На правах рукописи

Успенская Юлия Александровна

МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ И РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ГРАНАТОВ

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор **Баранов Павел Георгиевич**,

зав. лаб. микроволновой спектроскопии кристаллов, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

д. ф.-м. н. **Андроненко Сергей Иванович**,

старший научный сотрудник кафедры теоретической физики (научная лаборатория теоретической и компьютерной физики) Института Физики, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;

к. ф.-м. н., доцент **Богачев Юрий Викторович**,

зам. зав. кафедрой Физики по научной работе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)».

Ведущая организация:

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Защита состоится « 20 » декабря 2018 г. 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и на сайте института http://www.ioffe.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенных печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 002.205.01.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н. А.А. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Кристаллы гранатов с примесью излучающих редкоземельных элементов и керамики на их основе являются уникальными системами для многочисленных применений. Также они являются модельными объектами для проведения фундаментальных исследований оптических и спиновых свойств редкоземельных примесей в конденсированных системах.

Выделим ряд актуальных направлений исследований и применений гранатов с примесями редкоземельных элементов, непосредственно связанных с тематикой диссертационной работы.

Решающее значение при создании сцинтилляторов для регистрации ионизирующего излучения и оптимизации их параметров играет выбор материалов для сцинтилляционных детекторов, т.е. веществ, обладающих способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения. Перспективно использование смешанных гранатов, поэтому выяснение принципов вхождения примесей в определенные кристаллические позиции кристаллической решетки, а также исследование пространственного распределения спиновой плотности неспаренных электронов и градиентов электрических полей с использованием методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) представляет большой интерес.

Важным направлением исследований является изучение воздействия гигантских внутренних магнитных полей, создаваемых магнитными ионами, в частности ионами гадолиния, используемыми в сцинтилляторах для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и компьютерной томографии (КТ), на эффективность регистрации ионизирующего излучения. При этом эффективность процессов рекомбинации электронных и дырочных дефектов, создаваемых ионизирующим излучением, то есть характеристики высвечивания кристаллов и керамик могут зависеть от внутренних магнитных полей, если дефекты, участвующие в рекомбинации, являются парамагнитными.

Кристаллы и керамики гранатов с примесью церия широко используются для преобразования света голубых фотодиодов и лазеров на основе нитридов в белый свет. Оптимизация свойств этих материалов также является актуальной задачей.

Новое направление в использовании гранатов с примесью излучающих редкоземельных ионов появилось в последнее время в связи с возможностью их потенциального использования в квантовых вычислениях и квантовых коммуникациях. Кристаллы с примесью редкоземельных ионов являются идеальными излучателями и, одновременно, спиновыми системами как электронными, так и ядерными. Недавно оптически был обнаружен магнитный резонанс на одиночном ионе Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате. Такие системы являются модельными для осуществления взаимодействия между одиночными фотонами (оптическими кубитами) и одиночными спинами (спиновыми кубитами), что составляет основу для осуществления квантовых манипуляций при квантовых вычислениях и коммуникациях. Также наличие ядерного магнитного момента у ядер атомов основы граната (например, алюминия) позволяет управлять ядерными спинам и использовать их для записи информации. В этом случае необходимо проведение исследований сверхтонких взаимодействий парамагнитных ионов с окружающими ядрами, что также является предметом настоящей диссертационной работы.

Целью работы является изучение электронной структуры примесных центров переходных и редкоземельных элементов и спин-зависимых оптических процессов в кристаллах гранатов и керамиках на их основе методами магнитного резонанса.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение электронной структуры примесных центров переходных и редкоземельных элементов в кристаллах и керамиках на основе гранатов с использованием методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).
2. Применение методов ОДМР для изучения кросс-релаксационных эффектов в легированных церием кристаллах и керамиках на основе гранатов, содержащих другие парамагнитные примеси.
3. Исследование воздействия гигантских локальных магнитных полей в гадолиниевых гранатах на процессы рекомбинации дефектов, созданных под действием ионизирующей радиации и ультрафиолетового (УФ) облучения.

4. Определение пространственного распределения спиновой плотности и градиента электрического поля в кристаллах и керамиках гранатов, содержащих переходные и редкоземельные элементы, с использованием двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).

Научная новизна

Применен новый вариант методики ОДМР, который может быть назван магнитным циркулярным дихроизмом в возбуждении люминесценции. Показано, что в кристаллах гранатов по интенсивности люминесценции ионов Ce^{3+}, возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом, могут быть зарегистрированы спектры ОДМР основного состояния этих ионов. Циркулярная поляризация возбуждения позволяет контролировать населенностью одного из двух спиновых подуровней основного состояния ионов Ce^{3+} по интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) и детектировать изменения в населенности этих уровней при ЭПР ионов Ce^{3+}.

Впервые оптически обнаружены эффекты кросс-релаксации между спиновыми уровнями церия и гадолиния в кристаллах гранатов. Спектры ОДМР ионов Gd^{3+} зарегистрированы по люминесценции ионов Ce^{3+}, и изучены закономерности кросс-релаксационных процессов в кристаллах алюминий-иттриевых и алюминий-лютециевых гранатов, содержащих гадолиний в широком диапазоне концентраций (от 0,1 до 100 %). Обнаружены пары ионов гадолиния в кристаллах гранатов с концентрацией гадолиния 4-8%.

Обнаружено фундаментальное различие рекомбинационных процессов в немагнитных и магнитных матрицах. В облученных гадолиниевых кристаллических гранатах и керамиках при гелиевых температурах наблюдалось гигантское увеличение интенсивности послесвечения во внешнем магнитном поле. Эффект стимуляции послесвечения магнитным полем объясняется огромными внутренними магнитными полями магнитных моментов неспаренных электронов ионов гадолиния

Проведена диагностика пространственного распределения спиновой плотности и градиента электрического поля в керамиках смешанных гранатов с примесью церия и марганца, что позволило решить проблему очередности

замещения алюминия галлием в тетраэдрической и октаэдрической позициях кристаллической решетки.

Научная и практическая значимость работы

Одним из направлений диссертационной работы была разработка совместно с фирмой Philips материалов для ПЭТ и КТ, при этом методы магнитного резонанса были применены для исследования рекомбинационных процессов в этих материалах. Позитронно-эмиссионная томография – быстро развивающийся диагностический метод, который основан на регистрации пары гамма-квантов, возникающих при аннигиляции позитронов и электронов во внутренних органах человека или животного. Решающее значение при создании приборов для ПЭТ и КТ играет выбор материалов для сцинтилляционных детекторов. В работе исследовано воздействие магнитных примесей на излучательные свойства ионов Ce^{3+} в гранатах и взаимодействия оптической и спиновой систем. Обнаружены эффекты воздействия внутренних магнитных полей на процессы высвечивания сцинтилляторов на основе кристаллов и керамик гранатов, и показано, что предполагаемое использование гадолиния изменяет характеристики высвечивания кристаллов и керамик, что может привести к необходимости замены магнитного элемента (Gd) на диамагнитные (например, Lu).

Получена информация о распределении спиновой плотности и градиента электрического поля в керамиках на основе гранатов, включая смешанные гранаты, и сделаны выводы о порядке встраивания различных элементов в структуру смешанных гранатов, что важно при разработке эффективных сцинтилляторов.

Все полученные результаты являются новыми и были направлены также на решение практических задач.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Интенсивность фотолюминесценции, возбуждаемой циркулярно поляризованным светом в области полос поглощения ионов Ce^{3+} в кристаллах и керамиках гранатов с примесью церия, отражает населенности спиновых подуровней основного состояния ионов Ce^{3+}, и изменение интенсивности люминесценции в условиях магнитного резонанса является основой для оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР).

2. Зависимость интенсивности фотолюминесценции ионов Ce^{3+} от населенности спиновых подуровней открывает возможности для оптического детектирования магнитного резонанса других парамагнитных примесей. В кристаллах гранатов, содержащих две электронные спиновые системы: примесные ионы Ce^{3+} с минимальным эффективным спином $S = 1/2$ и ионы Gd^{3+} с максимальным электронным спином $S = 7/2$, ОДМР основного состояния ионов Gd^{3+} может наблюдаться по интенсивности люминесценции ионов Ce^{3+} вследствие эффектов кросс-релаксации, приводящих к изменению спиновой поляризации ионов Ce^{3+} в условиях электронного парамагнитного резонанса на ионах Gd^{3+}.
3. Электронные и дырочные дефекты, созданные ионизирующим излучением в кристаллах и керамиках гранатов, которые приводят к рекомбинационной люминесценции, являются парамагнитными. В сцинтилляционных материалах с примесью церия на основе гадолиниевого граната, характеризующегося гигантскими внутренними магнитными полями, создаваемыми ионами гадолиния, спиновая система электронных и дырочных радиационных дефектов накапливает значительную энергию. Эта энергия выделяется в виде излучения ионов Ce^{3+} при приложении внешнего магнитного поля в результате переориентации спинов электронных и дырочных дефектов и передачи энергии их рекомбинации ионам Ce^{3+}. Переходные процессы в населенностях спиновых уровней, проявляющиеся в виде резких скачков интенсивности ФЛ под воздействием импульсного СВЧ-поля при УФ возбуждении ионов Ce^{3+}, связаны с рекомбинацией электронных и дырочных дефектов, создаваемых УФ облучением.
4. В кристаллах и керамиках гранатов, легированных парамагнитными ионами, ядра алюминия и галлия могут служить в качестве микроскопических зондов для диагностики градиента электрического поля и спиновой плотности методом двойного электронно-ядерного резонанса. Большое различие в квадрупольных расщеплениях для алюминия и галлия в октаэдрических и тетраэдрических узлах кристаллической решетки граната позволяет идентифицировать положения этих ионов в решетке и доказать, что в смешанных алюминий-галлиевых гранатах галлий сначала заполняет

тетраэдрические положения. Градиент электрического поля на ядрах алюминия вблизи примесных ионов Mn^{2+}, обладающих избыточным отрицательным зарядом в решетке граната, в 2,5 раза больше, чем на ядрах алюминия вблизи нейтральных в решетке ионов Ce^{3+}.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных экспериментальных методов, сопоставлением результатов исследования спектров магнитного резонанса на разных частотах, а также сравнением с результатами, полученными другими исследователями. Описываемые в работе результаты опубликованы в реферируемых научных журналах и были представлены на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XIII Международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, Россия, 2014), Российская молодежная конференция «ФизикА.СПб» (Санкт-Петербург, Россия, 2014, 2015), Международный симпозиум «SpinWaves 2015» (Санкт-Петербург, Россия, 2015), XXI Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2015), Международный симпозиум «XVI International Feofilov Symposium» (Санкт-Петербург, Россия, 2015), 19th International Conference on Defects in Insulating Materials (Лион, Франция, 2016), XXII Международная конференция «Optics and spectroscopy of condensed matter» (Краснодар, Россия, 2016), 13-я международная молодежная школа-конференция «Spinus-2016. Magnetic resonance and its applications» (Санкт-Петербург, Россия, 2016), XVIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2016), II-я Всероссийская научно-практическая конференция «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития» (Казань, Россия, 2018).

Публикации

Основные результаты работы отражены в 7 научных статьях в ведущих реферируемых изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК [A1-A7].

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 125 страниц, включая 34 рисунка.

Содержание работы

Во введении сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность научного исследования, достоверность полученных результатов, указываются научная новизна и практическая значимость работы. Формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о структуре, объеме диссертации и ее апробации.

В **Главе 1** представлен обзор литературы, посвященный применению кристаллов и керамик гранатов, их структуре, а также спектроскопическим исследованиям этих материалов [1, 2]. Описана структура кристалла граната, приведено описание метода позитронно-эмиссионной томографии, для которой актуален поиск новых сцинтилляционных материалов.

Описан применяемый в работе метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Приведено описание метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), который сочетает в себе достоинства метода ЭПР и оптических методов. Рассмотрены принцип этого метода, а также накладываемые на него ограничения. Обсуждаются вопросы применения методики ОДМР для исследования рекомбинационных процессов в конденсированных материалах.

Рассмотрены работы по оптической и магнитно-резонансной спектроскопии гранатов [3, 4].

Глава 2 посвящена методике эксперимента.

Основными направлениями развития ЭПР спектроскопии являются переход к более высоким частотам и применение импульсных методов и двойных резонансов. Возможность перехода на более высокие частоты, например, 3 мм

диапазон (94 ГГц) или 2 мм диапазон (130 ГГц) позволяет достичь более высокого спектрального разрешения и увеличить абсолютную чувствительность метода [5]. Дополнительным преимуществом является высокое разрешение анизотропных свойств исследуемых систем, что принципиально для порошковых объектов; возможность исследования систем с большими расщеплениями тонкой структуры; достижение высоких больцмановских факторов, играющих определяющую роль во многих физических спин-зависимых процессах и т.д.

Кроме того, в последнее время стали широко применяться двойные резонансы, двойной электронно-ядерный резонанс и оптически детектируемый магнитный резонанс, а также импульсные методы.

В работе изучались легированные церием кристаллы гранатов, выращенные из расплава вертикальной кристаллизацией, и керамики, полученные путем спекания смеси исходных оксидов в воздушной атмосфере.

Использовался комплекс оптических и радиоспектроскопических методов: фотолюминесценция, послесвечение, фотостимулированная люминесценция, ЭПР в непрерывном и импульсном (электронное спиновое эхо (ЭСЭ)) режимах, двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР). В этой главе описана методика эксперимента и методы выращивания кристаллов и керамик, исследованных в настоящей работе. Представлены блок-схемы ЭПР и ОДМР спектрометров, на которых проводились исследования. Для регистрации спектров ЭПР в настоящей работе использовались серийный спектрометр ЭПР JEOL JES-PE-3X, работающий в непрерывном режиме на частотах 9,3 ГГц (X-диапазон) и 35 ГГц (Q-диапазон) и спектрометр фирмы Bruker 9,3 ГГц (X-диапазон) и 94 ГГц (W- диапазон), работающий в режиме спинового эха. Спектры люминесценции и ОДМР исследовались при температуре 1,8-4,2 К в магнитных полях до 4,5 Тл на спектрометре ОДМР 35 ГГц.

Глава 3 посвящена изучению ионов Ce^{3+} в легированных церием кристаллах гранатов методом ОДМР с регистрацией магнитного резонанса по интенсивности фотолюминесценции (ФЛ), возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом. Контроль различных парамагнитных центров в исследуемых образцах осуществлялся методами ЭПР.

На рис. 1 (а) приведен спектр ФЛ в монокристалле $Y_3Al_5O_{12}$:Ce (0,1%Ce) при 1,8 К и возбуждении 405 нм, на вставке показано расщепление энергетических уровней свободного иона Ce^{3+} под действием спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля в гранате.

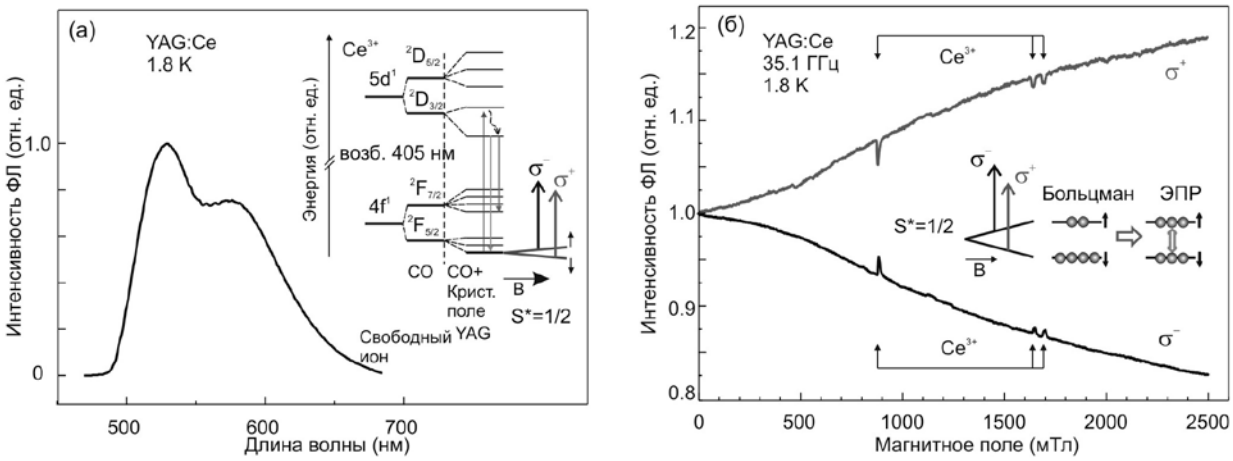

Рис. 1 – (а) Спектр ФЛ в монокристалле $Y_3Al_5O_{12}$:Ce (0,1%Ce), возбуждение 405 нм; (б) Зависимость интенсивности ФЛ иона Ce^{3+} от магнитного поля при возбуждении различными компонентами циркулярно поляризованного света в присутствии СВЧ-поля на частоте 35,1 ГГц

На рис. 1 (б) показаны зависимости интенсивности ФЛ от магнитного поля, которые имеют противоположные знаки для двух противоположных циркулярно поляризованных компонент возбуждающего света $\sigma+$ или $\sigma-$. Эти зависимости отражают больцмановское распределение населенностей уровней для иона Ce^{3+} в магнитном поле. Также видны резонансные сигналы под действием СВЧ поля, которое стремится выровнять населенности уровней при ЭПР, как это условно отражено на рис. 1 (б).

Спектры ЭПР и их угловые зависимости могут быть описаны спиновым гамильтонианом для орторомбической симметрии, эффективным спином S=1/2 и анизотропным g-фактором:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{\boldsymbol{S}} \cdot \hat{g} \cdot \vec{\boldsymbol{B}} \quad , \tag{1}$$

где μ_B- магнетон Бора, $\boldsymbol{S}$ – электронный спин (S= 1/2), $\boldsymbol{B}$ – внешнее магнитное поле, $\hat{g}$ – g-тензор. Все изотопы церия имеют нулевой магнитный момент (I= 0), поэтому сверхтонкое (СТ) взаимодействие не отражено в (1).

На рис. 2 представлены спектры ФЛ (а) и ЭПР (б) в исследуемых кристаллах с одинаковой концентрацией церия (0,1 %) и различной концентрацией гадолиния. Видно, что ширина линий ЭПР ионов Gd^{3+} существенно увеличивается с ростом концентрации, и спектр превращается в одну широкую неразрешенную полосу при 100 % концентрации гадолиния. При этом спектр ФЛ ионов Ce^{3+} изменяется незначительно. Параметры спектров ЭПР Gd^{3+} в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$:Ce,Gd (0,1% Gd), определенные в настоящей работе, использовались при интерпретации спектров ОДМР.

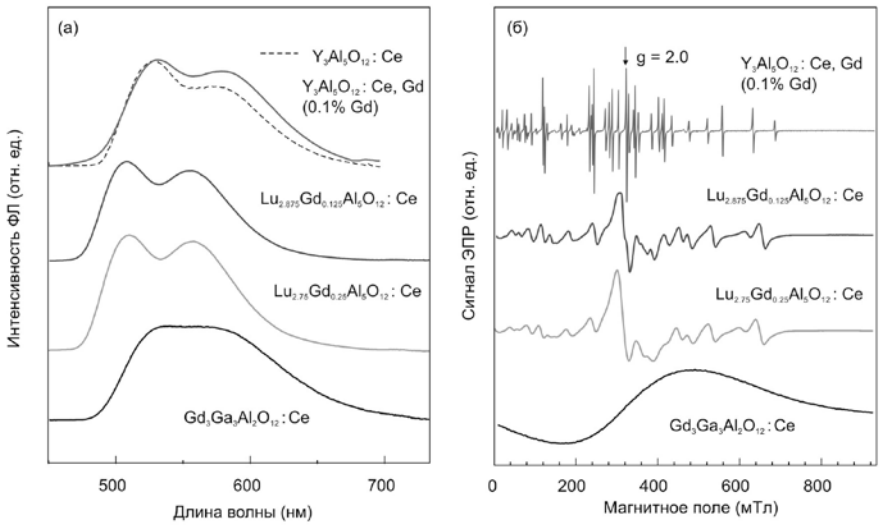

Рис. 2 – Спектры ФЛ при 1,8 К (а) и ЭПР при 300 К (б) в образцах$Y_3Al_5O_{12}$:Ce,Gd (0,1% Gd), $Lu_{2.875}Gd_{0.125}Al_5O_{12}$:Ce, $Lu_{2.75}Gd_{0.25}Al_5O_{12}$:Ce, и $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce. Концентрация церия порядка 0,1%, ФЛ возбуждалась лазером 405 нм

Интенсивность люминесценции при циркулярно-поляризованном возбуждении в пределах полосы поглощения Ce^{3+} в кристаллах с примесью церия и гадолиния изменяется в магнитном поле так же, как и для кристалла $Y_3Al_5O_{12}$:Ce. Однако при приложении СВЧ-поля наряду с сигналами ОДМР Ce^{3+} были зарегистрированы многочисленные линий ОДМР, обусловленные ЭПР переходами в системе энергетических уровней ионов Gd^{3+}. Спектры ОДМР ионов Gd^{3+} в кристаллах гранатов с различной концентрацией гадолиния, зарегистрированные по люминесценции ионов Ce^{3+}, показаны на рис. 3. ЭПР в основном состоянии ионов Gd^{3+} изменяет интенсивность люминесценции ионов Ce^{3+} вследствие кросс-релаксации.

В спектрах ОДМР кристаллов, содержащих 4 и 8 % Gd, кроме сигналов Gd^{3+} наблюдаются линии в магнитных полях выше 1,6 Тл, которые были приписаны парам Gd^{3+}-Gd^{3+}. При увеличении концентрации Gd в LuAG вдвое, с 4 до 8 %, интенсивность этих сигналов увеличивается примерно вдвое. Исходя из положения этих линий, можно сделать оценку величины спин-спинового взаимодействия в парах Gd^{3+}-Gd^{3+}, оно составляет примерно 0,1 $см^{-1}$.

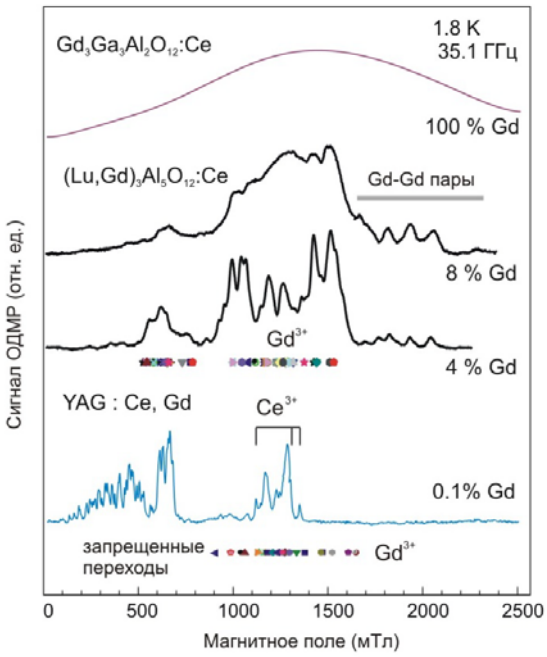

Рис. 3 – Исправленные с учетом базовой линии спектры ОДМР на частоте 35,1 ГГц, зарегистрированные в кристаллах YAG:Ce,Gd (0,1% Gd), $(Lu,Gd)_3Al_5O_{12}$:Ce с 4 at. % и 8 at. % Gd относительно Lu и $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce по люминесценции Ce^{3+}. Возбуждающий свет с длиной волны 405 нм был циркулярно-поляризован (σ^-), ориентация кристалла близка к $B \parallel [110]$

На рис. 4 (а) приведены рассчитанные энергетические уровни и ЭПР-переходы для ионов Gd^{3+} (электронная конфигурация $4f^7$, $S = 7/2$), ионов Ce^{3+} и наблюдавшийся спектр ОДМР кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$:Ce, Gd (0,1%). Положительные резонансные сигналы соответствуют увеличению населенности уровня иона Ce^{3+}, с которого возбуждается люминесценция, и которая зависит от насыщения ЭПР-переходов или от кросс-релаксации Ce^{3+} с Gd^{3+}. Знаки сигналов ОДМР Gd^{3+} и Ce^{3+} одинаковы, когда ЭПР-переходы уменьшают разность населенностей между уровнями Gd^{3+} M_S=−3/2, −1/2, которые находятся в условиях кросс-резонанса с уровнями Ce^{3+}. Знак может быть обратным, когда ЭПР-переходы Gd^{3+} и кросс-

резонанс происходят между соседними парами уровней Gd: $M_S=-1/2\leftrightarrow1/2$ и $-1/2\leftrightarrow-3/2$.

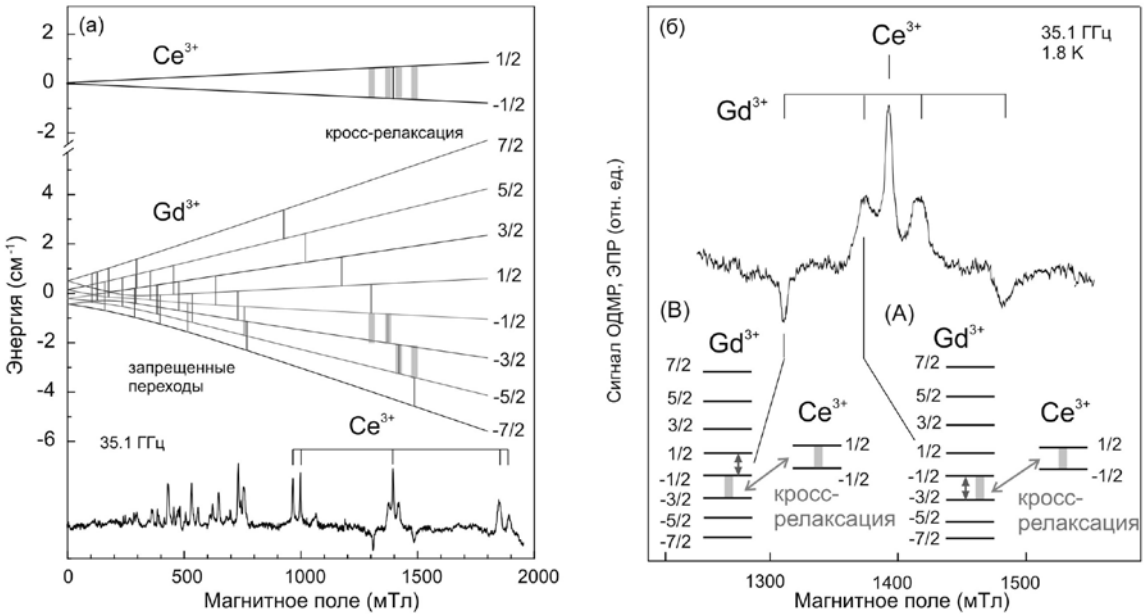

Рис. 4 – (а) Рассчитанные энергетические уровни и ЭПР-переходы для ионов Gd^{3+}, Ce^{3+} и спектр ОДМР в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$:Ce, Gd (0,1%), (спектр исправлен с учетом зависимости интенсивности ФЛ от магнитного поля); (б) Часть спектра ОДМР и схема энергетических уровней, иллюстрирующая кросс-релаксацию Gd-Ce, приводящую к разным знакам сигналов ОДМР Gd^{3+}

Таким образом, измерение спектров ОДМР ионов Ce^{3+} по интенсивности фотолюминесценции при циркулярно поляризованном возбуждении в полосах поглощения этих ионов позволило избирательно контролировать населенность одного из спиновых подуровней основного состояния Ce^{3+} и оптически регистрировать ЭПР основного состояния Ce^{3+}, а также выявить эффекты кросс-релаксации Gd-Ce.

Глава 4 посвящена изучению легированных церием кристаллов и керамик гадолиниевых гранатов, которые были выбраны фирмой Philips в качестве перспективных сцинтилляторов. Особенностью гадолиниевых гранатов являются гигантские внутренние магнитные поля, обусловленные магнитными моментами неспаренных электронов в полузаполненной 4*f*-оболочке ионов Gd^{3+}. Важной задачей является изучение влияния этих полей на спин-зависимые рекомбинационные процессы. В облученных УФ или рентгеновским излучением

монокристаллах и керамиках гадолиниевых гранатов наблюдалось длительное послесвечение при гелиевых температурах, спектр которого совпадает со спектром излучения ионов Ce^{3+}. Это излучение возбуждается в результате рекомбинации созданных облучением электронных и дырочных дефектов и передачи энергии рекомбинации ионам Ce^{3+}. На рис. 5 показаны спектры послесвечения образцов с различной концентрацией церия. Видно, что с увеличением концентрации церия спектр рекомбинационной люминесценции совпадает с излучением ионов Ce^{3+}, тогда как при малых концентрациях наблюдается излучение ионов Gd^{3+} и рекомбинационная люминесценция электронно-дырочных пар (e-h).

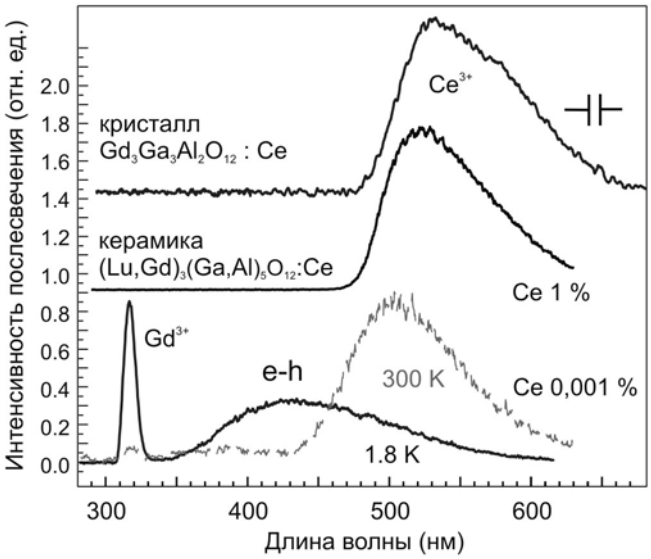

Рис. 5 – Спектры послесвечения при 1,8 К после 10 мин УФ-облучения в керамике $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$, легированной церием с концентрацией 0,001% и 1%, и в монокристалле $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$, содержащем 0,1 % Ce. Пунктирная линия показывает спектр послесвечения керамики с 0,001% Ce при 300 К

Рис. 6 иллюстрирует эффект воздействия внутренних магнитных полей на процессы высвечивания сцинтилляторов на основе кристаллов и керамик гадолиниевых гранатов. Было обнаружено гигантское увеличение интенсивности послесвечения при приложении магнитного поля. При последовательных циклах увеличения поля до некоторой величины и его уменьшения рост интенсивности люминесценции начинался при значении поля, соответствующем максимальному полю в предыдущем цикле. Сразу после выключения облучения, электронные и дырочные центры, находящиеся в непосредственной близости к ионам Gd^{3+},

подвержены влиянию внутренних локальных магнитных полей. В результате спины этих центров ориентируются в соответствии с этими локальными магнитными полями.

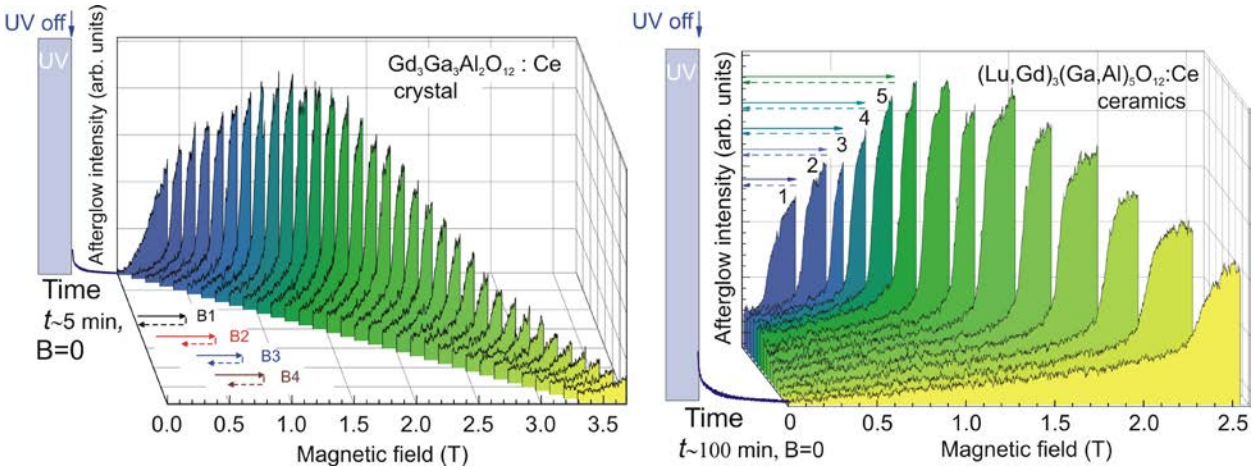

Рис. 6 – Воздействие магнитного поля на процесс высвечивания (послесвечения) в кристаллах и керамиках гранатов, на основе магнитных ионов гадолиния

Так как при нулевом внешнем магнитном поле локальные магнитные поля ионов Gd^{3+} ориентированы в случайном порядке, то корреляция между спинами электронных и дырочных центров отсутствует. В близких парах центры с противоположными спинами быстро рекомбинируют, и в системе остаются только взаимодействующие пары электронных и дырочных центров с параллельными спинами, так как их рекомбинация запрещена. С увеличением магнитного поля энергетические уровни Gd^{3+} расщепляются, и в момент совпадения расщепления этих уровней с расщеплением зеемановских уровней электронного или дырочного центра, расположенного рядом с Gd^{3+}, кросс-релаксация приводит к перевороту спина и интенсивность рекомбинации увеличивается. Энергия рекомбинации передается ионам Ce^{3+}. Поскольку имеется распределение внутренних полей, увеличение внешнего поля до некоторой величины «разрешает» рекомбинацию лишь части радиационных электронных и дырочных центров.

Большой интерес вызывает исследование переходных процессов при передаче энергии рекомбинации электронных и дырочных центров, создаваемых воздействием ионизирующего излучения, к излучающим ионам Ce^{3+}. На рис. 7 показана зависимость интенсивности ФЛ ионов Ce^{3+} при возбуждении ФЛ в полосе поглощения ионов Ce^{3+} (405 нм) и УФ светом, который создает рекомбинирующие

электронные и дырочные центры, энергия рекомбинации которых передается ионам Ce^{3+}. Прикладывается модулированное СВЧ-поле, как показано на рис. 7. Во втором случае видны пики ФЛ, отражающие переходные процессы передачи энергии между различными системами.

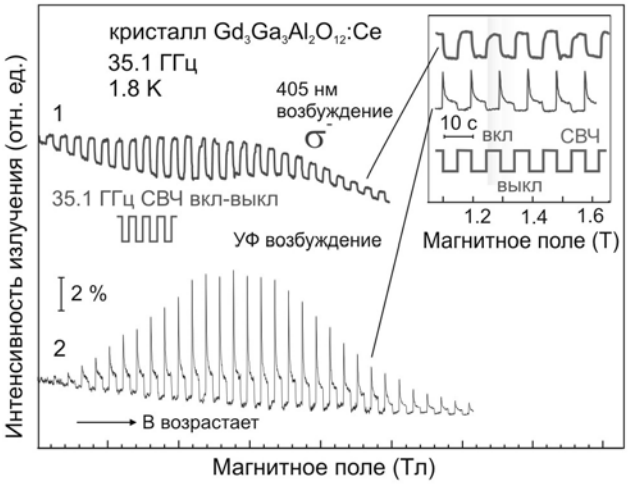

Рис. 7 – Зависимость интенсивности ФЛ Ce^{3+} в кристалле $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce от магнитного поля при возбуждении светом 405 нм и УФ излучением. В процессе увеличения магнитного поля прикладывается модулированное СВЧ-поле

Сделан вывод, что предполагаемое использование гадолиния в качестве основы для сцинтилляторов изменяет характеристики высвечивания кристаллов и керамик, что может привести к необходимости замены магнитного элемента (Gd) на диамагнитные (Y, Lu).

Глава 5 посвящена использованию ядер алюминия и галлия в качестве микроскопических зондов для диагностики градиентов электрических полей и спиновой плотности в керамиках на основе гранатов, легированных парамагнитными ионами.

На рис. 8 (а) показан спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в керамике $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce (0,2% Ce), зарегистрированный по ЭСЭ в X-диапазоне (9,4 ГГц). Несимметричная форма сигнала объясняется разным количеством спиновых пакетов в плоскости *xy* (больше спинов) и вдоль оси *z* (меньше спинов) и их вкладом в спектр. Эта форма линии может быть рассчитана при рассмотрении системы большого количества парамагнитных центров со случайной ориентацией относительно постоянного магнитного поля.

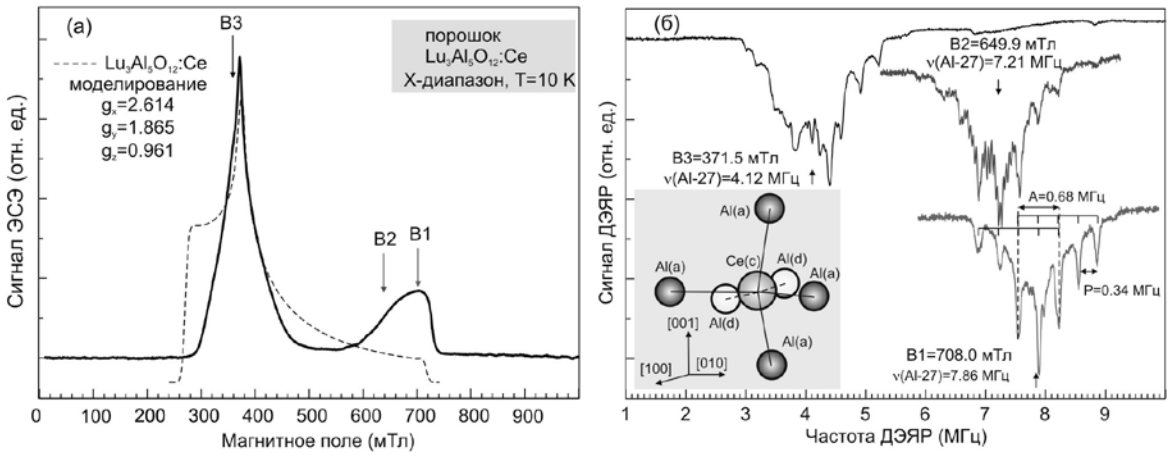

Рис. 8 – Сигналы ЭПР (а) и ДЭЯР (б) ионов Ce^{3+}, зарегистрированные по ЭСЭ в керамике $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce (0,2 % Ce). На вставке показана схема ближайшего окружения иона Ce^{3+} с атомами алюминия в двух позициях: *a* и *d*

Спектры ДЭЯР показаны на рис. 8 (б). Видны группы линий, расположенные симметрично относительно ядерных зеемановских частот алюминия ν(^{27}Al), указанных стрелками. Эти группы линий возникают из-за сверхтонкого (СТВ) и квадрупольного взаимодействий (КВ) с соседними атомами алюминия. Для анализа спектров ЭПР и ДЭЯР ионов Ce^{3+} используется следующий спиновый гамильтониан с S = 1/2:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \hat{g} \cdot \hat{S} + \sum_i \left(\hat{S} \cdot \hat{A}_i \cdot \hat{I}_i + \hat{I}_i \cdot \hat{P}_i \cdot \hat{I}_i - g_N \mu_N \vec{B} \hat{I}_i \right) , \qquad (2)$$

где $\hat{S}$ – оператор электронного спина, $\hat{I}_i$ – оператор ядерного спина i-го ядра алюминия (галлия), которые суммируются по ядрам алюминия (галлия), взаимодействующим со спином электрона. Тензор $\hat{g}$ отражает симметрию окружения иона Ce^{3+}. Первое слагаемое отражает электронное зеемановское взаимодействие, остальные слагаемые в гамильтониане соответствуют СТВ, КВ и ядерному зеемановскому взаимодействию с окружающими ионами (у церия только четные изотопы ^{140}Ce и ^{142}Ce с ядерным спином I = 0). g_N – ядерный g-фактор алюминия (галлия), μ_B и μ_N – магнетон Бора и ядерный магнетон, соответственно. Расстояние между ионом Ce^{3+} и атомами алюминия в ближайшей октаэдрической и тетраэдрической позиции составляет 3,33 и 2,98 Å, соответственно.

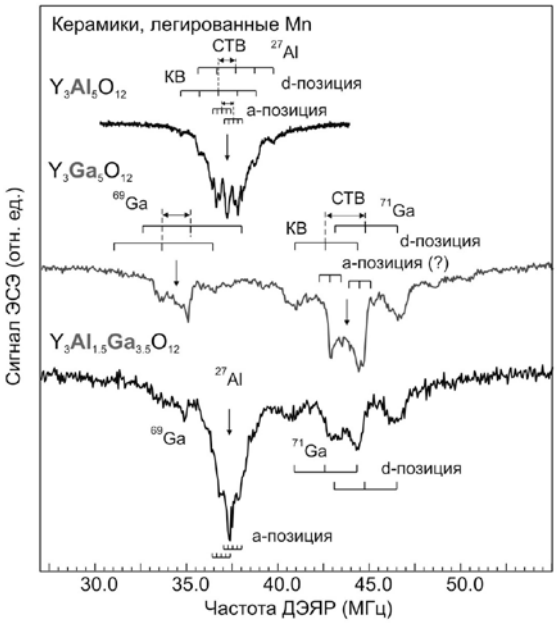

Рис. 9 – Спектры ДЭЯР по ЭСЭ Al и Ga в трех керамических образцах: $Y_3Al_5O_{12}$:Mn, $Y_3Ga_5O_{12}$:Mn и в смешанной керамике $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}$:Mn. Стрелками отмечены ларморовские частоты ν(^{27}Al), ν(^{69}Ga) и ν(^{71}Ga). Показаны сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия

На рис. 9 приведены спектры ДЭЯР, зарегистрированные на ядрах Al и Ga по спектрам ЭПР ионов Mn^{2+} в трех керамических образцах: $Y_3Al_5O_{12}$:Mn (вверху), $Y_3Ga_5O_{12}$:Mn (в середине) и в смешанной керамике $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}$:Mn (внизу). Стрелками отмечены ларморовские частоты ν(^{27}Al), ν(^{69}Ga) и ν(^{71}Ga). Показаны сверхтонкие и квадрупольные расщепления. Наблюдается два типа сигналов ДЭЯР алюминия с различной величиной квадрупольного взаимодействия.

Ионы алюминия могут занимать две различных позиции в решетке граната: октаэдрическую (a) и тетраэдрическую (d), при этом известно, что градиент электрического поля в тетраэдрической позиции в несколько раз больше, чем в октаэдрической позиции. Таким образом, сигналы ДЭЯР с большим квадрупольным расщеплением принадлежат ионам Al в тетраэдрических позициях, а сигналы с меньшим расщеплением – ионам Al в октаэдрической позиции. В диссертационной работе на основании этих данных показано, что при замещении алюминия галлием последний сначала заполняет тетраэдрические позиции.

На рис. 10 представлены результаты сравнения СТВ и КВ ионов Ce^{3+} и Mn^{2+} в керамиках гранатов. Спектры ДЭЯР показаны в одном масштабе, частота, соответствующая ларморовской частоте в магнитном поле, при котором измерялся

ДЭЯР, принята за ноль. Для случая Ce^{3+} представлено два спектра ДЭЯР, записанные при магнитных полях, указанных стрелками на верхней вставке, где изображен усредненный спектр ЭПР ионов Ce^{3+}.

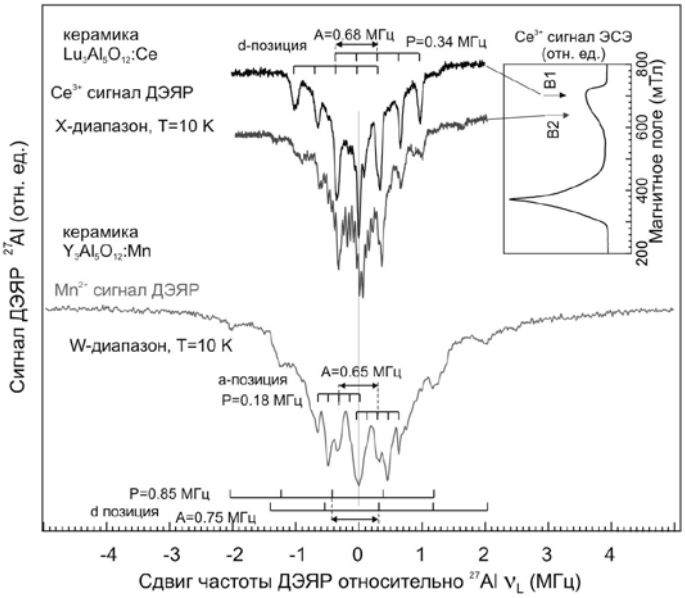

Рис. 10 – Спектры ДЭЯР на ядрах алюминия, зарегистрированные по ЭПР ионов Ce^{3+} и Mn^{2+} в керамиках гранатов

Показано, что градиент электрического поля на ядрах алюминия, расположенных рядом с ионом Mn^{2+}, более чем в два раза выше по сравнению с градиентом электрического поля на ядрах алюминия рядом с ионом Ce^{3+}, что очевидно обусловлено избыточным отрицательным зарядом на марганце, занимающем, как показали ЭПР измерения, ту же додекаэдрическую позицию, что и ион церия.

В заключении приводятся основные результаты и выводы работы:

1. В монокристаллах гранатов, легированных церием, при гелиевых температурах обнаружено изменение интенсивности ФЛ Ce^{3+} в магнитном поле, зависящее от знака циркулярной поляризации возбуждающего света. Циркулярная поляризация возбуждения позволяет контролировать населенность одного из двух спиновых подуровней основного состояния ионов Ce^{3+} по интенсивности ФЛ и детектировать изменения в населенности этих уровней при ЭПР ионов Ce^{3+} и кросс-релаксации Ce^{3+} и Gd^{3+}.
2. Наблюдалось влияние спинового состояния ионов гадолиния на оптические свойства примеси церия. Изучены особенности эффектов кросс-релаксации в

трех типах гранатов, содержащих гадолиний: YAG с низким (менее 0,1 ат. %) содержанием гадолиния; LuAG со средней концентрацией гадолиния (4 ат. % и 8 ат. %); гадолиниевые гранаты (100 ат. %). ЭПР в основном состоянии ионов Gd^{3+} изменяет интенсивность люминесценции ионов Ce^{3+} вследствие кросс-релаксации.

3. В спектрах ОДМР кристаллов LuAG со средним содержанием гадолиния ($Lu_{2.75}Gd_{0.25}Al_5O_{12}$ и $Lu_{2.875}Gd_{0.125}Al_5O_{12}$) обнаружены сигналы, которые могут быть приписаны парам Gd^{3+}-Gd^{3+}. Оценка спин-спинового взаимодействия дала величину порядка 0,1 $см^{-1}$.

4. В облученных кристаллах и керамиках гадолиниевых гранатов с примесью церия при гелиевых температурах обнаружено гигантское увеличение интенсивности послесвечения во внешнем магнитном поле. Эффект стимуляции послесвечения магнитным полем объясняется огромными внутренними магнитными полями магнитных моментов неспаренных электронов ионов гадолиния, которые подавляют спин-зависимую рекомбинацию радиационных электронных и дырочных центров. Стимуляция послесвечения магнитным полем может быть объяснена эффектами кросс-релаксации между спиновыми подуровнями иона Gd^{3+} и уровнями радиационных электронных и дырочных центров. Кросс-релаксация приводит к переориентации спинов и стимулирует рекомбинацию. Энергия рекомбинации передается эффективным излучателям Ce^{3+} и приводит к люминесценции Ce^{3+}. Таким образом, в магнитных материалах энергия, хранящаяся после облучения, может быть высвобождена внешним магнитным полем. Показана возможность влияния на источники излучения, ионы Ce^{3+}, путем изменения спинового состояния ближайших магнитных ионов. Это может оказаться особо важным при создании источников однофотонного излучения на основе Ce^{3+} и других редкоземельных ионов в гранатах.

5. Сильные внутренние магнитные поля и эффекты кросс-релаксации в кристаллах гадолиниевого граната $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce приводят к различным переходным процессам в люминесценции Ce^{3+} при приложении импульсного СВЧ-поля и возбуждении в видимом или УФ диапазоне. Разница

определяется различием механизмов возбуждения: прямое возбуждение в полосы поглощения ионов Ce^{3+} и возбуждение ионов Ce^{3+} из-за рекомбинации радиационных электронных и дырочных центров с последующей передачей энергии ионам Ce^{3+}.

6. Методики высокочастотного ЭПР и ДЭЯР применены для измерения сверхтонких и квадрупольных взаимодействий Ce^{3+} и Mn^{2+} в сцинтилляционных керамиках на основе гранатов. Показано, что анизотропия g-фактора сигналов Ce^{3+} может быть использована в экспериментах по ДЭЯР для контроля ближайшего окружения примеси в керамиках смешанных гранатов. Получены первые результаты исследований ядерных квадрупольных взаимодействий алюминия в керамиках гранатов, которые позволяют различить октаэдрические и тетраэдрические положения алюминия в решетке. Показано, что величина градиента электрического поля на ядре алюминия, расположенного вблизи иона Mn^{2+} (с избыточным отрицательным зарядом в решетке граната), примерно в 2,5 раза больше градиента на алюминии в ближайшем окружении иона Ce^{3+}, зарядовое состояние которого в решетке нейтрально.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Romanov N. G., Tolmachev D. O., Gurin A. S., Uspenskaya Yu. A., Asatryan G. R., Badalyan A. G., Baranov P. G., Wieczorek H., Ronda C. Dramatic impact of the giant local magnetic fields on spin-dependent recombination processes in gadolinium based garners // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 106. – P. 262404.

A2. Gurin A. S., Kramushchenko D. D., Uspenskaya Yu. A., Asatryan G. R., Petrosyan A. G., Tolmachev D. O., Romanov N. G., Baranov P. G. Combined EPR and ODMR study of Ce^{3+} optical emitters in yttrium aluminum garnet // J. Phys. Conf. Ser. – 2015. – Vol. 661. – P. 012039.

A3. Romanov N. G., Tolmachev D. O., Gurin A. S., Uspenskaya Yu. A., Edinach E. V., Asatryan H. R., Badalyan A. G., Baranov P. G., Petrosyan A. G., Wieczorek H., Ronda C. The Gd–Ce cross-relaxation effects in ODMR via Ce^{3+} emission in garnet crystals // Appl. Magn. Reson. – 2016. – Vol. 47. – P. 737-744.

A4. Важенин В. А., Потапов А. П., Асатрян Г. Р., Успенская Ю. А., Петросян А. Г., Фокин А. Ф. Высокоспиновые центры европия и гадолиния в иттрий-алюминиевом гранате // ФТТ. – 2016. – Т. 58, № 8. – С. 1573-1579.

A5. Badalyan A. G., Mamin G. V., Uspenskaya Yu. A., Edinach E. V., Asatryan H. R., Romanov N. G., Orlinskii S. B., Baranov P. G., Khanin V. M., Wieczorek H., Ronda C. Pulsed electron-nuclear double resonance diagnostics of Ce^{3+} emitters in scintillating garnets // Phys. Status Solidi B. – 2017. – Vol. 254. – P. 1600631.

A6. Tolmachev D. O., Gurin A. S., Uspenskaya Yu. A., Asatryan G. R., Badalyan A. G., Romanov N. G., Petrosyan A. G., Baranov P. G., Wieczorek H., Ronda C. Paramagnetic Ce^{3+} optical emitters in garnets: Optically detected magnetic resonance study and evidence of Gd-Ce cross-relaxation effects // Phys. Rev. B. – 2017. - Vol. 95. – P. 224414.

A7. Uspenskaya Yu. A., Mamin G. V., Babunts R. A., Badalyan A. G., Edinach E. V., Asatryan H. R., Romanov N. G., Orlinskii S. B., Khanin V. M., Wieczorek H., Ronda C., Baranov P. G. Aluminum and gallium nuclei as microscopic probes for pulsed electron-nuclear double resonance diagnostics of electric-field gradient and spin density in garnet ceramics doped with paramagnetic ions // AIP Adv. – 2018. – Vol. 8, № 3. – P. 035001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlotter P., Schmidt R., Schneider J. Luminescence conversion of blue light emitting diodes // Appl. Phys. A-Mater. – 1997. – Vol. 64. – P. 417–418.

2. Autrata R., Schauer P., Kuapil J. A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM // J. Phys. E Sci. Instrum. – 1978. – Vol. 11. – P. 707–708.

3. Lin Y. S., Liu R. S., Cheng B. M. Investigation of the luminescent properties of Tb^{3+}-substituted YAG:Ce, Gd phosphors // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152. – P. J41–J45.

4. Асатрян Г. Р., Rosa J. Электронный парамагнитный резонанс ионов Er^{3+}, Nd^{3+} и Ce^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$ // ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 5. – С. 830–835.

5. Бабунц Р. А., Бадалян А. Г., Гурин А. С., Намозов Б. Р., Романов Н. Г., Баранов П. Г. Линейка высокочастотных спектрометров электронного парамагнитного

резонанса с микроволновым и оптическим каналами регистрации // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 63-71.