^{3+} в Mg_2SiO_4 (*центр 2*). Расчет проведен для одного иона в димере

Заключение. Сообщается о первом наблюдении сверхтонкой структуры в спектрах поглощения ионов Ho^{3+} в синтетическом форстерите. С помощью расчета по теории КП удалось описать СТС линий, относящихся к переходам с основного квазидублета на синглетные уровни возбужденного мультиплета $^5I_6$ одиночного иона Ho^{3+}, замещающего ион Mg^{2+} в позиции $M2$ (*центр 1*) в Mg_2SiO_4:Ho^{3+}. В спектрах также обнаружена линия с более сложной СТС, чем для одиночного иона Ho^{3+}, приписанная, согласно расчету, димеру. Спектроскопическое исследование подтвердило наличие, как минимум, двух типов примесных центров ионов Ho^{3+} в форстерите, описанных в литературе.

Авторы благодарны Б.З. Малкину за предоставленные программы расчета по теории КП для примесного иона Ho^{3+} в форстерите и полезные обсуждения полученных результатов. Выражаем благодарность В.Ф. Тарасову за постоянный интерес к работе, ценные рекомендации и замечания.

1. J. Neukum, N. Bodenschartz, and J. Heber, Phys. Rev. B **50**(6), 3536 (1994).
2. H. Dong, L.-D. Sun, and C.-H. Yan, Nanoscale **5**, 5703 (2013).
3. J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, and F. Li, Chem. Rev. **115**, 395 (2015).
4. G. L. McPherson and L. M. Henling, Phys. Rev. B **16**(5), 1889 (1977).
5. L. McPherson and K. O. Devaney, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 1735 (1980).
6. L. M. Henling and G. L. McPherson, Phys. Rev. B **16**, 4756 (1977).
7. В. Ф. Тарасов, Г. С. Шакуров, Б. З. Малкин, А. И. Исхакова, И. Гебер, М. Альтвайн, Письма в ЖЭТФ **65**, 535 (1997).
8. M. Mujaji, G. N. Jones, and R. W. Syme, Phys. Rev. B **48**, 710 (1993).
9. K. M. Murdoch and N. J. Cockroft, Phys. Rev. B **54**, 4589 (1996).
10. M. Mujaji, G. D. Jones, and R. W. G. Syme, Phys. Rev. B **48**(2), 710 (1993).
11. G. S. Shakurov and V. F. Tarasov, Appl. Magn. Reson. **21**, 597 (2001).
12. А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, А. А. Коновалов, К. А. Субботин, В. Ф. Тарасов, Письма в ЖЭТФ **77**(11), 753 (2003).
13. В. Ф. Тарасов, А. А. Суханов, В. Б. Дудникова, Е. В. Жариков, Д. А. Лис, К. А. Субботин, Письма в ЖЭТФ **106**(2), 78 (2017).

14. J. D. Birle, G. V. Gibbs, P. B. Moore, and J. V. Smith, Amer. Mineralogist. **53**, 807 (1968).
15. T. Sugiyama, T. Tsunooka, K. Kakimoto, and H. Ohsato, J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 2097 (2006).
16. V. Petricevic, S. K. Gayen, R. R. Alfano, K. Yamagishi, H. Anzai, and Y. Yamaguchi, Appl. Phys. Lett. **52**(13), 1040 (1988).
17. V. Petricevic, S. K. Gayen, and R. R. Alfano, Opt. Lett. **14**(12), 612 (1989).
18. М. Б. Агранат, С. И. Ашитков, А. А. Иванов, А. В. Конященко, А. В. Овчинников, А. А. Подшивалов, Квантовая электроника **34**(11), 1018 (2004).
19. N. Zhavoronkov, A. Avtukh, and V. Mikhailov, Appl. Opt. **36**(33), 8601 (1997).
20. Z. Zhang, K. Torizuka, T. Itatani, K. Kobayashi, T. Sugaya, and T. Nakagawa, IEEE J. Quantum Electron. **33**(11), 1975 (1997).
21. А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, В. Ф. Лебедев, А. С. Подставкин, С. Ю. Теняков, А. В. Шестаков, И. А. Щербаков, Квантовая электроника **34**(8), 693 (2004).
22. L. Rippe, M. Nilsson, S. Kröll, R. Klieber, and D. Suter, Phys. Rev. A **71**, 062328(12) (2005).
23. S. A. Moiseev, V. F. Tarasov, and B. S. Ham, J. Opt. B: Quantum Semiclass Opt. **5**, S497 (2003).
24. Е. Н. Воробьева, Д. А. Лис, Б. З. Малкин, *Тезисы Международной научной молодежной Школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия”*, Казань (2004), с. 397.
25. A. A. Konovalov, D. A. Lis, B. Z. Malkin, S. I. Nikitin, K. A. Subbotin, V. F. Tarasov, E. N. Vorobieva, E. V. Zharikov, and D. G. Zverev, Appl. Magn. Reson **28**, 267 (2005).
26. E. P. Chukalina, M. N. Popova, E. Antic-Fidancev, and J. P. Chaminade, Phys. Lett. A **258**, 375 (1999).
27. В. Ф. Тарасов, З. Б. Зарипов, Н. К. Соловаров, А. А. Суханов, Е. В. Жариков, Письма в ЖЭТФ **9**, 312 (2011).
28. R. G. Burns, Am. Mineralog. **55**, 1608 (1970).