

Молекулярная самоорганизация примесных ионов Ho^{3+} в синтетическом форстерите

А. В. Гайстер⁺, Е. В. Жариков⁺, А. А. Коновалов[□], К. А. Субботин[□], В. Ф. Тарасов^{□1)}

⁺ Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

[□] Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра РАН, 420049 Казань, Россия

Поступила в редакцию 6 мая 2003 г.

Методом субмиллиметровой ЭПР спектроскопии в диапазоне частот 65–200 ГГц исследована структура парамагнитных центров, образованных примесными ионами Ho^{3+} в синтетическом форстерите. Установлено, что Ho^{3+} входит в подрешетку Mg^{2+} как в виде одиночных ионов, так и в виде димерных центров, причем концентрация димерных центров существенно превышала концентрацию одиночных ионов, что свидетельствует о молекулярной самоорганизации примесных ионов Ho^{3+} в димеры в процессе выращивания кристаллов из расплава. Обсуждаются вероятные структуры димерного центра. Для одиночного иона и димерного центра определены параметры эффективного спинового гамильтониана, описывающего поведение электронно-ядерных подуровней двух нижних электронных уровней основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} .

PACS: 76.30 Kg

Ряд трехвалентных редкоземельных (РЗ) ионов (Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} и др.) в диэлектрических кристаллах обладает ап-конверсионной люминесценцией. Кристаллы, легированные этими ионами, представляют интерес как активные среды твердотельных ап-конверсионных лазеров видимого диапазона с оптической накачкой стандартными лазерными диодами ближнего ИК диапазона. При этом важнейшим условием наличия в кристаллах эффективной ап-конверсии, протекающей по механизму кооперативного взаимодействия, является относительно небольшая величина расстояния между взаимодействующими РЗ ионами. Это условие реализуется, в частности, когда в кристаллах присутствуют ассоциаты, состоящие из двух РЗ ионов, занимающих соседние катионные позиции (далее для краткости будем условно называть такие ассоциаты димерами). При строго статистическом распределении примесных ионов по узлам решетки соотношение концентраций димеров C_{dim} и одиночных ионов C_{sign} определяется уравнением полученным в [1]

$$C_{\text{dim}}/C_{\text{sign}} = 2c(1 - c^2), \quad (1)$$

где c – общая мольная доля примесных ионов в кристалле по отношению к замещаемому ими основному компоненту матрицы. В этом случае при невысоких концентрациях РЗ ионов, характерных для большинства лазерных материалов, вероятность образования димеров также весьма низка.

Поэтому особый интерес для ап-конверсионных лазеров представляют материалы, в которых наблюдается самоорганизация примесных ионов в димеры, приводящая к существенному превышению концентрации димерных центров над уровнем, определяемым уравнением (1).

Наличие такой самоорганизации было установлено, например, в монокристаллах CsCdBr_3 , легированных РЗ ионами [2] или ионами Cr^{3+} [3]. При этом для кристаллов CsCdBr_3 , активированных ионами Ho^{3+} с концентрациями всего лишь $10^{-1} \div 10^0$ ат.%, эффективность ап-конверсионной люминесценции при накачке в районе 1 мкм достигает 30% от ее значения при прямом возбуждении люминесцирующего иона коротковолновыми источниками накачки [4, 5].

Механизм, приводящий к ассоциации примесных ионов в димеры, связан в случае CsCdBr_3 с условием сохранения электронейтральности кристалла при замещении двухвалентных катионов матрицы трехвалентными примесными ионами [6]: трехвалентные РЗ ионы замещают двухвалентные катионы Cd^{2+} с образованием ассоциатов $[\text{Re}^{3+} - \text{V}_{\text{Cd}} - \text{Re}^{3+}]$ (V_{Cd} – вакансия в подрешетке кадмия), совокупный электрический заряд которых равен заряду трех замещаемых ионов Cd^{2+} , и таким образом электронейтральность кристалла сохраняется.

Образование подобного рода примесно-вакансионных ассоциатов, способствующих понижению энергии растворения гетеровалентных примесей, характерно и для кристаллов форстерита (Mg_2SiO_4) [7].

¹⁾e-mail: tarasov@kfti.knc.ru

В частности, оно наблюдалось нами ранее для ионов Cr^{3+} [8].

При этом форстерит по своим теплофизическим свойствам значительно превосходит бромиды, что облегчает задачу создания на его основе ряда эффективных твердотельных лазеров, работающих в различных режимах. Так, на кристаллах $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ была получена перестраиваемая лазерная генерация в диапазоне 1.170–1.370 мкм [9] с дифференциальным КПД до 38% [10] и мощностью в непрерывном режиме до 1.1 Вт [11], получены также импульсы длительностью менее 20 фс [12].

В настоящей работе сообщается об обнаружении явления димеризации примесных ионов в кристаллах форстерита, легированных гольмием.

Методика эксперимента. Изучение структуры парамагнитных центров, образованных примесными ионами Ho^{3+} в синтетическом форстерите, проводилось методом субмиллиметровой ЭПР спектроскопии в диапазоне частот 65–535 ГГц на квазиоптическом спектрометре [13]. Эксперименты проводились при температуре образца 4.2 К в геометрии Фогта. Вектор микроволнового магнитного поля \mathbf{V}_1 во всех случаях был направлен параллельно внешнему магнитному полю \mathbf{B} , создаваемому резистивным электромагнитом в диапазоне 0–0.9 Тл.

Измерения проводились на четырех образцах, выращенных методом Чохральского. При этом, некоторые образцы содержали также дополнительные оптически-неактивные и непарамагнитные ионы Na^+ и Al^{3+} , которые вводились для улучшения твердофазной растворимости гольмия в форстерите. Содержание примесных ионов в расплаве приведено в табл.1.

Таблица 1

Концентрация легирующих примесей в расплаве

Образец	Концентрация, %вес. (%мол.)		
	Ho_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
№ 1	2.3 (2.0)		
№ 2 (рис.1с, d)	2.3 (2.0)	0.16 (1.0)	
№ 3	4.6 (4.0)	0.16 (1.0)	0.19 (1.0)
№ 4 (рис.1а, b)	9.1 (8.0)	0.16 (1.0)	0.19 (1.0)

При этом, однако, следует учесть, что коэффициенты распределения РЗ ионов между кристаллом и расплавом при выращивании форстерита не превышают $0.01 \div 0.02$ [14]. Таким образом, фактические концентрации гольмия в наших кристаллах примерно на два порядка меньше его концентраций в соответствующих расплавах, указанных в табл.1, и прямое

измерение концентраций Ho^{3+} в кристаллах с помощью рентгено-спектрального микроанализа показало, что они не превышают 0.1 вес.%

Объективные результаты. Всего нами было обнаружено четыре типа парамагнитных центров, образованных примесными ионами гольмия в форстерите. В данной статье мы ограничимся описанием и анализом результатов, относящихся только к двум из них. Структуры остальных двух центров требуют дальнейшего уточнения, и их обсуждение будет опубликовано позднее.

Центры обсуждаемых в настоящей статье типов наблюдались во всех исследованных образцах. На рис. 1а приведен ЭПР спектр центра первого типа (далее 1-го центра), записанный для образца, указанного

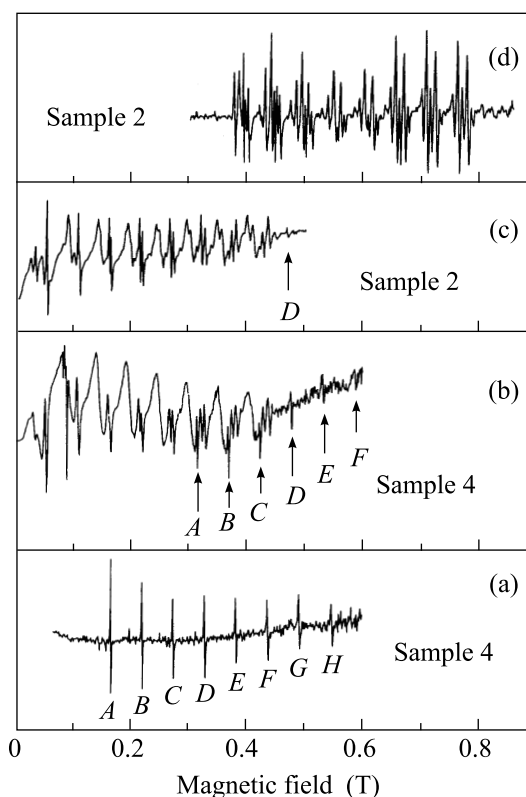


Рис.1. Спектры ЭПР ионов Ho^{3+} в форстерите при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{V}_1 \parallel \mathbf{B}$. (а) частота $\nu = 80$ ГГц, (b), (c) – 114 ГГц, (d) – 170 ГГц. Стрелками на спектрах (b) и (c) показаны линии, принадлежащие одиночному иону Ho^{3+} в позиции M_2

в табл.1 под № 4, на частоте 80 ГГц. Он состоит из 8 узких линий, находящихся на равном расстоянии друг от друга. Измерения резонансных переходов в диапазоне частот 70–120 ГГц показали, что для этого центра резонансные частоты сверхтонких (СТ) компонент спектра линейно зависят от магнитного поля.

ЭПР спектр, принадлежащий центру второго типа (2-му центру), более сложен, и его форма зависит от частоты записи. На рис.1d приведен такой спектр, записанный для образца № 2 (табл.1), на частоте 170 ГГц в достаточно сильных магнитных полях. На этом спектре резонансный сигнал от 2-го центра проявляется в чистом виде. Он состоит из большого числа узких линий, собранных в 8 групп. Несмотря на сложный вид спектра и зависимость его формы от частоты записи, измерения, проведенные нами на различных частотах (рис.2), позволили проследить зависимость частот отдельных СТ компонент в

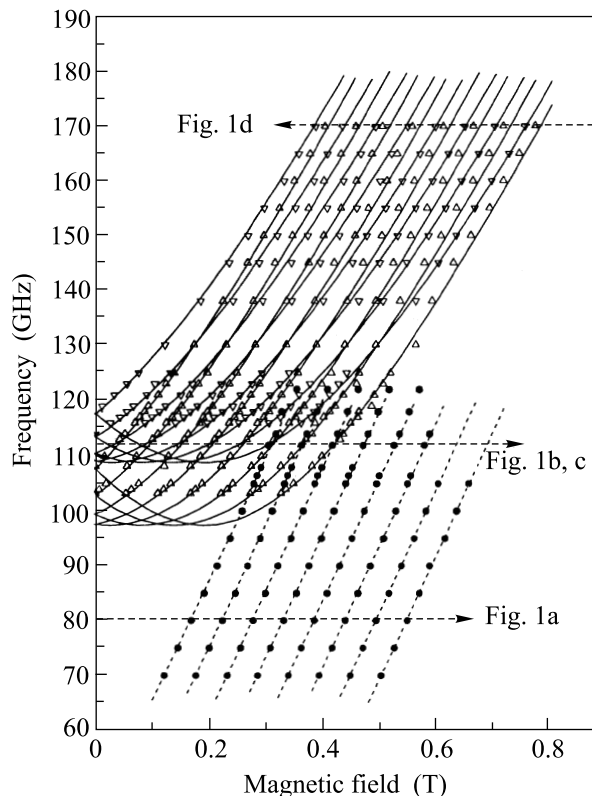


Рис.2. Зависимость частот СТ компонент ЭПР спектров Ho^{3+} от магнитного поля при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$. Кружки и треугольники – экспериментальные точки для одиночного иона и димера, соответственно, пунктирные прямые и сплошные линии – расчетные зависимости для одиночного иона и димера. Стрелками показаны частоты съемки, соответствующие рис.1

спектре от магнитного поля. Было установлено, что для 2-го центра эта зависимость является нелинейной, а начальные расщепления в нулевом магнитном поле лежат в диапазоне 100–120 ГГц. На рис.1b и 1c приведены спектры, записанные на частоте 114 ГГц для образцов № 4 и № 2, соответственно. Они представляют собой наложение сигналов, принадлежащих

обоим вышеуказанным центрам (при этом, правда, отдельные СТ компоненты сигнала 2-го центра разрешены гораздо хуже, чем на рис.1d). Стрелками на рис.1b и 1c показаны линии, принадлежащие 1-му центру.

Изучение ориентационных зависимостей спектров показало, что для 1-го центра имеются 2 магнитно-неэквивалентные позиции иона в кристаллической решетке (две разнонаправленные магнитные оси z), а для 2-го центра – 4 магнитно-неэквивалентные позиции. При этом для обоих центров угол между проекциями магнитных z -осей на кристаллографическую плоскость ab и осью b (здесь и далее используется установка Pbnm) равен $+29 \pm 1^\circ$ и $-29 \pm 1^\circ$. Однако, если в случае 1-го центра эти оси лежат строго в плоскости ab , то для 2-го центра они отклонены от этой плоскости на угол $\sim +4 \pm 1^\circ$ и $-4 \pm 1^\circ$.

Обсуждение результатов. Структура форстерита, описанная в [15], принадлежит к орторомбической сингонии. Она состоит из гексагонального плотно-упакованного мотива анионов кислорода, в котором половина имеющихся октаэдрических пустот занята ионами Mg^{2+} в двух кристаллографически неэквивалентных позициях, традиционно обозначаемых $M1$ и $M2$ и характеризующихся точечными группами симметрии C_i и C_s , соответственно. В состав элементарной ячейки входят по 4 магниевых позиции каждого из этих двух видов.

При этом позиции $M2$ несколько крупнее, чем $M1$: средние длины связи $M2\text{-O}$ и $M1\text{-O}$ равны 0.222 нм и 0.210 нм, соответственно [16]. Координационные октаэдры, занятые ионами Mg^{2+} , расположены в виде слоев, параллельных плоскости bc . При этом октаэдры $M1$ образуют линейную цепочку, вытянутую вдоль кристаллографической оси c , а октаэдры $M2$ расположены по бокам этой цепочки. Проекция октаэдров одной цепочки на плоскость bc приведена на рис.3. Вторая цепочка занятых октаэдров смещена на $a/2$ и $b/2$ относительно первой цепочки и связана с ней плоскостями скользящего отражения ac и bc .

Такой характер симметрии обуславливает наличие в общем случае 4 магнитно неэквивалентных ионов для позиции $M1$ и 2 – для позиции $M2$ [17].

Гольмий имеет один стабильный изотоп ^{165}Ho с ядерным спином $I = 7/2$. Поэтому СТ- структура спектра ЭПР одиночного иона Ho^{3+} должна состоять из 8 разрешенных переходов между ядерными подуровнями с одинаковыми проекциями ядерного момента на ось квантования ($\Delta I_z = 0$).

Именно такую форму имеет сигнал первого центра, приведенный на рис.1a. С учетом вышесказан-

ного можно сделать вывод о том, что обнаруженный нами 1-й центр отвечает иону Ho^{3+} в позиции $M2$.

Для всех центров нами наблюдались резонансные переходы между двумя нижними электронными уровнями с расщеплением в нулевом поле, лежащим в пределах $0 \div 110$ ГГц. Измерения в диапазоне до 500 ГГц не обнаружили других резонансных переходов. Это означает, что энергия третьего уровня значительно превышает расщепление между двумя нижними уровнями. Поэтому в первом приближении мы можем считать, что состояния двух нижних электронных уровней не смешиваются в магнитном поле с вышележащими состояниями.

Это позволяет использовать для описания энергии уровней эффективный спиновый гамильтониан [18]

$$H_{\text{eff}} = \Delta S_x + g_z \mu_B B_z S_z + A S_z I_z \quad (2)$$

для эффективного электронного спина $S = 1/2$ и ядерного спина $I = 7/2$. Здесь первый член соответствует начальному расщеплению между электронными уровнями в нулевом магнитном поле, второй – земановской энергии электронных уровней, третий – СТ взаимодействию между электронным и ядерным спинами. Энергии электронно-ядерных уровней в этом случае вычисляются аналитически:

$$W = \pm \frac{1}{2} \sqrt{(g_z \mu_B B_z + A I_z)^2 + \Delta^2}. \quad (3)$$

Восьми линиям на спектре рис.1а соответствуют разрешенные переходы между СТ подуровнями с одинаковыми проекциями ядерного спина двух электронных уровней ($\Delta I_z = 0$). Линейная зависимость от поля означает, что для данного центра $\Delta = 0$. Подбор параметров гамильтониана (2) методом наименьших квадратов дал значения, приведенные в табл.2. Теоретические зависимости резонансных частот от магнитного поля, рассчитанные с этими параметрами для 1-го центра, и соответствующие экспериментальные данные показаны на рис.2. Отметим, что величина магнитного момента, связанного с состояниями двух нижних электронных уровней, $\mu = (g_z/2)\mu_B = 9.25\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора, что близко к максимально возможной величине $\mu = 10$ для основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} . Величина параметра A позволяет определить константу СТ взаимодействия для иона Ho^{3+} в форстерите: $A_p = A(g_L/g_z) = 0.83 + 0.02$ ГГц, где $g_L = 1.25$ – g -фактор Ланде. Это близко к величине $A_p = 0.812$ ГГц, полученной для Ho^{3+} в никотинате гольмия [19].

2-й центр, как мы полагаем, имеет димерную структуру. Для описания полевых зависимостей

Параметры эффективного спинового гамильтониана для одиночного иона и димера Ho^{3+} в форстерите

	Δ (ГГц)	g_z	A (ГГц)	J (ГГц)
Отд. ион	0	18.5 ± 0.2	12.3 ± 0.2	
Димер	51.5 ± 1	17.9 ± 0.2	11.8 ± 0.2	11.4 ± 0.5

электронно-ядерных уровней димера можно использовать эффективный спиновый гамильтониан [20]

$$H = \sum H_i - 2JS_{z1}S_{z2}, \quad (4)$$

где H_i ($i = 1, 2$) – эффективный гамильтониан отдельных ионов (2), а правый член соответствует энергии взаимодействия между ионами в димере.

Собственные значения гамильтониана (4) можно условно представить в виде 4 электронных уровней с энергиями в нулевом магнитном поле -2Δ , $\pm J/2$ и $+2\Delta$, состоящие из 64 СТ подуровней каждый.

Между СТ компонентами каждой пары электронных уровней возможны 64 разрешенных перехода ($\Delta I_{z1} = \Delta I_{z2} = 0$) с нелинейными (как следует из уравнения (3)) зависимостями резонансных частот переходов от магнитного поля. Всего же мы могли бы теоретически наблюдать $6 \cdot 64 = 384$ СТ компоненты резонансных переходов.

Однако спектры переходов $-2\Delta \rightarrow -J/2$ и $+J/2 \rightarrow +2\Delta$, а также $-2\Delta \rightarrow +J/2$ и $-J/2 \rightarrow +2\Delta$ накладываются друг на друга из-за близости частот; переход $-J/2 \rightarrow +J/2$ имеет в нулевом магнитном поле весьма малое расщепление, не попадающее в частотный диапазон нашего ЭПР спектрометра. Кроме того, переходы между электронными уровнями $\pm J/2$ и $+2\Delta$ вследствие малой населенности уровней $\pm J/2$ при 4.2 К имеют слишком малую интенсивность. Вероятность перехода $-2\Delta \rightarrow +2\Delta$ мала, и сигналы СТ компонент этого перехода также весьма малоинтенсивны.

Таким образом, реально мы наблюдаем только $2 \cdot 64$ СТ компоненты, соответствующие переходам $-2\Delta \rightarrow -J/2$ и $-2\Delta \rightarrow +J/2$. В нашем случае оба эти перехода разрешены, так как энергии СТ взаимодействия и взаимодействия между ионами в димере являются величинами одного порядка, и четные и нечетные относительно перестановки частиц состояния перемешаны. Параметры гамильтониана (4), дающие наилучшее соответствие расчетных зависимостей резонансных частот этих переходов экспериментальным результатам, приведены в табл.2.

На рис.2 сплошными линиями показаны теоретические зависимости СТ компонент с одинаковыми

проекциями ядерного спина двух ионов в димере, рассчитанные с этими параметрами. Они представляют из себя два семейства кривых, соответствующих двум переходам. Экспериментальные точки, приписываемые переходу $-2\Delta \rightarrow -J/2$, обозначены треугольниками “острием вверх”, а точки, приписываемые переходу $-2\Delta \rightarrow +J/2$ – треугольниками “острием вниз”.

При строго статистическом распределении ионов Ho^{3+} в форстерите доля димерных центров в наших образцах, согласно формуле (1), должна была бы быть чрезвычайно мала. В то же время, как видно из спектров, приведенных на рис.1b и 1c, концентрации димерного центра ничуть не меньше, а, видимо, наоборот, значительно больше концентраций одиночных ионов (если только удельная интегральная интенсивность сигналов димеров не превышает на много порядков аналогичную величину для одиночных ионов – вероятность этого мала, однако исключить такую возможность мы не вправе).

Это указывает на наличие в форстерите механизма, приводящего к самоорганизации ионов Ho^{3+} в димеры. Возможно, этот механизм аналогичен тому, который наблюдался ранее для ионов Cd в CsCdBr_3 [2, 3, 6]. В таком случае структура димера должна состоять из двух ионов Ho^{3+} и вакансии Mg^{2+} .

Нами проанализированы две возможные структуры такого димера, обеспечивающие наилучшее согласование расчетных значений энергии диполь-дипольного взаимодействия с величиной J , полученной экспериментально. Эти структуры обозначены на рис.3 как “вариант 1” и “вариант 2”.

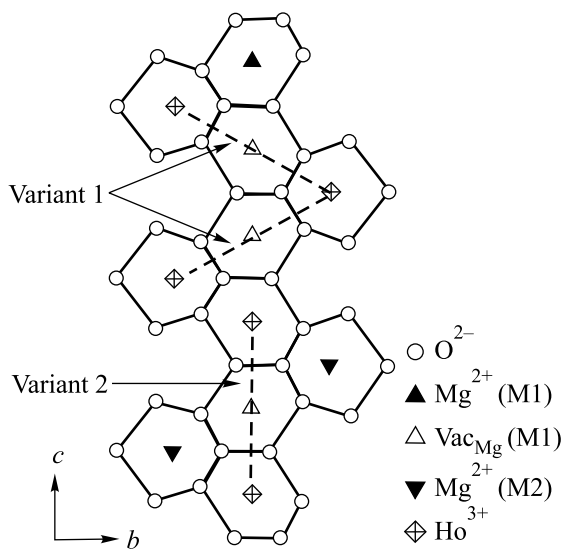


Рис.3. Проекция координационных октаэдров $M1$ и $M2$ структуры форстерита на плоскость bc

В структуре варианта 1 ионы Ho^{3+} замещают Mg^{2+} в позициях $M2$, и между ними находится вакансия в магниевой подрешетке $M1$. Эта вакансия нарушает зеркальную симметрию кристаллического поля в позиции $M2$, занятой примесными ионами, что снимает ограничение, по которому магнитная ось z иона, в позиции $M2$ должна была бы лежать строго в плоскости ab либо быть строго перпендикулярна ей. Соответственно, при произвольном отклонении магнитной оси z от этой плоскости число таких осей в элементарной ячейке размножается элементами симметрии кристалла до четырех. Именно такую картину ориентационных зависимостей сигнала 2-го центра мы и наблюдаем (см. выше).

В случае варианта 2 два иона Ho^{3+} располагаются в октаэдрах $M1$ одной и той же линейной цепочки (см. рис.3). Вакансия Mg^{2+} в позиции $M1$ располагается между этими двумя ионами Ho^{3+} . В этом случае димер образуют магнитно-эквивалентные ионы, находящиеся в различных элементарных ячейках, и число магнитно-неэквивалентных димерных центров равно 4, как и для одиночных ионов в $M1$. Подобную структуру имеют димеры Cr^{3+} в форстерите [8].

При этом, как следует из структурных данных, октаэдры, в которые входят ионы Ho^{3+} образующие димер, находятся друг от друга на расстоянии 0.642 нм или 0.6 нм в случае варианта 1 и 2, соответственно. Это достаточно большие расстояния, что позволяет нам рассматривать характер взаимодействия между ионами Ho^{3+} в димере как чисто магнитно-дипольный. Поскольку величина и ориентация магнитного момента ионов Ho^{3+} в димере нам известны из эксперимента, энергия диполь-дипольного взаимодействия может быть рассчитана по формуле

$$J = \frac{1}{2} \frac{g_z^2 \mu_B^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (5)$$

где r – расстояние между ионами, θ – угол между осью z магнитного момента и радиусом-вектором, соединяющим ионы. Энергия диполь-дипольного взаимодействия J_t , рассчитанная по формуле (5) для вариантов 1 и 2 равна 7.44 и 9.46 ГГц, соответственно. В обоих случаях она существенно меньше экспериментального значения $J = 11.4$ ГГц. Различие между расчетным и экспериментальным значениями энергии диполь-дипольного взаимодействия можно объяснить смещением примесных ионов Ho^{3+} навстречу друг другу относительно равновесных положений узлов решетки. Такое смещение может происходить под действием кулоновских сил, связанных с наличием эффективного отрицательного заря-

да в магниевой вакансии между ними. Такое смещение наблюдалось ранее для РЗ димеров аналогичной структуры в CsCdBr₃, где при сравнимых значениях r расстояние между ионами уменьшалось на величину $\delta r \sim 0.07$ нм и 0.08 нм для ионов Gd³⁺ [2] и Ho³⁺ [21]. Величина δr для ионов Ho³⁺ в форстерите, рассчитанная нами по экспериментальному значению J , должна составлять 0.085 нм и 0.036 нм для вариантов структур № 1 и № 2, соответственно.

Таким образом, на основании имеющихся данных невозможно сделать однозначного выбора в пользу той или иной структуры димерного центра. Нам кажется более вероятным вариант 1. В пользу этого варианта свидетельствует близость направлений главных магнитных осей z одиночного иона в позиции $M2$ и ионов, входящих в димер. Кроме того, с точки зрения соотношения размеров ионов Ho³⁺/Mg²⁺, с одной стороны, и позиций $M2/M1$ – с другой, преимущественное вхождение гольмия в $M1$ представляется маловероятным: более крупные ионы Ho³⁺ должны предпочитать более “просторные” позиции $M2$.

В пользу варианта 2 говорит меньшая разница между экспериментальным и расчетным значениями энергии диполь-дипольного взаимодействия.

Для уточнения структуры обнаруженных димерных центров гольмия в форстерите требуются исследования другими методами, например, рентгеноструктурным анализом с уточнением заселенности позиций. Однако для эффективного применения этого метода нужны более высокие концентрации ионов гольмия в кристаллах.

В любом случае обнаруженная нами высокая концентрация димеров гольмия в форстерите является обнадеживающим результатом с точки зрения получения на кристаллах форстерита, активированного ионами Ho³⁺, эффективной ап-конверсионной люминесценции и дальнейшего использования этих кристаллов в качестве ап-конверсионных преобразователей ИК лазерного излучения в видимую область спектра.

Авторы благодарят В.А.Шустова за проведение рентгенографических работ. Работа выполнена при поддержке Фонда НИОКР Республики Татарстан (проект # 06-6.1-143) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-02-16374).

1. M. Motokawa, H. Ohta, N. Makita, and H. Ikeda, Journ. Phys. Soc. Jpn. **6**, 322 (1992).
2. G. L. McPherson and L. M. Henling, Phys. Rev. **B16**, 1889 (1977).
3. G. L. McPherson, K. O. Devaney, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 1735 (1980).
4. M. Mujaji, G. D. Jones, and R. W. G. Syme, Phys. Rev. **B48**, 710 (1993).
5. P. Müller, M. Wermuth, and H. U. Güdel, Chem. Phys. Lett. **290**, 105 (1998)
6. G. L. McPherson and L. M. Henling, Solid St. Commun. **19**, 53 (1976).
7. J. A. Purton, N. L. Allan, and J. D. Blundy, Geochim. Cosmochim. Acta. **61**, 3927 (1997).
8. G. S. Shakurov and V. F. Tarasov, Appl. Magn. Reson. **21**, 597 (2001).
9. V. G. Baryshevsky, M. V. Korzhik, M. G. Livshits et al., in: *OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers*, vol. **10**. Eds. G. Dubé and L. L. Chase, OSA, Washington, DC, 1991, p. 26.
10. V. Petricevic, A. Seas, and R. R. Alfano, Ibid, p. 41.
11. N. Zhavoronkov, A. Avtukh, and V. Mikhailov, Appl. Opt. **36**, 8601 (1997).
12. Z. Zhang, K. Torizuka, T. Itatani et al., IEEE J. Quantum Electron. **QE-33**, 1975 (1997).
13. V. F. Tarasov and G. S. Shakurov, Appl. Magn. Reson. **2**, 571 (1991).
14. В. Б. Дудникова, Е. В. Жариков, В. С. Урусов и др., Известия ВУЗов, Материалы электронной техники № 2, 11 (2000).
15. J. D. Birle, G. V. Gibbs, P. B. Moore, and J. V. Smith, Amer. Mineral. **53**, 807 (1968).
16. Z. D. Sharp, R. M. Hazen, and L. W. Finger, Amer. Mineral. **72**, 748 (1987).
17. М. Л. Мейльман, М. И. Самойлович, *Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов*, М.: Атомиздат, 1977,
18. P. A. Forrester and C. F. Hempstead, Phys. Rev. **126**, 923 (1962).
19. B. Bleaney, M. J. M. Leask, M. G. Robinson et al., J. Phys.: Condens. Matter **2**, 2009 (1990).
20. J. M. Baker, C. A. Hutchison Jr., and P. M. Martineau, Proc. Roy. Soc. **A403**, 221 (1986).
21. В. Ф. Тарасов, Г. С. Шакуров, Б. З. Малкин и др., Письма в ЖЭТФ **65**, 535 (1997).