

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д. ф.-м. н., профессор П.Г. Баранов

Санкт-Петербург

2018

## Содержание

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	15
1.1 Структура кристалла	16
1.2 Компьютерная рентгеновская и позитронно-эмиссионная томография	19
1.2.1 Компьютерная томография	19
1.2.2 Позитронно-эмиссионная томография	20
1.2.3 Требования к сцинтилляторам	22
1.3 Спектроскопические исследования	24
1.4 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	25
1.5 Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР)	28
1.6 Рекомбинационные процессы и ОДМР, регистрируемый по послесвечению	29
Глава 2. Методика эксперимента	33
2.1 Метод электронного парамагнитного резонанса и спектрометры ЭПР 3-см, 8-мм и 3-мм диапазонов	33
2.2 Импульсный ЭПР	38
2.2.1 Спад свободной индукции	38
2.2.2 Двухимпульсное спиновое эхо	40
2.2.3 Двойной электронно-ядерный резонанс	41
2.3 Метод оптически детектируемого резонанса и установка ОДМР 8 мм диапазона	43

2.4 Методика изготовления образцов	47
2.5 Образцы и методика эксперимента	51
Глава 3. Исследование методом ОДМР гранатов с диамагнитной основой, содержащих примесные ионы церия и гадолиния	53
3.1 Ионы $\text{Ce}^{3+}$ в $\text{YAG:Ce}$ : фотолюминесценция, ЭПР и ОДМР	54
3.2 ОДМР в гранатах, содержащих две спиновых системы, $\text{Ce}^{3+}$ ( $S=1/2$ ) и $\text{Gd}^{3+}$ ( $S=7/2$ )	58
3.2.1 Фотолюминесценция и ЭПР	59
3.2.2 Кросс-релаксационные процессы в кристаллах $\text{YAG:Ce}$ с малым содержанием гадолиния (0,1%)	60
3.2.3 ОДМР в кристаллах $(\text{Lu,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ со “средней” концентрацией гадолиния 4% и 8%	68
Глава 4. Спин-зависимые процессы в облученных кристаллах и керамиках гадолиниевых гранатов с примесью излучающих ионов $\text{Ce}^{3+}$	72
Глава 5. Использование ядер алюминия и галлия в качестве микроскопических зондов для диагностики градиентов электрических полей и спиновой плотности в керамиках на основе гранатов, легированных парамагнитными ионами	91
5.1 Исследования сцинтилляционных керамик иттрий-галлий-алюминиевых ( $\text{Y}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ ) и лютеций-галлий-алюминиевых ( $\text{Lu}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ ) гранатов, легированных ионами $\text{Ce}^{3+}$ методом импульсного двойного электронно-ядерного резонанса	91
5.2 Исследования керамик иттрий алюминиевых ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), иттрий галлиевых ( $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ), и смешанных иттрий-галлий-алюминиевых ( $\text{Y}_3\text{Al}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}\text{O}_{12}$ ) гранатов, легированных ионами $\text{Mn}^{2+}$ методом импульсного двойного электронно-ядерного резонанса	102
Заключение	112

Список сокращений	114
Список публикаций автора по теме диссертации	115
Список использованных источников	118

## ВВЕДЕНИЕ

### 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. Важным направлением является применение смешанных гранатов и выяснение принципов вхождения примесей в определенные кристаллические позиции кристаллической решетки. Исследование пространственного распределения спиновой плотности неспаренных электронов и градиентов электрических полей с использованием методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).

Важным направлением исследований является изучение воздействия гигантских внутренних магнитных полей, создаваемых магнитными ионами, в частности ионов гадолиния, используемых в сцинтилляторах, для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и компьютерной томографии (КТ), на эффективность регистрации ионизирующего излучения (пары гамма квантов, возникающих при аннигиляции позитронов и электронов во внутренних органах человека или животного в ПЭТ). При этом эффективность процессов рекомбинации электронных и дырочных дефектов, создаваемых ионизирующим излучением, то есть характеристики высвечивания кристаллов и керамик, может

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. Эти 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  $\text{Ce}^{3+}$  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 атомов основы граната (например, алюминия) позволяет осуществлять ядерные манипуляции для записи информации. В этом случае необходимо проведение исследований сверхтонких взаимодействий с окружающими ядрами, что также является предметом настоящей диссертационной работы.

## **Цели и основные задачи диссертационной работы**

**Целью** данной работы является изучение электронной структуры примесных центров переходных и редкоземельных элементов и спин-зависимых оптических процессов в кристаллах гранатов и керамик 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 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).

### **Методы исследования**

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), электронное спиновое эхо (ЭСЭ), двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР), фотолюминесценция (ФЛ), туннельное послесвечение (ТП) и фотостимулированная люминесценция (ФСЛ).

### **Научная новизна работы**

Применен новый вариант методики ОДМР, который может быть назван магнитным циркулярным дихроизмом в возбуждении люминесценции. Показано, что в кристаллах гранатов по интенсивности люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $\text{Ce}^{3+}$  по интенсивности ФЛ и детектировать изменения в населенности этих уровней при ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Впервые оптически обнаружены эффекты кросс-релаксации между спиновыми уровнями церия и гадолиния в кристаллах гранатов. Спектры ОДМР ионов  $\text{Gd}^{3+}$  зарегистрированы по люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , 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 диссертационного исследования**

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 (а также приборов для КТ) играет выбор материалов для сцинтилляционных детекторов - веществ, обладающих способностью излучать свет при поглощении гамма-квантов, оптимизация их характеристик. В работе исследовано воздействие магнитных примесей на излучательные свойства ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в гранатах и взаимодействия оптической и спиновой систем. Обнаружены эффекты воздействия внутренних магнитных полей на процессы высвечивания сцинтилляторов на основе кристаллов и керамик гранатов, 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 полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах и керамиках гранатов с примесью церия, отражает населенности спиновых подуровней основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и изменение интенсивности ФЛ в условиях магнитного резонанса является основой для оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР).

2. Зависимость интенсивности фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  от населенности спиновых подуровней открывает возможности для оптического детектирования магнитного резонанса других парамагнитных примесей. В кристаллах гранатов,

содержащих две электронные спиновые системы – примесные ионы  $\text{Ce}^{3+}$  с минимальным эффективным спином  $S = 1/2$  и ионы  $\text{Gd}^{3+}$  с максимальным электронным спином  $S = 7/2$ , ОДМР основного состояния ионов  $\text{Gd}^{3+}$  может наблюдаться по интенсивности люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вследствие эффектов кросс-релаксации, приводящих к изменению спиновой поляризации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в условиях электронного парамагнитного резонанса на ионах  $\text{Gd}^{3+}$ .

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  $\text{Ce}^{3+}$  при приложении внешнего магнитного поля в результате переориентации спинов электронных и дырочных дефектов и передачи энергии их рекомбинации ионам  $\text{Ce}^{3+}$ . Переходные процессы в населенностях спиновых уровней, проявляющиеся в виде резких скачков интенсивности ФЛ под воздействием импульсного СВЧ-поля при УФ возбуждении ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $\text{Mn}^{2+}$ , обладающих избыточным отрицательным зарядом в решетке граната, в 2,5 раза больше, чем на ядрах алюминия вблизи нейтральных в решетке ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

## **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 результатов работы**

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

## Публикации

Основные результаты работы отражены в 7 научных статьях в ведущих реферируемых изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК [А1-А7].

## 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, структуре, а также спектроскопическим исследованиям гранатов. Описан применяемый в работе метод ЭПР. Приведено описание метода оптически детектируемого магнитного резонанса, 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 главе 2** описана методика эксперимента и методы выращивания кристаллов и керамик гранатов, исследованных в настоящей работе. Представлены блок-схемы ЭПР и ОДМР спектрометров, на которых проводились исследования.

В настоящей работе использовались: серийный спектрометр ЭПР JEOL JES-PE-3, 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). Для проведения исследований при низких температурах применялся газопоточный гелиевый криостат, позволяющий проводить эксперименты в интервале температур от 3,5 до 300 К при использовании в качестве хладагента жидкого гелия и 70-300 К при использовании жидкого азота. Измерения оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) выполнялись на спектрометре ОДМР с рабочей частотой 35,1 ГГц.

**Глава 3** посвящена изучению ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в легированных церием кристаллах гранатов методом ОДМР по фотолюминесценции. Были изучены кристаллы иттрий-алюминиевого граната (YAG) без примеси гадолиния и три типа легированных церием гранатов, содержащих гадолиний: (1) кристаллы YAG с низким содержанием гадолиния (0,1 at. %); (2) кристаллы LuAG со средним содержанием Gd (4 at. % и 8 at. %); (3) гадолиниевые гранаты, 100% Gd. Регистрация спектров ОДМР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по интенсивности фотолюминесценции при циркулярно поляризованном возбуждении в полосах поглощения этих ионов позволила избирательно контролировать населенность спиновых подуровней основного состояния  $\text{Ce}^{3+}$  и оптически зарегистрировать ЭПР основного состояния  $\text{Ce}^{3+}$ , а также выявить эффекты кросс-релаксации Gd-Ce. Исследовались кристаллы с концентрацией гадолиния от минимальной - 0,1% Gd, при которой линии ЭПР имеют малую ширину, и до 100% в гадолиниевых гранатах, в которых высокая концентрация Gd и внутренние магнитные поля приводят уширению линий ЭПР.

**Глава 4** посвящена изучению спин-зависимой рекомбинации в облученных легированных церием кристаллах гадолиниевых гранатов  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  со стопроцентным содержанием Gd. Особенностью гадолиниевых гранатов являются гигантские внутренние магнитные поля, обусловленные магнитными моментами неспаренных электронов в полузаполненной 4f-оболочке ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Важной задачей является изучение влияния этих полей на спин-зависимые процессы. В гадолиниевых гранатах, монокристаллах и керамиках, после УФ возбуждения или рентгеновского облучения наблюдалось длительное послесвечение.

**Глава 5** посвящена использованию ядер алюминия и галлия в качестве микроскопических зондов для диагностики градиентов электрических полей и спиновой плотности в гранатовых керамиках, легированных парамагнитными ионами в экспериментах по ДЭЯР. В исследованиях применялся метод импульсного двойного электронно-ядерного резонанса.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Мультикомпонентные оксидные кристаллы и керамики со структурой граната представляют значительный интерес для широкого круга научных и прикладных применений, таких как: лазерный материал, получение белого свечения излучающих диодов [1], а высокая эффективность и короткое время спада люминесценции инициировали их использование в качестве детекторов излучения для медицинской томографии и в физике высоких энергий [2, 3, 4]. Кроме того, соединения, имеющие структурный тип граната, благодаря таким свойствам, как изотропность, механическая прочность, высокая теплопроводность и оптическая однородность, нашли широкое применение в квантовой электронике. Гранаты обладают хорошей оптической однородностью и большой изоморфной емкостью по редкоземельным ионам, их квантовый выход часто близок к 100% [1, 5].

Трехподрешеточная структура кристаллов гранатов дает возможность вводить в них элементы практически всех переходных групп периодической системы и позволяет варьировать внутрикристаллическое поле, что имеет важное прикладное значение.

Изучение монокристаллов гранатов представляет большой научный интерес, поскольку здесь открываются широкие возможности для постановки и решения ряда задач теории кристаллического поля, динамики решетки и др.

Монокристаллы и керамики гранатов, легированные ионами редкоземельных групп, широко используются в качестве сцинтилляторов, конвертирующих высокоэнергетическое облучение в свет видимого или ИК диапазона [6]. Иттрий-алюминиевые и лютеций-алюминиевые гранаты, легированные церием, являются основой при создании светодиодов и лазеров [7]. В работах [8, 9] продемонстрированы когерентные свойства кубитов на одиночных спинах редкоземельных примесей в YAG. Показано, что кристаллы, легированные редкоземельными ионами, являются прекрасной основой для квантового хранения оптической информации. Сочетание с высокой яркостью

излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и возможностью создания внешних фотонных контуров делает возможным использование спинов церия в интегрированных квантово-фотонных системах.

## 1.1 Структура кристалла

К кристаллам структурного типа граната относится обширный класс соединений с общей формулой  $\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$ . Иттрий-алюминиевый гранат  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) относится к кристаллам с пространственной группой симметрии  $\text{O}_h^{10} - \text{Ia}3\text{d}$ . Его структура, как разновидность гранатовой структуры подробно рассмотрена в ряде работ [9, 10]. В элементарной ячейке граната содержится 160 атомов, которые образуют восемь формульных единиц (октантов). Атомы алюминия занимают два типа узлов с различной кислородной координацией: 16 ионов  $\text{Al}^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении кислородных ионов ( $a$  – положения с локальной симметрией  $\text{C}_{3i}$ ) и 24 иона в тетраэдрическом окружении ионов  $\text{O}^{2-}$  ( $d$  – положения с локальной симметрией  $\text{S}_4$ ). 24 иона иттрия находятся в додекаэдрическом окружении ( $c$  – положения с локальной симметрией  $\text{D}_2$ ) (Рисунок 1.1).

Положения ионов  $\text{O}^{2-}$  зависят от трех переменных структурных параметров  $x$ ,  $y$  и  $z$ , которые обычно плавно меняются с составом. Для  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  эти параметры определены в работе [9] и равны – 0,029, 0,053, 0,151, соответственно. Наикратчайшее расстояние между анионом и катионом наблюдается для тетраэдрического положения, где расстояние между алюминием и кислородом равно  $1,94 \text{ \AA}$ , а расстояние между иттрием и кислородом составляет  $2,374 \text{ \AA}$ .

Несмотря на большое количество оптических материалов, в настоящее время все еще актуальна проблема поиска быстрых и эффективных сцинтилляторов для научных, медицинских и других применений.

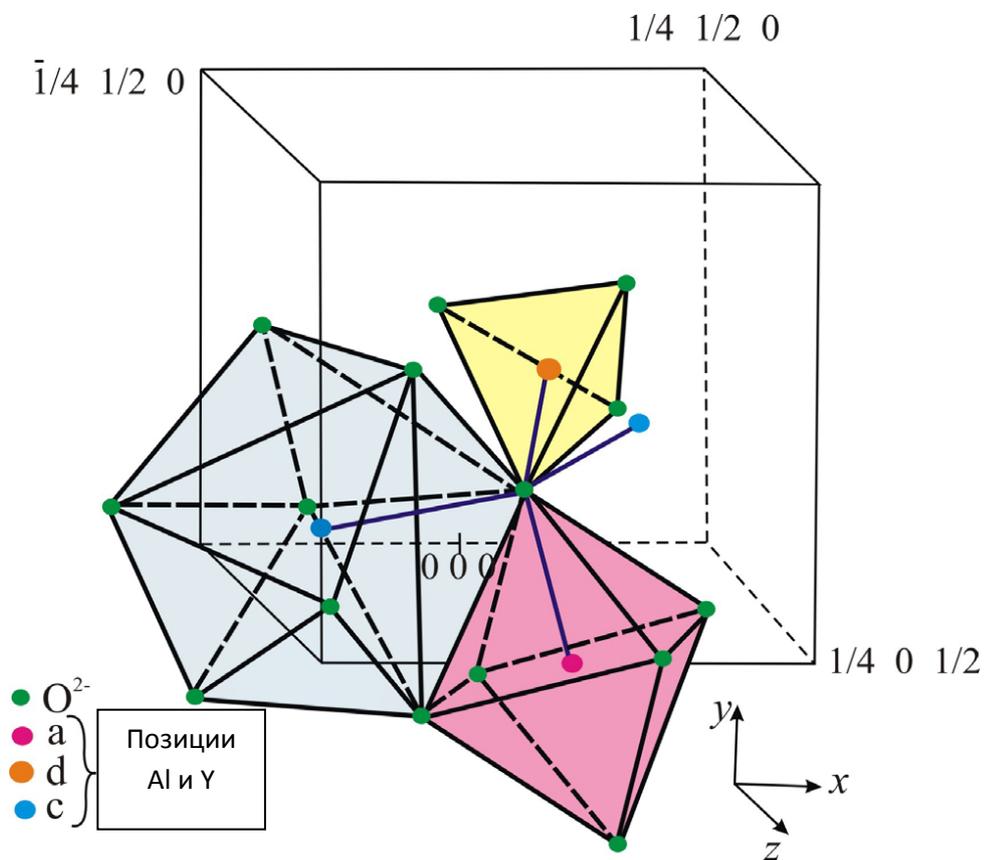
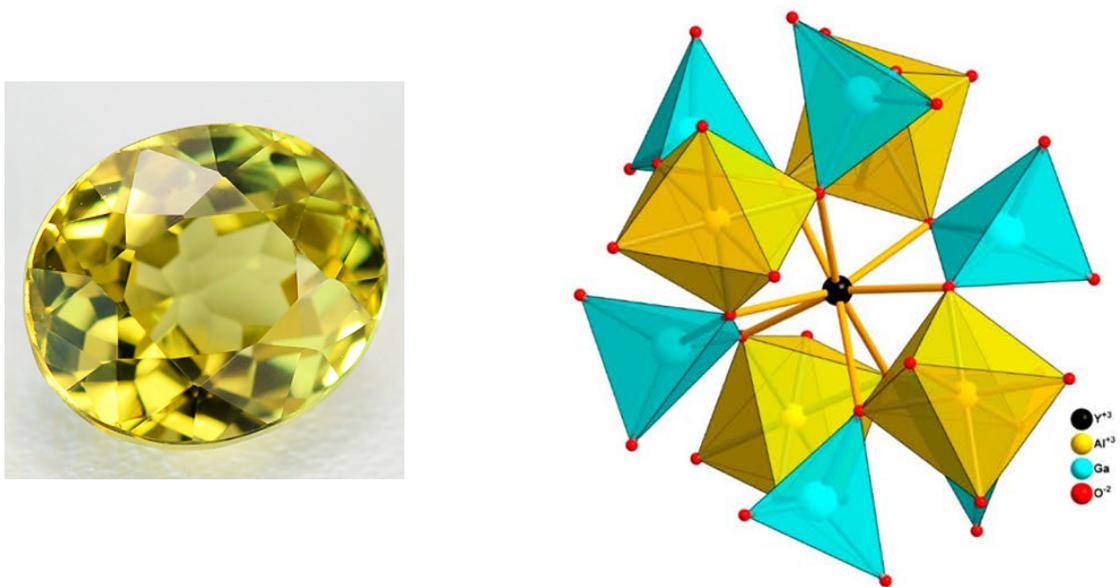


Рисунок 1.1 – Внешний вид и кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната

Поиски новых эффективных и экономичных оптических материалов привели к искусственно созданным поликристаллическим образцам с высокой плотностью упаковки кристаллитов - прозрачным керамикам. Интерес к ним вызван следующими основными преимуществами керамик перед монокристаллами: более высокая однородность распределения активатора люминесценции, относительная быстрота и простота изготовления образцов любой формы и размера, а также повышенная прочность и термоустойчивость керамик.

Существует множество методов получения керамик. Даже при одинаковом химическом составе свойства керамических материалов могут сильно различаться в зависимости от исходных материалов, методов и параметров технологии, структуры и фазового состава спеченных материалов, промежуточных методов обработки и качества поверхности. На фоне остальных выгодно выделяются керамики, изготовленные в компании KonoshimaChemicalCo., Ltd методом вакуумного спекания и нанокристаллической технологии (VSN методом) [11, 12, 13, 14].

Возможность изменения композиции кристаллов гранатов позволяет варьировать такие характеристики как: световыход, время спада сцинтилляционной вспышки, уровень послесвечения, температурную стабильность люминесценции и т.д.

Последние публикации по применению кристаллов гранатов, легированных редкоземельными ионами, открывают новые возможности для квантовых вычислений [9]. Было показано, что гранаты, легированные редкоземельными элементами, являются отличными аппаратными средствами для хранения квантовой информации. Были продемонстрированы когерентные свойства редкоземельных кубитов на одиночных спинах в иттрий-алюминиевом гранате  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  [8]. Сверхтонкое взаимодействие с ядерными спинами алюминия позволяет использовать электронные спины церия в качестве связующего звена между фотонами и долгоживущей ядерной спиновой памятью. Сочетание высокой яркости излучения ионов  $Ce^{3+}$  и возможности создания фотонных схем

из материала матрицы делает ионы церия интересным объектом для квантовой фотоники. Очевидно, что прогресс в этих областях во многом зависит от степени понимания спектроскопических свойств рассматриваемых кристаллов.

В работе [15] сообщается о результатах исследований ЯМР на ионах  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{27}\text{Al}$  распределенных по тетраэдрическим и октаэдрическим положениям в монокристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  и монокристаллических эпитаксиальных пленках  $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . Содержание галлия (x) изменялось от 0 до 5 в кристаллах и от 0,3 до 2 в пленках. Предполагается, что более крупные ионы галлия расположены в тетраэдрическом положении, в то время как меньшие ионы алюминия предпочитают октаэдрическое положение в решетке граната. В частности, только в кристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  28% ионов Ga занимают октаэдрические узлы, тогда как 72% - тетраэдрические.

## **1.2 Компьютерная рентгеновская и позитронно-эмиссионная томография**

### **1.2.1 Компьютерная томография**

Компьютерная томография (КТ) - это метод визуализации, основанный на томографии, созданной компьютерной обработкой. В контексте медицинской визуализации КТ является одним из наиболее широко применяемых методов.

В КТ изображение создается с использованием рентгеновских лучей, которые проникают в тело пациента и взаимодействуют с мягкими и твердыми тканями способом, аналогичным традиционной рентгенографии. Разница заключается в том, что во время типичной КТ рентгеновский источник и матрица обнаружения вращаются на  $360^\circ$  вокруг пациента, который помещается горизонтально на подвижный стол, Рисунок 1.2. После того, как излучение передается, оно достигает противоположной стороны кольца вокруг пациента, в котором находится сцинтиллирующий материал. Сцинтилляционный материал является важной составляющей устройства КТ, поскольку он преобразует излучение высокой энергии в видимый свет, который, в свою очередь,

обнаруживается фотодетектором. Интенсивность излучения соответствует плотности или затуханию ткани в каждой точке среза.

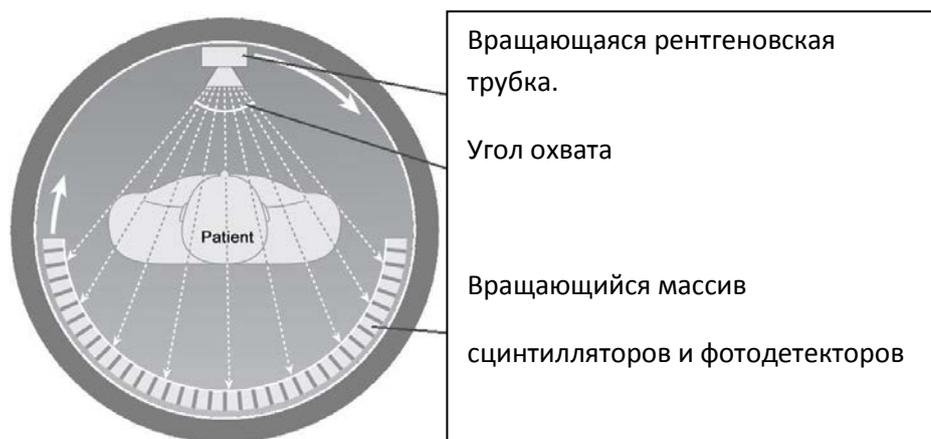


Рисунок 1.2 – Схема машины КТ. Объект в середине символизирует пациента, окруженного рентгеновским источником, который генерирует веерообразный луч. Снизу - позиционно-чувствительный детектор, содержащий сцинтилляционную керамику

### 1.2.2 Позитронно-эмиссионная томография

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) - важный метод, который основан на использовании ионизирующего излучения. Это один из самых современных и наиболее совершенных медицинских методов визуализации.

В этом методе до начала сканирования пациенту вводят короткоживущее радиоактивное трассирующее соединение, которое особенно хорошо накапливается в тканях повышенной метаболической активности. Чаще всего это соединение представляет собой модифицированную форму глюкозы с одной из гидроксильных групп, замещенных радиоактивным изотопом  $^{18}\text{F}$  фтора. В результате изотоп подвергается бета-распаду и создает позитрон. Почти сразу после этого позитрон аннигилируется электроном из одного из окружающих атомов, а два  $\gamma$ -фотона испускаются в противоположных направлениях из-за принципа сохранения импульса. Гамма-фотоны слабо поглощаются человеческой тканью и способны достигать кольца детекторов, окружающих пациента

(Рисунок 1.3). В детекторном кольце установлены сцинтилляторы, которые, подобно их функции в КТ, преобразуют излучение высокой энергии в короткие видимые световые импульсы. Эти импульсы впоследствии детектируются фотодетектором и записываются в виде электрических сигналов компьютером. Анализ и обработка данных основывается на том факте, что  $\gamma$ -фотоны всегда излучаются под углом  $\alpha = 180^\circ$  и, следовательно, путем одновременного обнаружения обоих из них, можно точно определить местоположение события аннигиляции на точке пересечения так называемых линий отклика. Это означает, что можно определить распределение меченой глюкозы в теле пациента. Однако, из-за комптоновского рассеяния его траектория может отклониться от  $180^\circ$ . Комптон-рассеянный фотон характеризуется меньшей энергией, чем нерассеянный фотон, и эта разница используется для выделения рассеянных фотонов из  $\gamma$  фотонов, которые не рассеиваются Комптоном, путем подсчета количества видимых фотонов, генерируемых на падающий  $\gamma$  фотон. Чтобы иметь возможность различать  $\gamma$  фотоны с разной энергией, важно высокое разрешение по энергии.

В современной обработке времени ПЭТ обработка данных основана на измерении различий во времени прибытия двух квантов, исходящих из одного и того же события аннигиляции. Таким образом, можно получить очень высокое пространственное разрешение (2 мм). Поскольку  $\gamma$ -лучи движутся со скоростью света, необходим очень быстрый отклик системы обнаружения, который требует использования сцинтилляторов с быстрым нарастанием люминесценции (порядка нс) и коротким временем затухания ( $<40$  нс).

Проблемой получения оптимальных сцинтилляторов для ПЭТ, занимается в частности технологическая фирма Philips, проводящая исследования совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе, лидер в области медицинской визуализации и мониторинга пациентов.

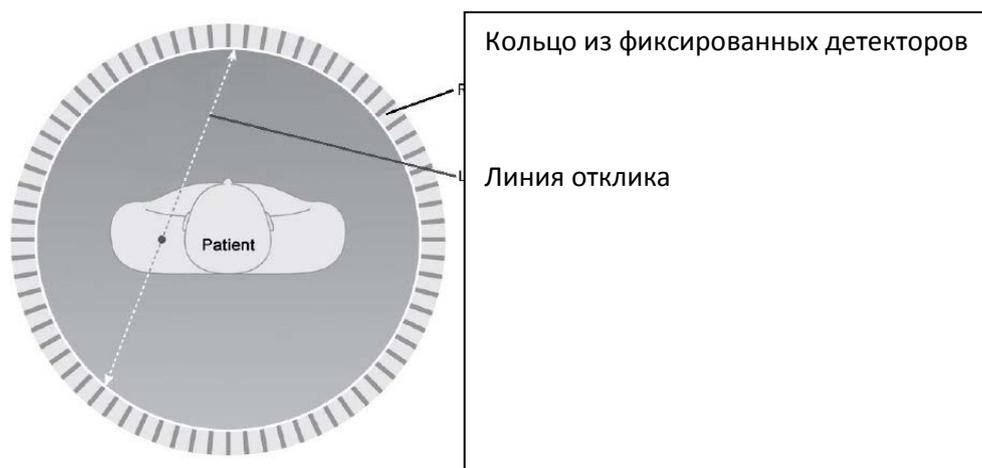


Рисунок 1.3 – Принцип работы ПЭТ. Объект в середине символизирует пациента. Сцинтилляторные кристаллы (несколько тысяч) содержатся во внешнем кольце

### 1.2.3 Требования к сцинтилляторам

Существует множество требований, к сцинтилляционным материалам, в частности требования, связанные с физическими и люминесцентными свойствами.

Чтобы эффективно поглощать излучение высокой энергии X- или  $\gamma$ -лучей, материал должен обладать высокой физической плотностью ( $\rho$ ) и содержать элементы с высоким атомным номером ( $Z$ ). Предпочтительно высокая плотность должна быть обусловлена высокой степенью компактности кристаллической решетки, то есть малое межатомное расстояние, а не большие атомные номера составляющих элементов. Это уменьшает степень нежелательных боковых ливней квантов высокой энергии, а также комптоновских рассеянных фотонов. Также важно, чтобы энергия X- или  $\gamma$ -лучей была захвачена сцинтилляционным материалом эффективно при минимально возможных глубинах проникновения. В случае ПЭТ это увеличивает пространственное разрешение.

Из-за постоянного облучения высокой энергией сцинтилляционный материал должен быть фотохимически устойчивым. Процесс фотохимической

деградации связан с возникновением разрыва связи или смещений атомов. Следовательно, материал должен быть устойчивым к этим процессам. Другой аспект химической стабильности связан с долгосрочным использованием материала. Например, нежелательно, если состав материала изменяется во времени из-за гигроскопичности. Кроме того, материал должен быть устойчивым к механическим нагрузкам из-за изменения температуры.

Особые требования, связанные с обработкой сцинтиллятора, налагаются ПЭТ. Материал сцинтиллятора должен быть подготовлен в виде монокристаллов или прозрачной керамики. Фосфоры, которые не подвергаются фазовым переходам между комнатной температурой и их температурой плавления, подходят для производства монокристаллов. В качестве альтернативы монокристаллам может применяться прессованная прозрачная керамика, при условии, что материал кристаллизуется в кубической решетке. В случае КТ должны выполняться менее жесткие требования, и в основном это связано с тем, что материал является полупрозрачным. И в ПЭТ, и в КТ важна легкость обработки (механическая обработка), что подразумевает пригодность для резки и шлифования.

Недостатком сцинтилляторов на основе YAG является относительно низкая плотность, поэтому было предложено использовать LuAG:Ce, материал с более высокой плотностью ( $\rho = 6,73 \text{ г/см}^3$ ), то есть с более высокой тормозной способностью ( $Z_{\text{eff}} = 60$ ) [16]. YAG:Ce и LuAG:Ce обладают короткими временами спада сцинтилляций (50-60 нс) и излучают в области спектра (500-520 нм), удобной для детектирования. При этом, световыход этих сцинтилляторов не превышает 20–30 фот./КэВ, в то время как расчетное значение световыхода составляет 60 фот./КэВ [17]. Выход был найден в использовании мультикомпонентных гранатов, в которых Y (или Lu) заменяется на Gd, а Al - на Ga [16]. Это позволяет изменять интенсивность, спектральный состав и время спада излучения, то есть управлять сцинтилляционными характеристиками объекта.

Для применения материала в качестве сцинтиллятора важен не только его световыход, но и временные характеристики.

### 1.3 Спектроскопические исследования

Генерация белого света с параметрами близкими к дневному свету и хорошими характеристиками индекса цветопередачи может быть достигнута с помощью полупроводникового диода и люминофоров из иттрий-алюминиевого граната с ионами  $\text{Ce}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ . В работе [18] приводятся данные о кристаллической структуре и люминесцентных свойствах  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{YAG}:\text{Ce},\text{Gd}$ . Значения константы решетки возрастают, и фотолюминесцентный спектр показывает красное эмиссионное смещение. Люминесцентные свойства этих люминофоров были изучены с использованием возбуждения вакуумным ультрафиолетом. Предложен возможный механизм переноса энергии от матрицы  $\text{YAG}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ .

В работе [19] сообщается о получении прозрачного монокристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с примесью  $\text{Ce}$  и  $\text{Tb}$  методом Чохральского. Характеризация полученного монокристалла была выполнена с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии. Пик поглощения монокристалла около 460 нм был получен с помощью УФ-видимого абсорбционного спектрометра, его интенсивность изменяется в зависимости от условий отжига. Оптические свойства были исследованы с использованием флуоресцентного спектрометра, а фотоэлектрические параметры изучались быстрым светодиодным спектрометром. Светодиод белого света, созданный на основе монокристалла, имеет высокую светоотдачу 140,89 лм/Вт и коррелированную цветовую температуру 4176 К, а также показатель цветопередачи 56,7, что свидетельствует о возможности применения настоящего монокристалла для белого светодиода.

## 1.4 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

В основе метода ЭПР лежит поглощение электромагнитного излучения СВЧ диапазона неспаренными электронами, находящимися в магнитном поле.

Если на систему электронов, находящуюся в магнитном поле  $H$ , падает электромагнитная волна, то при определенных значениях магнитного поля будут происходить переходы электронов между уровнями.

Необходимое условие – равенство энергии падающего кванта ( $h\nu$ ) и разности энергий между уровнями. Для парамагнитных центров со спинов  $1/2$  условие резонанса:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H, \quad (1.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота,  $g$  – электронный  $g$ -фактор.

Это уравнение выражает основное условие поглощения энергии электронами и называется основным уравнением резонанса. Под влиянием излучения электроны, находящиеся на более высоком энергетическом уровне, будут испускать энергию и возвращаться на нижний уровень, это явление называется индуцированной эмиссией. Электроны же, находящиеся на нижнем уровне, будут поглощать энергию и переходить на более высокий энергетический уровень, это явление называется резонансным поглощением. Поскольку вероятности одиночных переходов между энергетическими уровнями равны, а общая вероятность переходов пропорциональна разности заселенностей энергетических уровней, то поглощение энергии будет преобладать над ее излучением. Это связано с тем, что заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего энергетического уровня в соответствии с распределением Больцмана.

Уровни энергии парамагнитного центра со спином  $S > 1/2$  в магнитном поле определяются спиновым гамильтонианом. В общем виде спиновый гамильтониан записывается как:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I} - g_I \mu_N \vec{B} \cdot \hat{I} + \hat{I} \cdot \vec{Q} \cdot \hat{I} \quad (1.2)$$

где первый член - зеемановское взаимодействие; второй член - тонкая структура; третий член - сверхтонкое взаимодействие; четвертый и пятый члены - ядерное зеемановское взаимодействие и ядерное квадрупольное взаимодействие.

Исследованиям различных центров в гранатах методом ЭПР посвящен ряд работ. Например, в работе [20] были исследованы ромбические центры  $151\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах иттрий-алюминиевого граната и в результате анализа вида сверхтонкой структуры, сформированной разрешенными и запрещенными электронно-ядерными переходами, определены относительные знаки параметров расщепления тонкой и сверхтонкой структур.

Впервые методом ЭПР иттрий-алюминиевые ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) гранаты, активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , были изучены в работах [21, 22]. Ион  $\text{Ce}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $4f^1$  (один неспаренный электрон), основное состояние  $^2F_{5/2}$ . В кристаллах иттрий-алюминиевого граната ионы церия, как и большинство редкоземельных элементов, замещают  $\text{Y}^{3+}$ . Природный церий имеет только четные изотопы  $^{140}\text{Ce}$  и  $^{142}\text{Ce}$  с ядерными спиновыми моментами равными нулю. Из-за отсутствия нечетных изотопов с ненулевым ядерным спином в спектрах ЭПР иона  $\text{Ce}^{3+}$  не наблюдается сверхтонкой структуры (СТС). Резко анизотропные ориентационные зависимости спектров ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  описываются спиновым гамильтонианом вида  $H = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S}$  с эффективным электронным спином  $S = 1/2$ . Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР были получены следующие значения параметров  $g$  – тензора:  $g_x = 2,74 \pm 0,05$ ,  $g_y = 1,87 \pm 0,01$ ,  $g_z = 0,91 \pm 0,05$ . Главные магнитные локальные оси ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в гранате ориентированы таким образом, что оси  $x$  направлены вдоль оси  $[001]$  кристалла, а оси  $y$  и  $z$  расположены вдоль осей  $[110]$ .

Интерес представляют также исследования термостимулированной люминесценции гранатов. Например в работе [23] представлены исследования процессов рекомбинации радиационных центров, происходящие в

монокристаллах  $YAlO_3$ , с помощью исследований по термостимулированной люминесценции (ТСЛ) от 10 до 300 К после рентгеновского облучения при 10 К с разрешением по длине волны. Изучены нелегированные кристаллы и кристаллы, легированные ионами редкоземельных элементов. Результаты, полученные на нелегированных,  $Yb^{3+}$  -,  $Eu^{3+}$  - и  $Tm^{3+}$  -допированных образцах, указывают на существование семи пиков из-за собственных дырочных ловушек. Три из них: 154, 190 и 232 К - связаны с различными вариантами О-центров, что подтверждается соответствием термической устойчивости таких центров, обнаруженных электронным парамагнитным резонансом и пиковыми температурами накала. Из анализа спектров излучения ТСЛ обнаружено, что редкоземельные ионы после захвата электронов при облучении играют роль центров рекомбинации. Была оценена тепловая глубина и время жизни ловушек при комнатной температуре. Исследовались также дырочные ловушки, как  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

В работе [24] исследовались спектры ЭПР ионов  $Er^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ , замещающих ионы  $Y^{3+}$  в кристаллической решетке ортоалюмината иттрия  $YAlO_3$ . Спектры ЭПР этих редкоземельных ионов описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с эффективным спином  $S=1/2$ . На основании анализа угловых зависимостей спектров ЭПР определены главные значения g-тензоров. Показано, что ориентации локальных магнитных осей парамагнитных центров относительно кристаллографических направлений  $YAlO_3$  зависят от типа редкоземельного иона.

В спектрах ЭПР наблюдалась сверхтонкая структура от нечетных изотопов  $^{167}Er$ ,  $^{143}Nd$  и  $^{145}Nd$ , позволившая однозначно интерпретировать эти спектры. В работе также были определены константы сверхтонкого взаимодействия для нечетных изотопов эрбия и неодима.

Дефекты перестановки (также называемые антисайт или антиузельными дефектами, несвойственными замещениями) в кристаллах гранатов в последние годы стали предметом интенсивного исследования, в том числе методом ЭПР, при этом большинство работ посвящено лютеций-алюминиевому гранату,  $Lu_3Al_5O_{12}$

[25, 26]. Исследованию этих дефектов методами оптической спектроскопии посвящено больше работ, чем методом электронного парамагнитного резонанса. Имеются также теоретические работы, посвященные анализу антисайт дефектов в YAG, их электронной структуре и энергетическим характеристикам [27, 28], но при этом экспериментальные работы практически отсутствуют. Не выяснена концентрация центров  $\text{Ce}^{3+}$ , находящихся вблизи антисайт дефектов, относительно обычных парамагнитных центров церия в додекаэдрических положениях, без искажений ближайшего окружения. Величина этой концентрации колеблется от 1 до 6 %.

К настоящему времени проведены исследования ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах YAG:Ce [24]. Изучены дефекты в лютециевых гранатах, легированных церием  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) [29], обнаружены эффекты воздействия оптического возбуждения на сигналы ЭПР (фото-ЭПР). Выполнен ряд исследований ЭПР ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в гранатах [30, 31], но полученные разными группами параметры спинового гамильтониана  $\text{Gd}^{3+}$  в YAG значительно различаются не только по величине, но и по знаку. Недавно появилась работа с уточненными данными о параметрах спинового гамильтониана ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в YAG и LuAG [32]. Проведено изучение ЭПР в гадолиниевом гранате, причем использовался широкий диапазон температур и частот, проанализированы эффекты уширения линий ЭПР [32].

### **1.5 Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР)**

Операции с одиночными (изолированными) спинами требуют использования методики оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР), так как этот метод имеет очень высокую чувствительность, пространственное и спектральное разрешение. Метод ОДМР основан на зависимости оптических свойств от поляризации электронных спинов парамагнитных центров, участвующих в цикле оптической накачки или в спин-зависимых

безызлучательных процессах. Этот метод хорошо подходит для исследования люминесцентных центров в гранатах.

В ОДМР поглощение одного радиочастотного кванта вызывает изменение интенсивности или поляризации света на один оптический квант с энергией, на 4 порядка большей. Сигнал электронного парамагнитного резонанса регистрируется по оптическому каналу, что обеспечивает высокую чувствительности, характерную для оптических методов. Следует отметить возможность регистрировать сигналы селективно по длине волны и пространственное разрешение.

В работах [34,35] проведено изучение ОДМР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в гранатах по магнитному циркулярному дихроизму (МЦД) поглощения. Использование ОДМР позволило четко идентифицировать полосы поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  в YAG: 227, 270, 338 nm и 458,5 nm [35]. Недавно сообщалось о первом наблюдении сигнала ОДМР одиночного (изолированного) иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Детектирование проводилось по фотолюминесценции при мощной накачке в нульфононную линию  $\text{Ce}^{3+}$  [8].

Поляризация системы электронных спинов может изменяться напрямую, резонансным микроволновым возбуждением переходов между спиновыми подуровнями в случае ЭПР, а также из-за кросс-релаксации между различными парамагнитными центрами [37]. Оптически детектируемая кросс-релаксация наблюдалась для многих систем, как по МЦД [38, 39], так и по фотолюминесценции [40, 41]. Так как ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  парамагнитные, то спин-зависимые оптические свойства гранатов, легированных этими примесями могут изменяться благодаря их взаимодействию и кросс-релаксации.

## **1.6 Рекомбинационные процессы и ОДМР, регистрируемый по послесвечению**

После рентгеновского облучения ионного кристалла в течение многих часов может наблюдаться туннельное послесвечение (ТП). Низкоэнергетическое оптическое возбуждение в полосах поглощения радиационных дефектов приводит

к фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) более высокой энергии, причиной которой являются различные рекомбинационные процессы. Так как туннельное послесвечение и ФСЛ являются спин-зависимыми процессами, есть возможность оптического детектирования магнитного резонанса рекомбинирующих дефектов и автолокализованных экситонов, что было впервые показано в работе [42]. Следует подчеркнуть, что в отличие от обычного ЭПР, когда наблюдаются сигналы всех парамагнитных центров в образце, ОДМР по ТП или ФСЛ допускает выборочное детектирование только тех дефектов, которые участвуют в процессе рекомбинации.

Существует и другой метод регистрации ОДМР центров рекомбинации и пространственного распределения дефектов, наведенных ионизирующим рентгеновским облучением: детектирование магнитного резонанса по магнитному циркулярному дихроизму (МЦД). ОДМР по МЦД в поглощении является весьма чувствительным методом изучения ЭПР, позволяющим напрямую связать сигналы ЭПР и конкретную полосу поглощения парамагнитного центра. Интенсивность сигнала МЦД определяется спиновой поляризацией парамагнитного центра и может изменяться при ЭПР-переходах или из-за кросс-релаксации с соседними парамагнитными центрами. Наблюдать кросс-релаксационные резонансы по МЦД можно в том случае, когда спиновые температуры участвующих парамагнитных систем заметно отличаются.

Как показано в работах [43], F-центры, легко создаваемые в ионных кристаллах рентгеновским облучением, могут быть использованы для детектирования ЭПР соседних парамагнитных центров благодаря кросс-релаксации. Этот метод применялся для изучения смешанных щелочноземельных галоидов (типа BaFBr), легированных металлами редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{2+}$ ). Был разработан метод регистрации ЭПР по МЦД F-центров, который позволил зарегистрировать ЭПР ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в BaFBr по МЦД F-центров [44]. Показано, что распределение F-центров и ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в BaFBr имеет пространственную корреляцию.

При низких температурах, когда термоактивированные процессы заморожены, рекомбинация наведенных рентгеновским облучением центров происходит с малой скоростью. Эта рекомбинация – спин-зависимый процесс, поэтому в магнитном поле ее интенсивность падает. Затухание интенсивности послесвечения в сильных магнитных полях происходит из-за поляризации спинов электронных и дырочных центров с расщепленными магнитным полем спиновыми подуровнями при больцмановском распределении населенности подуровней.

Наблюдаемая зависимость интенсивности ТП от магнитного поля соответствует рекомбинации двух центров со спинами  $S = 1/2$ . Зависимость описывается уравнением:

$$I = I_0 (1 - P_e P_h) , \quad (1.3)$$

где  $I_0$  – интенсивность ТП в нулевом магнитном поле,  $P_e$  и  $P_h$  – поляризации спиновых подуровней электронных и дырочных центров в магнитном поле.

В настоящее время обычные рентгеновские пленки в медицине, физике и биологии частично заменяются неорганическими рентгеновскими фосфорами [45, 46, 47]. Технология фосфоров с длительным послесвечением стала основным методом цифровой радиографии. При рентгеновском облучении электронно-дырочные пары локализуются на ловушках и формируют скрытое изображение. Эта информация извлекается путем оптической стимуляции излучения. Фотостимулированная люминесценция (ФСЛ) регистрируется фотодетектором и обрабатывается цифровой системой сбора данных. Преимуществом такой системы является огромный динамический диапазон (шесть порядков), линейная зависимость от дозы облучения и многоразовое использование пластин.

В работе [45] исследовались процессы рекомбинации, ведущие к туннельному послесвечению и фотостимулированной люминесценции в системах на основе ионных кристаллов со связанными с примесью самоорганизованными наноструктурами, с помощью люминесценции, ЭПР и ОДМР. Было обнаружено, что в облученных рентгеновским излучением кристаллах CsBr: Eu и CsBr: Pb

энергия, выделяемая в спин-зависимой туннельной рекомбинации электронно-дырочных пар и автолокализованных экситонов в кристалле-матрице направленно переносится на связанные с примесью низкоразмерные структуры. Для идентификации рекомбинирующих электронных и дырочных центров, были исследованы спектры ЭПР и ОДМР по туннельному послесвечению и фотостимулированной люминесценции, включая полосы излучения низкоразмерных структур.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе 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.

### **2.1 Метод электронного парамагнитного резонанса и спектрометры ЭПР 3-см, 8-мм и 3-мм диапазонов**

Основные направления применения ЭПР спектроскопии:

- анализ и неразрушающая диагностика полупроводниковых материалов и наноструктур на их основе, включая приборные структуры для микро- и оптоэлектроники;
- исследование и контроль материалов, перспективных для применений в фотовольтаике, процессов разделения зарядов в системах для солнечной энергетики, включая гибридные органические-неорганические устройства, а также бионеорганические структуры на основе интегрирования в твердотельные ячейки для фотовольтаики протеинов, участвующих в биологическом фотосинтезе;
- исследование спиновых свойств/ манипуляция спинами в устройствах для спинтроники и квантовых информационных технологиях, включая устройства на основе единичного квантового объекта: единичной молекулы, единичного дефекта, единичной квантовой точки;
- исследование природы фотосинтеза, процессов разделения заряда в биологических системах;

- исследование процессов в биологических системах, в протеинах, металло-протеинах, содержащих переходные металлы и их кластеры, динамики и направленности переноса вещества через мембраны в протеинах, изучение возможности контролируемой модификации протеинов для генной инженерии; исследование свободных радикалов, играющих определяющую роль в биологических процессах;
- ранняя диагностики раковых заболеваний;
- разработка новых типов лекарств, определение состава лекарственных веществ, срока годности веществ, устойчивости препаратов к воздействию внешних факторов, наличия вредных компонент;
- диагностика последствий воздействия облучения на организм (рентген, радиация, в том числе методы антираковой терапии), использование ЭПР в дозиметрии и био-дозиметрии;
- высокоточное обнаружение веществ с малыми концентрациями, в том числе канцерогенных и ядовитых, взрывчатых, наркотических и т.д., определение их состава;
- анализ геологических пород в различных месторождениях (нефть, алмазы, металлические руды, минеральные удобрения и т.д.).

Энергетическое разрешение ЭПР-спектроскопии более чем на три порядка превышает разрешение оптической спектроскопии. Метод ЭПР применяется чрезвычайно широко - включая физику твердого тела, физику полупроводников, физику наноструктур, химию, биофизику, медицину.

Наиболее часто эксперименты по ЭПР проводятся в низкочастотных 3 см и 8 мм-диапазонах (9,5 ГГц и 35 ГГц, соответственно). Это обусловлено тем, что волноводные тракты приборов с такими частотами регистрации изготавливались на базе существующей радиолокационной техники. Однако, технический прогресс в области изготовления перестраиваемых СВЧ генераторов, криомагнитных систем и систем детектирования, а также разработка импульсных методов ЭПР привели к существенному прогрессу в области ЭПР-спектроскопии.

Высокочастотная ЭПР спектроскопия открывает новые горизонты в исследованиях конденсированных материалов и живых систем.

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.

Поскольку чувствительность спектрометра ЭПР зависит от частоты как  $1/(\omega^{3/2}) - 1/(\omega^{9/2})$ , (сильная зависимость от частоты  $1/(\omega^{9/2})$  выполняется только для малых образцов), то если на частоте 9,4 ГГц минимальное число регистрируемых спинов составляет  $N_{\text{мин}} \sim 10^{11}$  спинов/Гц, то для 94 ГГц (3 мм диапазон)  $N_{\text{мин}} \sim 10^9$  спинов/Гц. Для малых же объектов с размерами порядка единиц-десятков микрон различие в чувствительности между 3 см и 3 мм диапазонами составляет более четырех порядков. Таким образом, одним из направлений решения проблемы чувствительности ЭПР является повышение рабочей частоты ЭПР спектрометра.

Наряду с высокой чувствительностью, отличительными особенностями ЭПР на высокой частоте по сравнению с традиционным на низкой являются:

- высокое спектральное разрешение спектров ЭПР благодаря большим магнитным полям (Рисунок 2.1);
- высокое разрешение анизотропных свойств исследуемых систем, что принципиально для порошковых объектов, неупорядоченных систем, включая биологические системы;
- возможность исследования систем с большими расщеплениями тонкой структуры;
- достижение высоких больцмановских факторов (распределение Больцмана,  $n_{\text{верх}}/n_{\text{нижн}} = \exp(-\Delta E/kT)$ ,  $\Delta E = h\nu$ ), играющих определяющую роль во многих физических спин-зависимых процессах, например, динамической поляризации ядер, магнитном тушении рекомбинационных процессов вследствие спиновой поляризации рекомбинирующих партнеров, при магнитном циркулярном дихроизме в поглощении и излучении и т.д.

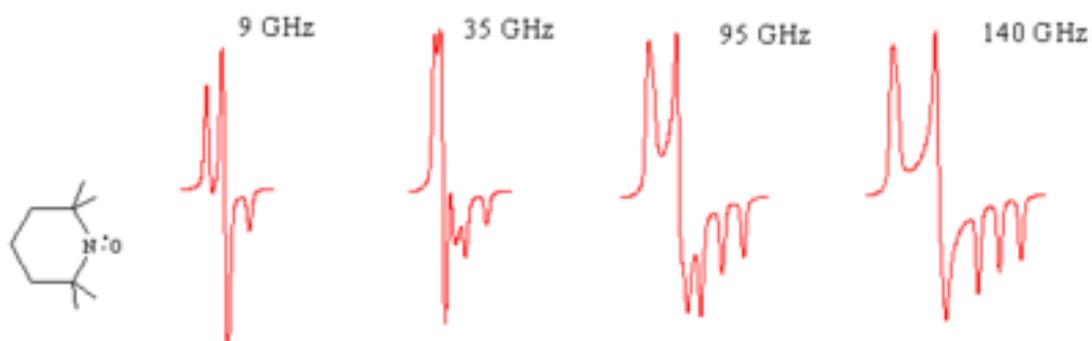


Рисунок 2.1 –Иллюстрация увеличения разрешения спектра ЭПР нитроксильного радикала при увеличении рабочей частоты ЭПР-спектрометра

Кроме того, в последнее время стали широко применяться двойные резонансы, например, двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР) а также импульсные методы. Одним из преимуществ импульсных методик перед стационарным ЭПР является возможность разделения перекрывающихся линий, принадлежащих различным парамагнитным центрам. Данный метод основан на разнице во времени релаксации  $T_1$ , или  $T_2$  различных парамагнитных центров. Изменяя паузу между импульсами детектирующей последовательности, можно подавить сигнал от медленно релаксирующих центров, если разница во временах релаксации достаточно велика. В сочетании с увеличенным спектральным разрешением, это делает высокочастотный импульсный ЭПР мощным инструментом, помогающим в интерпретации наблюдаемых спектров.

Типичный ЭПР спектрометр содержит следующие основные узлы: электромагнит с блоками питания, блок развертки и стабилизации магнитного поля; микроволновый блок, состоящий из генератора, вентиля, аттенюатора, двойного T-моста, согласованной нагрузкой и детектора (приемника); резонатора с элементами связи и настройки; системы модуляции магнитного поля, состоящей из модуляционных катушек, низкочастотного генератора и усилителя мощности; усилителя и синхронного детектора; системы регистрации, включающей контроллер, цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП), аналогово-цифровой преобразователь (АЦП), компьютер. Для импульсных спектрометров добавляются: формирователь импульсной последовательности,

быстродействующие ключи в СВЧ-тракте и блок регистрации сигнала эха, а для высокочастотных спектрометров используется криомагнитная система со сверхпроводящим магнитом.

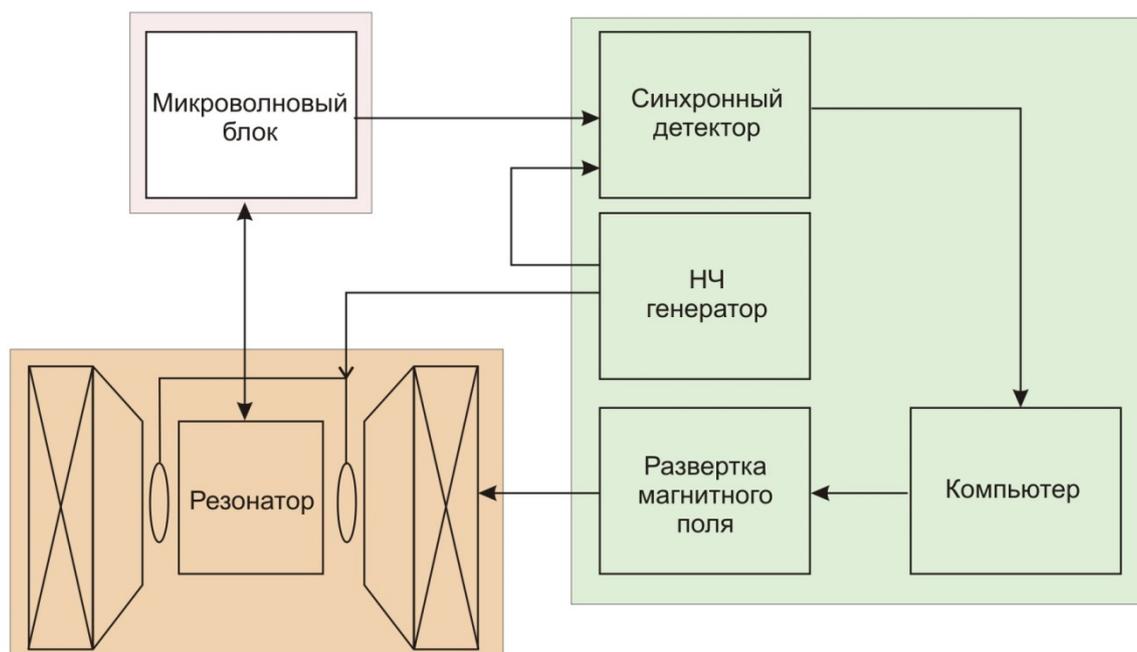


Рисунок 2.2 – Блок-схема ЭПР спектрометра

Как правило, в ЭПР спектрометрах сканируют магнитное поле при фиксированной частоте СВЧ генератора. Магнитное поле спектрометра должно быть стабильным и однородным в объеме образца. В традиционных ЭПР спектрометрах применяются электромагниты с железным ярмом. Стабильность поля обеспечивается применением датчика Холла и обратной связи. Система сканирования, связанная с источником питания, позволяет линейно изменять магнитное поле во времени. Максимальное значение и однородность магнитного поля во многом зависят от конструкции полюсных наконечников и зазора между ними. Для высокочастотных спектрометров, где требуются магнитное поле выше 2-3 Тл, используют сверхпроводящие магниты, охлаждаемые обычно жидким гелием.

## 2.2 Импульсный ЭПР

### 2.2.1 Спад свободной индукции

Большой потенциал ЭПР спектроскопии не может быть полностью реализован только с использованием регистрации ЭПР в непрерывном режиме. Непрерывный ЭПР и импульсный магнитный резонанс являются взаимодополняющими, а применение обоих дает более общую картину исследуемых спиновых явлений.

Вектор равновесной намагниченности образца, направлен вдоль направления постоянного магнитного поля  $H_0$  (ось  $z$ ). При включении СВЧ генератора вектор намагниченности начинает поворачиваться вокруг магнитной компоненты  $H_1$  электромагнитной волны с частотой  $\omega = g\mu_B/\hbar$ . Если после поворота вектора намагниченности генератор СВЧ выключить, его воздействие прекратится, и вектор намагниченности снова начнет прецессировать вокруг направления постоянного магнитного поля  $H_0$ . Таким образом, изменяя длительность воздействия СВЧ поля или длительность импульса можно повернуть вектор намагниченности на нужный угол.

Вектор намагниченности после поворота можно разложить на две компоненты: продольную компоненту вдоль оси  $z$  и поперечную компоненту в плоскости  $x$ - $y$ , которая прецессирует вокруг оси  $z$ . В состоянии равновесия вектор намагниченности, направлен вдоль оси  $z$ , следовательно, существует только продольная компонента, а поперечная равна 0. Для получения максимальной поперечной намагниченности необходимо повернуть вектор намагниченности на  $\pi/2$ . Для этого необходим СВЧ импульс длительностью  $\omega_1 t_p = \pi/2$ . Длительность  $\pi/2$  импульса оказывается обратно пропорциональна значению  $H_1$ , которое в свою очередь зависит от подаваемой на образец СВЧ мощности и добротности нагруженного резонатора. Таким образом, чем больше СВЧ мощность, тем короче необходим импульс. Для современных спектрометров длительность  $\pi/2$  импульса находится в пределах от 10 до 100 нс.

После воздействия  $\pi/2$  импульса вектор намагниченности совершает прецессию с частотой  $\omega_0 = (g\mu_B/\hbar)H_0$  и в СВЧ резонаторе возникают колебания на той же частоте. Обычно амплитуда и фаза колебания получаются с помощью квадратурного детектирования на частоте опорного генератора СВЧ. Этот сигнал называется сигналом свободной индукции (ССИ). При резонансе частота опорного генератора совпадает с частотой прецессии Лармора, поэтому должен наблюдаться сигнал постоянного уровня. В случае же, если частоты опорного генератора и прецессии Лармора не совпадают, то видна модуляция на разностной частоте, что позволяет точно настроиться на резонанс.

После действия  $\pi/2$  импульса система находится в возбужденном состоянии, поэтому возникают процессы релаксации, которые стремятся вернуть систему в положение равновесия. Можно выделить два основных процесса релаксации – релаксация поперечной намагниченности (она же спин-спиновая релаксация) и релаксация продольной намагниченности (или спин-решеточная релаксация).

Процессы релаксации поперечной намагниченности приводят к распаду прецессирующего вектора намагниченности в плоскости  $x$ - $y$ , при этом энергия магнитной подсистемы не изменяется. Различают два основных типа такой релаксации:

- разброс частот ларморовской прецессии вызванный неоднородностью магнитного поля или неоднородностью параметров образца;
- разброс частот ларморовской прецессии вызванный взаимодействием магнитных моментов между собой.

Первый тип воздействия на поперечную намагниченность не изменяется во время воздействия импульсной последовательности и может быть обращен во времени, за счет чего можно наблюдать электронное спиновое эхо. Второй же тип носит случайную природу и не может быть обращен во времени. Для второго введено обозначение характеристического времени процесса (время за которое вектор поперечной намагниченности уменьшится в  $e$  раз) как  $T_2$ .

Процессы релаксации продольной намагниченности приводят к возвращению вектора намагниченности в равновесное состояние, при этом вся

избыточная энергия магнитной подсистемы передается в тепловую энергию. Характеристическое время такого процесса обозначается как  $T_1$ .

Релаксационные процессы приводят к быстрому уменьшению сигнала свободной индукции после  $\pi/2$  импульса, поэтому этот сигнал также называют спадом свободной индукции (аббревиатура такая же ССИ) (Рисунок 2.3). В англоязычной литературе этот процесс носит аббревиатуру FID (free induction decay).

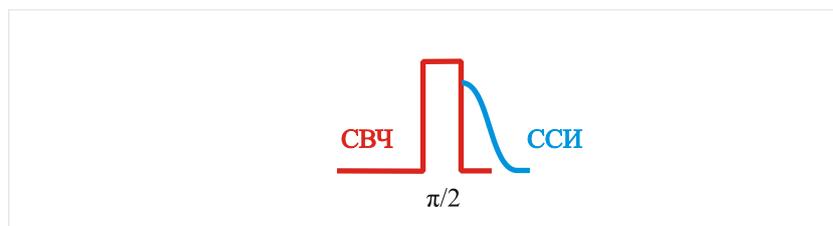


Рисунок 2.3 – Схема формирования сигнала свободной индукции при соблюдении условий резонанса

### 2.2.2 Двухимпульсное спиновое эхо

Для наблюдения сигнала электронного спинового эха необходимы импульсные последовательности, состоящие минимум из двух импульсов. Двухимпульсная последовательность из  $\pi/2$  и  $\pi$ - импульсов называется последовательностью Хана.

После первого импульса можно зарегистрировать сигнал спада свободной индукции (ССИ). Со временем поперечная намагниченность спинового пакета начинает распадаться в плоскости  $x$ - $y$ , и через некоторое время намагниченность равномерно распределена в плоскости  $x$ - $y$ , что соответствует исчезновению сигнала свободной индукции.

Если через время  $\tau$  после первого импульса приложить  $\pi$ - импульс, изменится знак угловой скорости компонент магнитного момента спинового пакета. Будет происходить такой же процесс, как в случае распада ССИ, но обращенный во времени. Поэтому к моменту  $\tau$  после начала второго  $\pi$  - импульса компоненты намагниченности спинового пакета вновь соберутся, образуя

макроскопическую намагниченность. Этот сигнал называется двухимпульсным (или первичным) электронным спиновым эхо (ЭСЭ) (Рисунок 2.4).

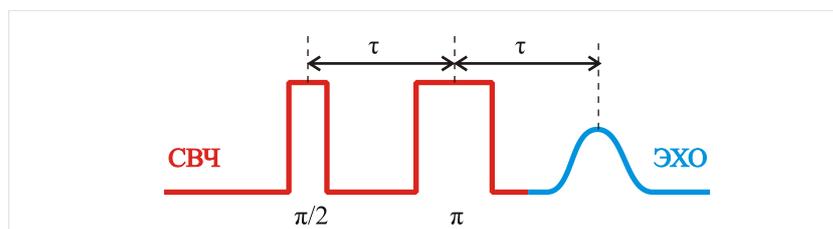


Рисунок 2.4 – Схема формирования сигнала первичного или двух импульсного эха

Скорость спада ССИ определяется шириной распределения частот спиновых пакетов спектра ЭПР. Амплитуда сигнала ЭСЭ монотонно уменьшается с ростом интервала  $\tau$  между формирующими эхо СВЧ-импульсами. Спад сигнала ЭСЭ обусловлен процессами магнитной релаксации. Сигнал спинового эха можно наблюдать только в том случае, если длительность возбуждающего импульса много меньше, чем характерное время затухания сигнала ЭСЭ. В современных спектрометрах СВЧ-импульсы имеют длительность  $\sim 10$  нс. Поэтому метод ЭСЭ в настоящее время дает возможность исследовать сигналы эха спиновых систем, обладающих временами релаксации не менее 100 нс.

### 2.2.3 Двойной электронно-ядерный резонанс

Характерная ширина линии ЭПР в монокристаллах порядка 0,1 – 1 мТл. Величина СТВ определяется из спектра ЭПР как расщепление между линиями сверхтонкой структуры. Точность определения постоянной СТВ исследуемого парамагнитного центра, ограничивается шириной линий ЭПР.

В случае, когда величина СТВ значительно меньше ширины линии, сверхтонкая структура спектра ЭПР не разрешается. Это делает невозможной идентификацию ядер дефектов.

Величины ядерного зеемановского и квадрупольного взаимодействий могут быть определены методом ЭПР только из положений «запрещенных» переходов.

Точность определения этих величин из спектра ЭПР существенно ниже, чем для постоянной СТВ. Интенсивность запрещенных переходов  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$  обратно пропорциональна квадрату величины магнитного поля, что может сделать их наблюдение в высокочастотном ЭПР невозможным.

Метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР), предложенный Феером в 1956 году [49] позволяет напрямую наблюдать переходы, связанные с изменением проекции ядерного спина. Метод позволяет с высокой точностью определить константу СТВ, идентифицировать ядра по величине зеемановского взаимодействия, исследовать градиент электрического поля на ядре, измерять распределение плотности электронной волновой функции на магнитных ядрах лигандов, получить подробную информацию о ближайшем окружении исследуемого парамагнитного центра [50].

ДЭЯР возникает при облучении системы взаимодействующих электронов и ядер резонансными СВЧ и радиочастотными переменными полями одновременно. Спектр ДЭЯР строится как зависимость интенсивности сигнала ЭПР от частоты прикладываемого переменного РЧ поля.

Существуют две стандартные импульсные последовательности, применяемые для ДЭЯР. Первая была предложена Мимсом в 1965 г., вторая – Дэвисом в 1974 г. За десятилетия развития методов появилось множество новых вариантов, однако все они являются производными последовательностей Мимса и Дэвиса.

Известным недостатком метода Мимса является наличие в спектре ДЭЯР «слепых пятен» – точек спектра, интенсивность сигнала ДЭЯР в которых падает до нуля. Данные области располагаются симметрично по обе стороны от ларморовской частоты ядра на расстояниях  $n/2\tau$ , где  $\tau$  – времени задержки между первым и вторым СВЧ импульсами, и  $n$  – целое число. Данную особенность важно учитывать при наличии в спектре ДЭЯР широких линий либо множества линий с различными положениями относительно ларморовской частоты ядра [51]. Данную трудность можно обойти, проводя измерения при нескольких значениях  $\tau$ , смещая положение «слепых пятен». Метод Дэвиса лишен данного недостатка

[52], однако имеет меньшую интенсивность сигнала ДЭЯР при малых величинах СТВ.

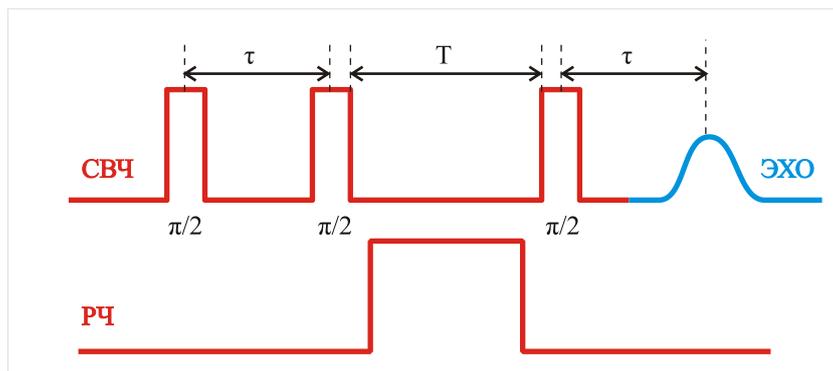


Рисунок 2.5 – Импульсная последовательность Мимса для детектирования спектров ДЭЯР. Сигнал ДЭЯР регистрируется по изменению интенсивности стимулированного электронного эха при сканировании частоты РЧ  $\pi$ -импульса

Поскольку ширина линий ДЭЯР составляет обычно от 10 до 50 кГц, точность определения ядерного  $g$ -фактора, постоянной квадрупольного взаимодействия и постоянной СТВ существенно возрастает по сравнению с методом ЭПР.

### 2.3 Метод оптически детектируемого резонанса и установка ОДМР 8 мм диапазона

Оптические методы обладают намного большей чувствительностью и пространственной селективностью по сравнению с ЭПР, но их разрешение и возможность получить структурную информацию о дефекте на микроскопическом уровне не могут сравниться с методами радиоспектроскопии. Достоинства ЭПР и оптики удалось совместить в методе двойного микроволново-оптического резонанса - оптически детектируемом магнитном резонансе (ОДМР). Метод ОДМР зарекомендовал себя как эффективный инструмент для исследований конденсированных сред, позволяющий получить детальную информацию об электронной структуре дефектов.

Исследования в области оптического детектирования магнитных резонансов были начаты в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в 1977 году открытием эффекта влияния циклотронного резонанса свободных носителей на люминесценцию полупроводников.

Метод ОДМР основан на явлении резонансного воздействия СВЧ поля на оптические характеристики системы: интенсивность или поляризацию люминесценции, оптическое поглощение или рассеяние, магнитный циркулярный дихроизм и т.д. Такое воздействие может быть обусловлено как индивидуальными свойствами дефекта, так и спин-зависимыми кооперативными явлениями, связанными с взаимодействием дефектов. Особое значение для исследования возбужденных состояний дефектов и изучения процессов спин-зависимой рекомбинации имеет ОДМР по люминесценции.

Метод ОДМР сочетает информативность ЭПР и чувствительность оптики [53]. В случае, когда поглощение или излучение света зависит от спинового состояния, изменение населенности спинового подуровня, вызванное поглощением одного СВЧ-кванта, приводит к изменению поглощения или излучения света на один оптический фотон, энергия которого примерно в  $10^4$  раз больше. В методе ОДМР сохраняются высокое разрешение и информативность ЭПР, при этом чувствительность сопоставима с чувствительностью оптических методов. Каналы микроволнового резонанса и оптической регистрации оказываются развязанными, и кроме присущей оптике пространственной селективности метода появляется возможность разрешения перекрывающихся спектров путем выбора соответствующей длины волны регистрации. Кроме того, зависимость амплитуды сигнала ОДМР от длины волны света позволяет выделить в оптических спектрах линии и полосы, связанные с определенным парамагнитным центром.

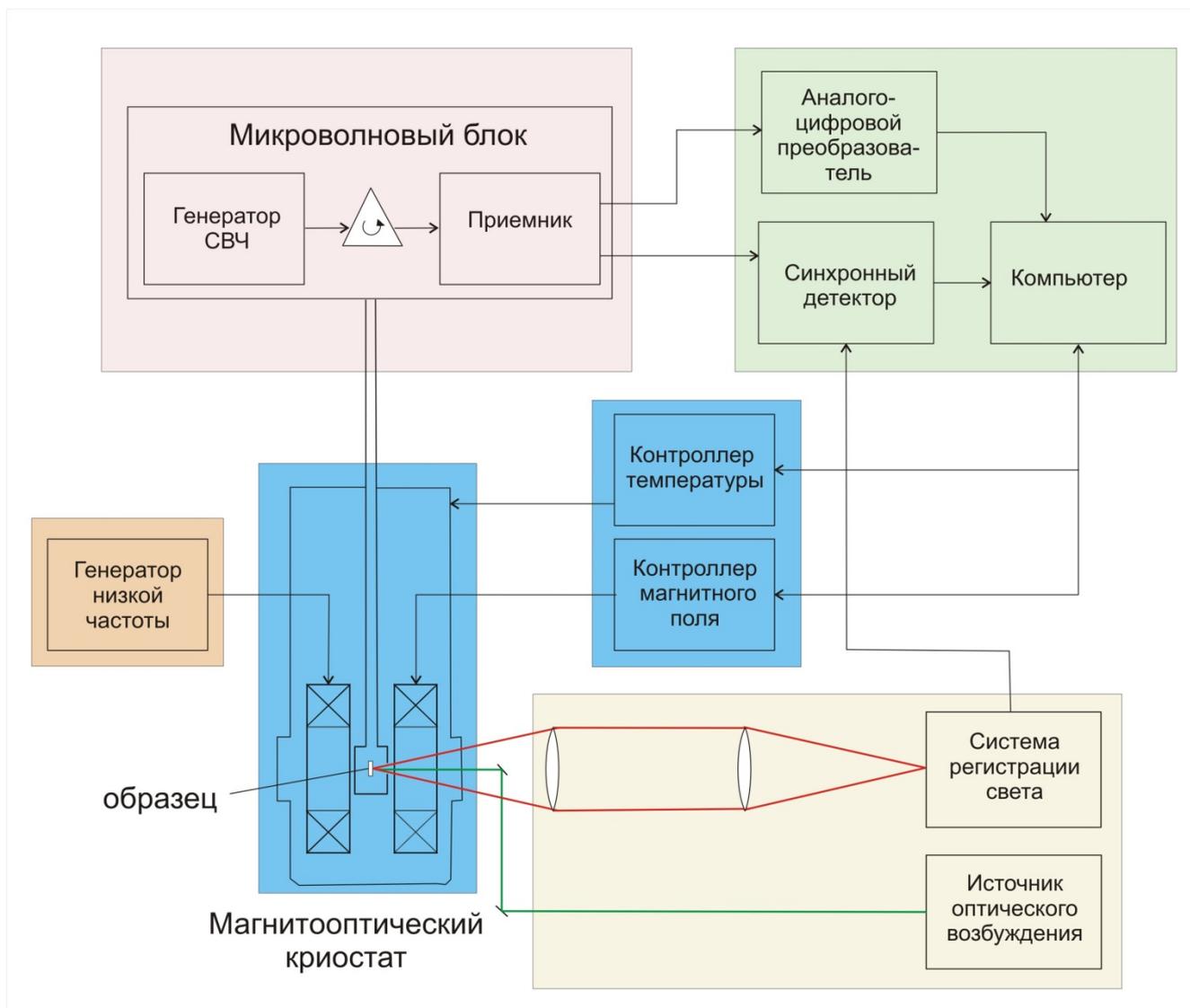


Рисунок 2.6 – Блок-схема ОДМР – спектрометра

Упрощенная блок-схема ОДМР-спектрометра показана на Рисунке 2.6. Спектрометр состоит из следующих основных частей: криомагнитной системы, микроволнового блока и оптической системы. Для охлаждения образца и сверхпроводящего магнита конфигурации Гельмгольца с полем до 4,5 Тл применялся 10-литровый цельнометаллический криостат с широким горлом иммерсионного типа и кварцевыми окнами. Время удержания жидкого гелия в криостате составляет порядка 7 часов.

Спектры фотолюминесценции измерялись в диапазоне температур 1,8 – 300 К с использованием дейтериевой лампы мощностью 400 Вт и полупроводникового лазера 785 нм в качестве источника оптического

возбуждения. Для регистрации фотолюминесценции использовались решеточный монохроматор и фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

В настоящей работе был применен новый вариант методики ОДМР, который может быть назван магнитным циркулярным дихроизмом в возбуждении люминесценции. Люминесценция ионов церия возбуждалась циркулярно-поляризованным светом лазера (405 или 450 нм) в полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  с одного из двух расщепленных магнитным полем спиновых подуровней основного состояния, и сигналы ОДМР регистрировались по изменению интенсивности люминесценции этих ионов.

Температура в криостате во время проведения измерений понижается путем откачки испаряющегося гелия и достигает 1,6 К. При снижении температуры ниже  $\lambda$ -точки (около 2,17 К), в жидком гелии прекращается образование пузырей, что сильно снижает шумы оптической регистрации и улучшает условия работы волноводной системы. Температура в криостате измеряется по давлению остаточных паров гелия, а также с помощью полупроводникового термометра сопротивления.

Спектры ОДМР регистрировались в Q - диапазоне (35 ГГц) мощностью СВЧ генератора. Источником микроволновых колебаний служит магнетронный генератор, а для настройки волноводной системы и резонатора используется вспомогательный клистрон. Сигналы клистрона и магнетрона поступают на регулируемый щелевой мост, с помощью которого производится смешение сигналов. Далее через аттенюатор, модулятор СВЧ-мощности и волноводный циркулятор микроволновое излучение поступает в объемный резонатор с отверстиями для оптического возбуждения и регистрации фотолюминесценции. Поскольку при помещении в резонатор образца рабочая частота резонатора может сильно измениться, резонатор необходимо подстраивать. Для этого служит подстроечный поршень, управление которым выведено наружу через крышку криостата. К свободному плечу волноводного циркулятора подключен детектор СВЧ. Это позволяет настраивать волноводную систему по отраженному от резонатора сигналу, а также позволяет регистрировать сигнал ЭПР.

Оптическая часть содержит систему оптического возбуждения (аргоновый, гелий-кадмиевый или полупроводниковые лазеры, ртутная или дуговая дейтериевая лампа – источник возбуждения выбирается в зависимости от исследуемого объекта) и систему детектирования, состоящую из монохроматора или светофильтра, ФЭУ или фотодиода, синхронного детектора, усилителя и аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Люминесценция образца собирается светосильным кварцевым конденсором, фильтруется монохроматором и регистрируется фотоприемником. Сигнал с фотоприемника поступает на вход синхронного детектора, работающего с опорными частотами до 100 кГц. В качестве опорного напряжения может применяться либо модулирующий сигнал низкочастотного генератора, либо сигнал с оптопары, если используется оптический модулятор. Выходной сигнал синхронного детектора оцифровывается аналого-цифровым преобразователем и передается на компьютер.

## 2.4 Методика изготовления образцов

Гранаты кристаллизуются в кубическую решетку и описываются формулой  $C_3A_2D_3O_{12}$ , которую можно записать в следующей форме:  $C_3(A,D)_5O_{12}$ , где обозначены три различных катионных позиции. С – додэкаэдрический узел, А и D – октаэдрический и тетраэдрический узлы. Узлы С замещаются ионами Y или Lu (диамагнитные ионы), узлы А и В часто занимают ионы Al или Ga.

Керамики  $(Y_{3-y-a}Gd_y)(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}:Ce$  (А мол. %),  $y = 0 \div 3$ ;  $x = 0 \div 4$ ; были синтезированы в Исследовательском отделе фирмы Philips, Эйндховен, Голландия. Концентрация активатора (А) составляла 0,2 мол. %,. Керамики были получены путем смешивания исходных оксидов (Рисунок 2.7)  $Gd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $CeO_2$  и  $Al_2O_3$ , чистоты не менее 99,99(3N) %, с диспергирующей примесью и дистиллированной водой. Смесь порошков оксидов в течение 100 часов перемешивалась в шаровой мельнице с использованием 2 мм шаров  $Al_2O_3$  в качестве мелющих тел.

После измельчения в смесь добавлялись связующие органические примеси и суспензия, затем она обезвоживалась в сушильной камере. Высушенная смесь просеивалась с использованием металлического сита с ячейкой  $< 500$  мкм и затем прессовалась сухим методом в одноосном ручном прессе в пресс-формах требуемого размера. На рисунке 2.1 приведены фотографии керамик размером 22 x 4 x 4 мм. Большинство образцов прессовалось в форме дисков, финальный размер керамик составлял 14 мм в диаметре и 1мм толщиной. После прессования полученные формы подвергались термообработке для выжигания связующих органических материалов.

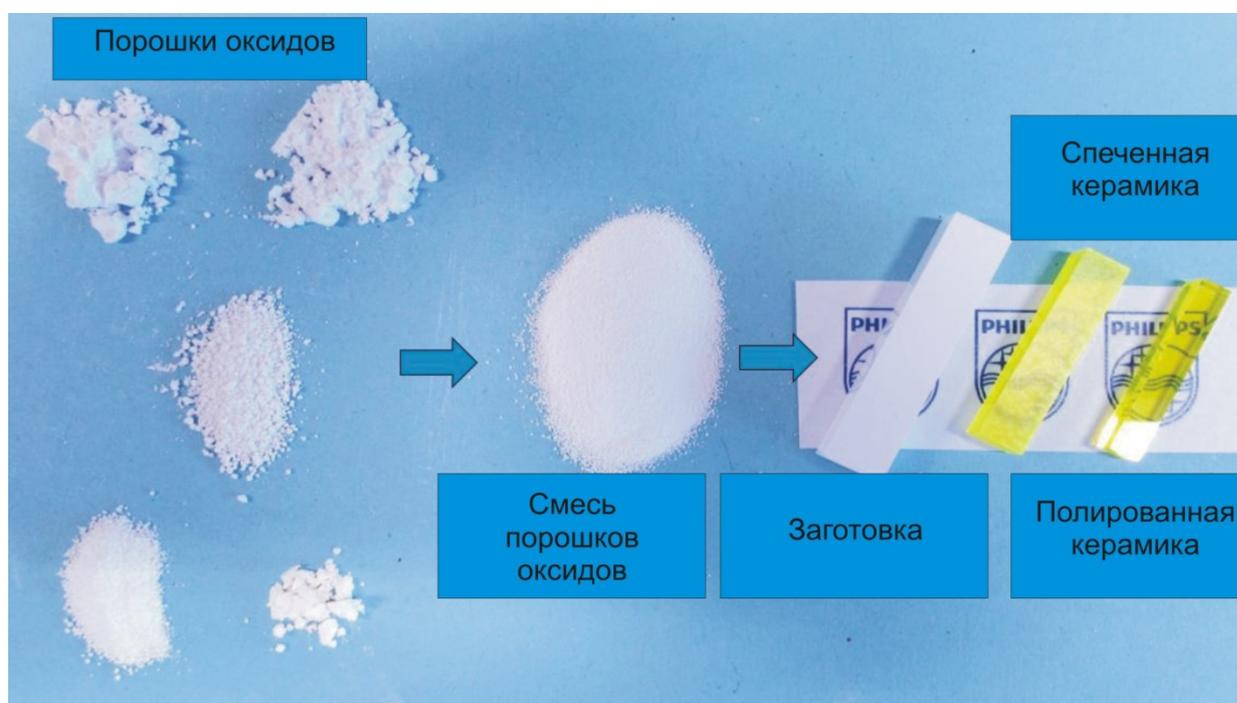


Рисунок 2.7 – Схема синтеза оптических керамик: смесь исходных оксидов перемешивалась в течение 100 часов, затем прессовалась в форму требуемых размеров, спекалась при  $1700^{\circ}\text{C}$  и полировалась

Затем отожженные спрессованные формы подвергались спеканию в течение 8 часов в вакуумной печи AstroIndustriesInc., в вакууме (от  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  мбар) или в атмосфере кислорода при температуре от 1600 до  $1750^{\circ}\text{C}$ . Температура синтеза подбиралась в зависимости от композиции для получения единой фазы граната.

После вакуумного спекания образцы подвергались термообработке в различных атмосферах в корундовой трубчатой печи. После синтеза и

термообработки, керамики шлифовались и полировались (зернистость абразивного материала до 3 мкм).

Микроструктура синтезированной керамики, исследованная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) приведена на Рисунке 2.8. Средний размер зерна составлял 5-8 мкм, на микрографии также не наблюдается пор в структуре, что говорит о высокой плотности упаковки керамики.

Для синтезированных керамик и порошков гранатов был проведен анализ структурных и оптических свойств. В качестве примера, на Рисунке 2.9 приведена рентгеновская дифрактограмма мультикомпонентной  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  керамики, вместе с положениями Брэгговских пиков отражения (карта JCPDS №73–1370).

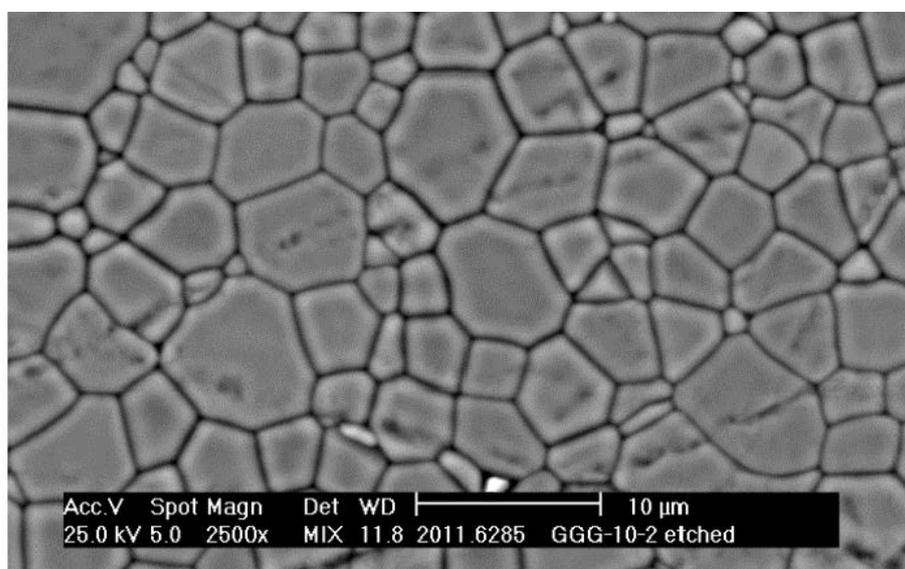


Рисунок 2.8 – Фотография микроструктуры керамики  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce_{0,006}$ , синтезированной в вакууме

Постоянная решетки (a)  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  керамики составляла  $a = 12,265 \text{ \AA}$ . Замещение ионов  $Al^{3+}$  ионами  $Ga^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  приводило к смещению пиков дифракционной картины в сторону меньших углов, а замещение ионов  $Y^{3+}$  ионами  $Gd^{3+}$  - в сторону больших  $2\theta$ -углов отражения. При анализе рентгенограмм присутствие вторичных посторонних фаз выявлено не было.

Прямое пропускание синтезированных большинства керамик составляло 70-83 % в диапазоне длин волн излучения  $Ce^{3+}$  ( $> 500 \text{ нм}$ ) при толщине 1 мм

(рисунок 2.4). Высокое значение прямого пропускания связано с кубической структурой граната, высокой чистотой фазы и плотности упаковки образцов керамик. При нарушении оптимальной стехиометрической формулы гранатов регистрировалось значительное уменьшение прозрачности образцов.

В спектрах пропускания регистрировались полосы поглощения иона  $\text{Ce}^{3+}$  при 450 нм ( $4f-5d_1$ ), 350 нм ( $4f-5d_2$ ) и  $<250$  нм ( $4f-5d_{3-5}$ ). Изменение композиции  $(\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  керамик приводило к изменению цвета керамик в диапазоне от зелено-желтого до желто-оранжевого

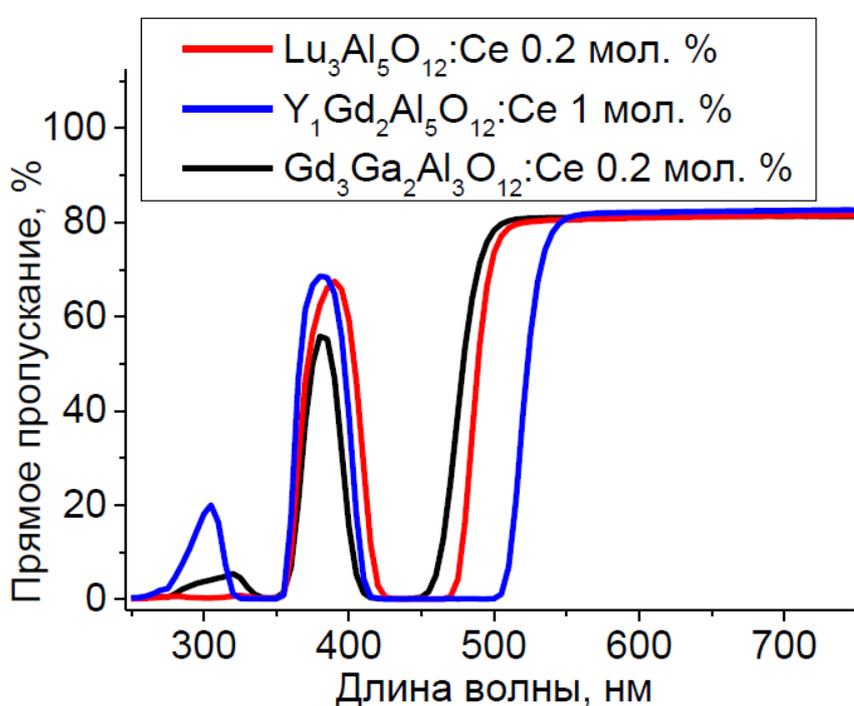


Рисунок 2.9 – Спектры прямого пропускания некоторых образцов керамик

Изменение цвета керамик связано с изменением расщепления  $5d$  уровней ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллическом поле лигандов его окружения. Высокое качество керамик (плотность упаковки, прозрачность, единая фаза) позволяет рассматривать данные материалы в качестве матриц сцинтилляционных материалов для медицинской томографии.

## 2.5 Образцы и методика эксперимента

Изучались следующие кристаллы, легированные церием:  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Gd$  (0,1% Gd),  $Lu_{2.875}Gd_{0.125}Al_5O_{12}:Ce$ ,  $Lu_{2.75}Gd_{0.25}Al_5O_{12}:Ce$ , и  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ . Кристаллы выращены в молибденовых контейнерах из расплава вертикальной кристаллизацией [62, 39] в атмосфере Ar/H<sub>2</sub>, затравка ориентирована по оси [001]. Содержание церия составляло примерно 0,1% (ат.) относительно иттрия. Имеется в виду доля атомов решетки, которые могут быть замещены атомами примеси. Для YAG:Ce это будет доля ионов иттрия (Y<sup>3+</sup>), которые замещены ионами Ce<sup>3+</sup>. Образцы были вырезаны из монокристаллов без ростовых граней и видимых центров рассеяния в форме прямоугольных параллелепипедов. Керамики гранатов  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ ,  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$ ,  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$ ,  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  были выращены путем спекания смеси исходных оксидов в воздушной атмосфере. Легированы или 0,2 mol.% Ce или 0,1 mol.% Mn.

Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) производилось с помощью УФ излучения дейтериевой лампы 400 Вт с набором фильтров 250-400 нм или с помощью полупроводникового лазера.

Спектры ФЛ измерялись при температурах 1,8 - 300 К с помощью решеточного монохроматора и ФЭУ, спектры скорректированы с учетом спектральной чувствительности системы детектирования.

Послесвечение и фотостимулированная люминесценция (ФСЛ) измерялись при температуре от 1,8 до 4,2 К в магнитных полях до 4 Тл с использованием дифракционного монохроматора и фотоумножителя. Для фотостимуляции использовался полупроводниковый ИК лазер 785 нм.

Измерения оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) выполнялись на спектрометре ОДМР с рабочей частотой 35,1 ГГц. Максимальная микроволновая мощность составляла примерно 600 мВт. Спектры ОДМР детектировались при 1,5–2 К по интенсивности люминесценции, возбуждаемой циркулярно поляризованным лазерным излучением 405 нм с пластиной  $\lambda/4$  или

УФ излучением дейтериевой лампы. Оптическое возбуждение осуществлялось параллельно магнитному полю. Образец помещался в цилиндрический резонатор, мода  $H_{011}$  и окном для оптического возбуждения и излучения. В некоторых ОДМР-экспериментах применялся квазиоптический микроволновый тракт [64], допускающий работу в V- (72 ГГц) и W-диапазоне (94 ГГц). Изучаемые в настоящей работе парамагнитные центры имеют большие времена спин-решеточной релаксации, поэтому модуляция СВЧ-поля не применялась.

В настоящей работе использовались: серийный спектрометр ЭПР JEOL JES-PE-3, 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).

Для проведения исследований при низких температурах применялся газопоточный гелиевый криостат, позволяющий проводить эксперименты в интервале температур от 3,5 до 300 К при использовании в качестве хладагента жидкого гелия и 70-300 К при использовании жидкого азота. Использование температурного контроллера позволяет стабилизировать температуру с точностью до 0,1 К. При исследовании ориентационных зависимостей спектров производится вращение кристаллов при помощи гониометра с точностью до 0,1 градуса.

Максимальные размеры образца для X-диапазона 4x4x10 мм, а для W-диапазона 0,5x0,5x3 мм.

Спектры ЭПР, детектированные по электронному спиновому эху (ЭСЭ) в W-диапазоне (94 ГГц) и ДЭЯР измерялись с применением последовательности импульсов Хана  $\pi/2\_ \tau\_ \pi$ , где  $\pi/2 = 16$  нс и  $\tau = 180$  нс. Измерения ДЭЯР проводились с помощью последовательности Мимса  $\pi/2-\tau-\pi/2-T-\pi/2-\tau$  – ЭСЭ,  $\tau = 228$  нс,  $T = 19,8$  мкс при радиочастотном импульсе  $T_{RF} = 18$  мкс. Для измерения времени  $T_2$  амплитуда сигнала ЭСЭ измерялась с последовательностью Хана  $\pi/2\_ \tau\_ \pi$ , в которой время  $\tau$  изменялось от 180 нс до 2,2 мс,  $\pi/2 = 16$  нс.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ОДМР ГРАНАТОВ С ДИАМАГНИТНОЙ ОСНОВОЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСНЫЕ ИОНЫ ЦЕРИЯ И ГАДОЛИНИЯ

Люминесцирующие гранаты (монокристаллы и керамики) находят широкое практическое применение. Они рассматриваются в качестве весьма перспективных сцинтилляторов и применяются в физике высоких энергий [2] и в современных медицинских методах диагностики, таких как позитронная эмиссионная томография и компьютерная рентгеновская томография [3, 54]. Обзор результатов исследования структурных и примесных дефектов, соответствующих энергетических уровней создаваемых ими ловушек и их роли в механизме сцинтилляции проведен в работе [25]. Недавние публикации о применении гранатов, легированных редкоземельными ионами для квантовых вычислений открывают новые возможности применения этих материалов [8, 9]. Продемонстрированы когерентные свойства кубитов на основе редкоземельных ионов в иттрий-алюминиевом гранате (YAG)  $Y_3Al_5O_{12}$  и показано, что гранаты, легированные редкоземельными примесями являются отличной основой для квантового хранения оптической информации. [7, 73, 56]. При этом гранаты имеют прекрасные волноводные свойства, что позволяет создать фотонную сеть на одном кристалле. Сверхтонкие взаимодействия с ядерными спинами алюминия открывают возможность использования электронных спинов церия в качестве интерфейса между оптическим излучением и долгоживущей памятью на системе ядерных спинов.

Высокая плотность гранатов, легированных церием, определяет высокую эффективность преобразования излучения, что перспективно для применений в качестве сцинтилляторов в ядерной физике и при создании позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ), так как эти материалы являются эффективными преобразователями Гамма излучения в люминесценцию. Важную роль играет дополнительная примесь ионов  $Gd^{3+}$ , позволяющая улучшить сцинтилляционные характеристики материала.

Внутрицентровые переходы  $5d-4f$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в гранатах являются источником широкополосного (500-650 нм) излучения с квантовым выходом порядка единицы. В настоящей работе методом ОДМР исследовались кристаллы гранатов, легированных церием и гадолинием. Были изучены три типа гранатов, содержащих гадолиний: (1) кристаллы YAG с низким (0,1 ат. %) содержанием гадолиния, (2) кристаллы LuAG содержащие Gd в концентрации 4 ат. % и 8 ат. %); (3) гадолиниевые гранаты, 100% Gd. Гадолиниевые гранаты, в силу своей специфики будут описаны отдельно, в 4-й главе.

### 3.1 Ионы $\text{Ce}^{3+}$ в YAG:Ce: фотолюминесценция, ЭПР и ОДМР

На Рисунке 3.1(a) показан спектр фотолюминесценции (ФЛ) монокристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (0.1 ат.% Ce) при 1,8 К и возбуждении 405 нм., в котором наблюдаются полосы излучения  $\text{Ce}^{3+}$ , уширенные электрон-фононным взаимодействием.

Ион  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) имеет только один  $4f$ -электрон и представляет собой простейший пример излучения  $5d-4f$ . Схема энергетических уровней свободного иона  $\text{Ce}^{3+}$  и его же в гранате показана на вставке. Основное состояние конфигурации  $4f^1$  расщепляется на два уровня  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$ , разделенные зазором порядка  $2000 \text{ см}^{-1}$ , вызванным воздействием кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. При низких температурах и малой концентрации церия возможно наблюдение полос излучения  $5d \rightarrow 4f$  в виде двух отдельных пиков [8, 64]. В случае ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в YAG второй и третий крамерсов дублет из мультиплета  $^2F_{5/2}$  в схеме энергетических уровней находятся выше основного состояния на  $228$  и  $587 \text{ см}^{-1}$ , и при низких температурах (ниже 20 К) заселен только нижний дублет в котором может быть зарегистрирован ЭПР.

Все изотопы церия четные, с нулевым магнитным моментом ( $I=0$ ). Спектры ЭПР и их угловые зависимости могут быть описаны спиновым гамильтонианом для орторомбической симметрии, эффективным спином  $S=1/2$  и анизотропным  $g$ -фактором:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{B}, \quad (3.1)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $S$  – электронный спин ( $S= 1/2$ ),  $B$  – внешнее магнитное поле,  $\hat{g}$  –  $g$ -тензор.

Редкоземельные ионы в кристаллах YAG занимают, как правило, додекаэдрические узлы ( $c$ -узлы), замещая ионы  $Y^{3+}$ . В этих узлах ионы  $Y^{3+}$  окружены восемью ионами кислорода с локальной симметрией  $D_2$ . Имеется шесть магнитно-неэквивалентных центров  $Ce^{3+}$ , и для произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР имеется шесть линий. В настоящей работе приняты следующие направления локальных магнитных осей: ось  $x$  направлена вдоль одного из направлений  $\langle 001 \rangle$ , оси  $y$  и  $z$  совпадают с направлениями типа  $\langle 110 \rangle$ . Соответствующие эйлеровы углы Эйлера одного из шести додекаэдрических узлов составляют  $\alpha = 45^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ , и  $\gamma = 180^\circ$ . Ориентации остальных пяти центров  $Ce^{3+}$  могут быть получены с помощью операций симметрии кристаллической решетки YAG. ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  в YAG исследовался в ряде работ [21], и параметры спинового гамильтониана (1) для них хорошо известны.

Было обнаружено, что полная интенсивность ФЛ кристалла  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  в магнитном поле может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от знака циркулярной поляризации возбуждения,  $\sigma^+$  или  $\sigma^-$ , что показано на Рисунке 3.1(б). Без микроволнового поля эти зависимости соответствуют Больцмановскому распределению заселенностей уровней основного состояния ионов  $Ce^{3+}$ . Приложение СВЧ-поля (частота 35 ГГц) приводит к появлению анизотропных сигналов магнитного резонанса, соответствующих ЭПР-переходам ионов  $Ce^{3+}$  в основном состоянии. Это подтверждается наблюдением угловой зависимости спектров приведенной на Рисунке 3.2, на котором показаны сигналы ОДМР (35 ГГц) в YAG:Ce при вращении образца в диапазоне полярных углов  $\phi = 24^\circ$  и  $\theta = -5^\circ - 95^\circ$  с шагом  $10^\circ$ .

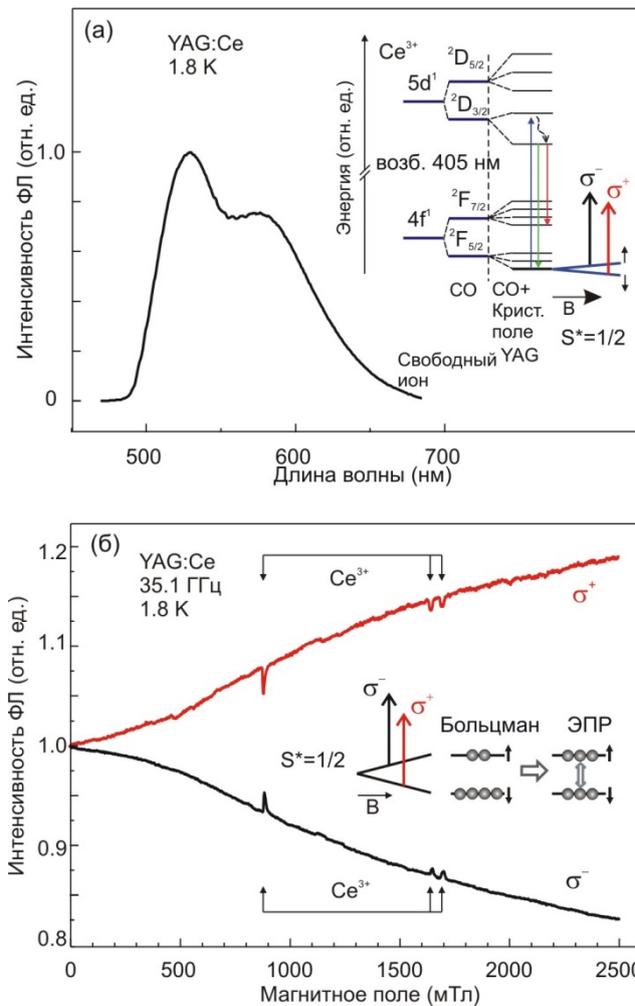


Рисунок 3.1 – Спектр фотолюминесценции в монокристалле  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (0,1% Ce) при 1.8 К и возбуждении 405 нм (а); зависимость интенсивности ФЛ  $Ce^{3+}$  от магнитного поля в монокристалле  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (0,1% Ce) при 1.8 К и при воздействии СВЧ-поля 35,1 ГГц (б)

Параметры спинового гамильтониана, полученные из этих угловых зависимостей сигналов ОДМР составляют:  $g_x = 2,74 \pm 0,05$ ,  $g_y = 1,87 \pm 0,05$ , и  $g_z = 0,91 \pm 0,05$ . Эти значения совпадают с теми, что ранее получены в работах [21], в которых изучался ЭПР  $Ce^{3+}$ . Линиями на Рисунке 3.2 показан результат расчета угловой зависимости, сделанный с помощью специальной программы, разработанной В. Грачевым [66].

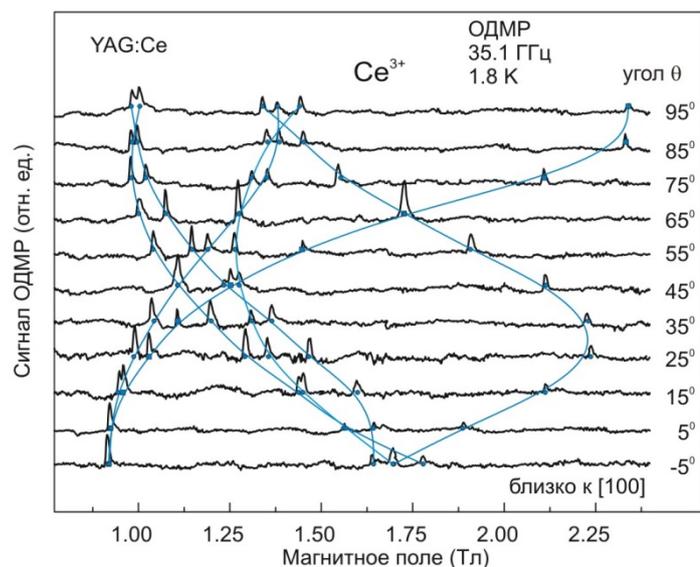


Рисунок 3.2 – Угловые зависимости исправленных с учетом базовой линии спектров ОДМР в кристалле  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (0.1% Ce). Вращение образца соответствует  $\varphi = 24^\circ$  и  $\theta = -5^\circ - 95^\circ$  с шагом  $10^\circ$

Известно, что для ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах граната наблюдается сильный магнитный циркулярный дихроизм (МЦД) в поглощении [35]. Дихроизм возникает из-за поляризации спинов основного состояния иона  $Ce^{3+}$ . Наличие правил отбора для оптических переходов приводит к разному поглощению право- и лево- поляризованного света  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$ . Спиновая поляризация определяется Больцмановским распределением заселенности уровней и увеличивается при приложении внешнего магнитного поля. Резонансные ЭПР-переходы уравнивают заселенности уровней и могут детектироваться по уменьшению абсолютной величины МЦД.

В работах [8, 36] ОДМР по интенсивности люминесценции был зарегистрирован для одиночных ионов  $Ce^{3+}$  в YAG. Неравновесная заселенность спиновых подуровней основного состояния иона церия достигалась резонансным циркулярно поляризованным оптическим возбуждением в бесфононной линии  $Ce^{3+}$ , что обеспечило эффективную накачку состояния  $4f^1$  со спином, направленным вдоль поля ( $M_S = +1/2$ ), и уменьшение интенсивности излучения, возбуждаемого из состояния со спином, направленным против поля ( $M_S = -1/2$ ).

В наших экспериментах циркулярно поляризованное возбуждение люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  осуществлялось в фононно-уширенную полосу поглощения, и эффекты оптической накачки не наблюдались. Это позволило отдельно контролировать населенности спиновых подуровней  $M_S = +1/2$  и  $-1/2$  основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  путем селективного возбуждения люминесценции с одного или другого уровня. На вставке, на Рисунке 3.1(б) показана схема энергетических уровней основного состояния  $\text{Ce}^{3+}$  в магнитном поле и поглощение циркулярно поляризованного света. При низких температурах в магнитном поле из-за больцмановского распределения преимущественно населяется нижний подуровень  $M_S = -1/2$ . В результате больцмановского распределения населенностей в магнитном поле интенсивность ФЛ увеличивается при возбуждении  $\sigma^+$ -поляризованным светом и уменьшается при возбуждении светом  $\sigma^-$ . Насыщение ЭПР-переходов приводит к уменьшению населенности нижнего уровня  $M_S = -1/2$  и увеличению населенности уровня  $M_S = +1/2$  и детектируется по интенсивности люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ , возбуждаемой  $\sigma^+$  или  $\sigma^-$ -поляризованным светом, как показано на Рисунке 3.1(б). Таким образом, примененная нами техника ОДМР обусловлена магнитным циркулярным дихроизмом (МЦД) в возбуждении фотолюминесценции. Этот метод может применяться для изучения различных эффектов, влияющих на населенности спиновых уровней основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , например, как это будет продемонстрировано в следующем параграфе, эффекты кросс-релаксации в кристаллах, содержащих кроме  $\text{Ce}^{3+}$  другие парамагнитные примеси.

### **3.2 ОДМР в гранатах, содержащих две спиновых системы, $\text{Ce}^{3+}$ ( $S= 1/2$ ) и $\text{Gd}^{3+}$ ( $S= 7/2$ )**

В настоящей главе представлены результаты исследований гранатов с диэлектрической основой, содержащие церий с концентрацией примерно 0,1%, позволяющей получить наиболее эффективную фотолюминесценцию ионов  $\text{Ce}^{3+}$ : (1) кристаллы YAG с низким содержанием гадолиния 0,1%; (2) кристаллы LuAG с

содержанием гадолиния 4% и 8%. В Главе 4 будут рассмотрены гранаты с магнитной основой: гадолиниевые гранаты  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ , содержащие церий с концентрацией 0,1 %.

### 3.2.1 Фотолюминесценция и ЭПР

Спектры ФЛ и ЭПР показаны на Рисунке 3.3. Спектры ФЛ записаны при температуре 1,8 К и возбуждении светом с длиной волны 405 нм. Во всех образцах наблюдалось только излучение ионов  $Ce^{3+}$ . Спектры ЭПР записывались при комнатной температуре (Рисунок 3.3(б)) и принадлежат ионам  $Gd^{3+}$ .

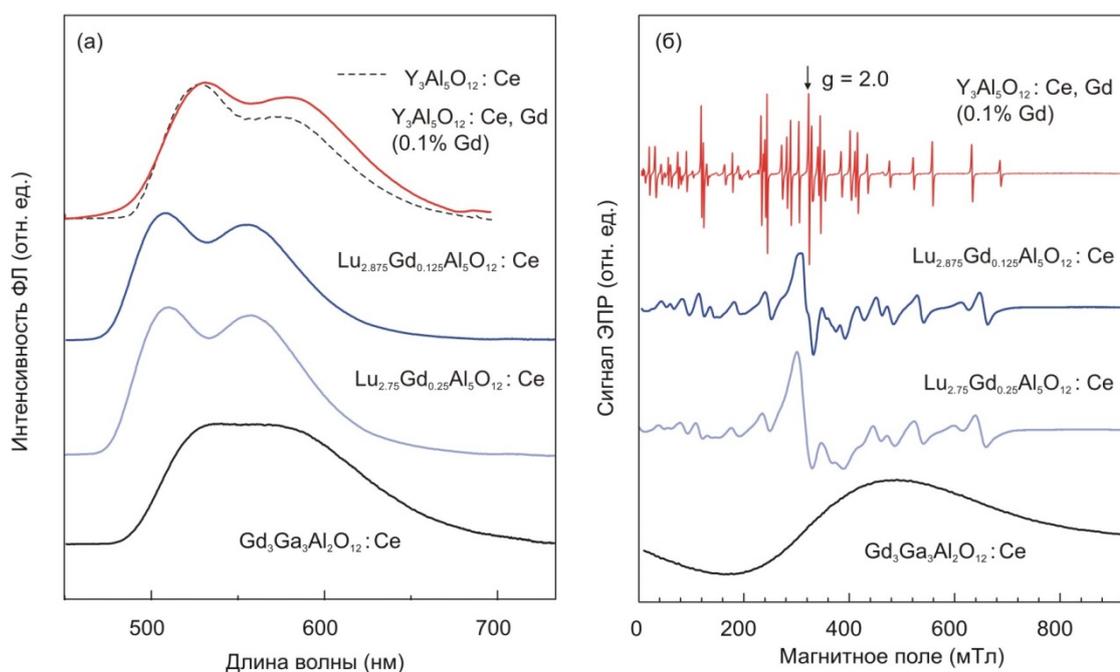


Рисунок 3.3 – Спектры ФЛ (а) и ЭПР (б) в образцах  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Gd$  (0,1% Gd),  $Lu_{2.875}Gd_{0.125}Al_5O_{12}:Ce$ ,  $Lu_{2.75}Gd_{0.25}Al_5O_{12}:Ce$ , и  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ . Концентрация церия порядка 0,1%. Для сравнения пунктирной линией показан спектр ФЛ в  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$

Трехвалентный ион  $Gd^{3+}$  имеет полузаполненную электронную оболочку (конфигурация  $4f^7$ ). Нижний мультиплет  $^8S_{7/2}$  не имеет орбитального момента ( $L=0$ ) и электронный спин  $S=7/2$ . Восьмикратно вырожденный уровень

трехвалентного гадолиния в аксиальном кристаллическом поле расщепляется на четыре крамерсовых дублета.

Как и  $\text{Ce}^{3+}$ , ионы  $\text{Gd}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$  в решетке YAG и ионы  $\text{Lu}^{3+}$  в решетке LuAG и занимают додекаэдрические узлы (*c*-узлы). В гранатах существует шесть магнитно-неэквивалентных позиций и, следовательно, в общем случае должна наблюдаться суперпозиция шести спектров.

При низких концентрациях  $\text{Gd}^{3+}$  в гранатах спектр ЭПР в немагнитных кристаллах (например, алюминий-иттриевого граната) может быть описан спиновым гамильтонианом следующего вида:

$$\hat{H} = g\mu_B(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3}(b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) + \frac{1}{60}(b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 + b_4^4 O_4^4), \quad (3.2)$$

где  $O_n^m$  – операторы Стивенса [67],  $m$  может принимать значения 0, 2 и 4. Спектр ЭПР состоит из семи линий тонкой структуры для каждой из шести магнитно-неэквивалентных позиций. Линии тонкой структуры в приближении сильного магнитного поля возникают из-за внутридублетных и междублетных переходов ( $M_S = -7/2 \leftrightarrow -5/2$ ;  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ ;  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ;  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ ;  $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ ;  $+3/2 \leftrightarrow +5/2$ ;  $+5/2 \leftrightarrow +7/2$ ).

При комнатной температуре сигналов ЭПР  $\text{Ce}^{3+}$  не наблюдается и на Рисунке 3.3(б) видны только сигналы  $\text{Gd}^{3+}$ . Заметим, что из-за высокой концентрации гадолиния в двух образцах LuAG (4% и 8%) сигналы ЭПР представляют собой уширенные линии ЭПР. Уширение увеличивается с увеличением концентрации гадолиния.

### 3.2.2 Кросс-релаксационные процессы в кристаллах YAG:Ce с малым содержанием гадолиния (0,1%)

На Рисунке 3.4(а) представлена зависимость интенсивности ФЛ от магнитного поля, зарегистрированная при 1,8 К в кристалле YAG:Ce,Gd (0,1 ат.% Gd). Возбуждение осуществлялось циркулярно поляризованным светом 405 нм. Толстые и тонкие линии соответствуют разным уровням мощности СВЧ: 50 и

0,05 мВт. Без приложения СВЧ-поля зависимости соответствуют бoльцмановскому распределению населенности уровней основного состояния  $\text{Ce}^{3+}$ . При включенном СВЧ-поле появляются сигналы ОДМР  $\text{Ce}^{3+}$  и дополнительные анизотропные сигналы, которые могут быть приписаны ионам  $\text{Gd}^{3+}$ . Амплитуда сигналов ОДМР увеличивается с ростом мощности СВЧ, и их зависимость от длины волны, на которой регистрируется люминесценция, соответствует спектру ФЛ, то есть излучению ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

На Рисунке 3.4(б) представлен сигнал ОДМР (35 ГГц), зарегистрированный по интенсивности ФЛ в  $\text{YAG:Ce,Gd}$  (0,1%), который исправлен с учетом базовой линии. На том же рисунке показан спектр ЭПР, записанный на том же спектрометре ОДМР по СВЧ-мощности, отраженной от резонатора. Ориентация образца определена по сигналу ОДМР  $\text{Ce}^{3+}$ :  $\theta = 90^\circ$ ,  $\phi = 35^\circ$ . Эти спектры зарегистрированы при мощности СВЧ 5 мВт и медленной развертке магнитного поля, ориентация образца немного отличается от ориентации, соответствующей спектру, приведенному на Рисунке 3.4(а). Отметим, что в спектрометре ОДМР частота фиксирована, 35,1 ГГц и образец помещен в резонатор с ненагруженной добротностью  $Q = 3000$ , и форма линий ЭПР искажена сигналом дисперсии.

На полученных спектрах ОДМР помимо сигналов  $\text{Ce}^{3+}$  (отмечены на рисунке) виден ряд линий, очевидно принадлежащих ионам  $\text{Gd}^{3+}$  в основном состоянии. Расчеты с использованием спинового гамильтониана показывают, что спектр ЭПР 35 ГГц ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{YAG}$ , соответствующий разрешенным переходам  $\Delta M = 1$ , должен наблюдаться в диапазоне магнитных полей 0,88 – 1,68 Т. В спектре ОДМР наблюдается только часть этих линий, при этом присутствуют интенсивные сигналы ОДМР запрещенных переходов с  $\Delta M = 2, 3 \dots$  в низких магнитных полях.

На Рисунке 3.5 показана зависимость интенсивности ФЛ (возбуждение  $\sigma^+$  405 нм) от магнитного поля в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce,Gd}$  (0,1% Gd) при приложении СВЧ-поля V-диапазона (71,6 ГГц). Наблюдаются сигналы ОДМР  $\text{Ce}^{3+}$  и запрещенные переходы  $\text{Gd}^{3+}$  в более высоких магнитных полях. Похожие спектры, т.е. сигналы ОДМР  $\text{Ce}^{3+}$  и запрещенные переходы  $\text{Gd}^{3+}$  наблюдались в спектрах ОДМР W-

диапазона (94 ГГц). Увеличение частоты СВЧ позволяет разделить сигналы ОДМР гадолиния и церия.

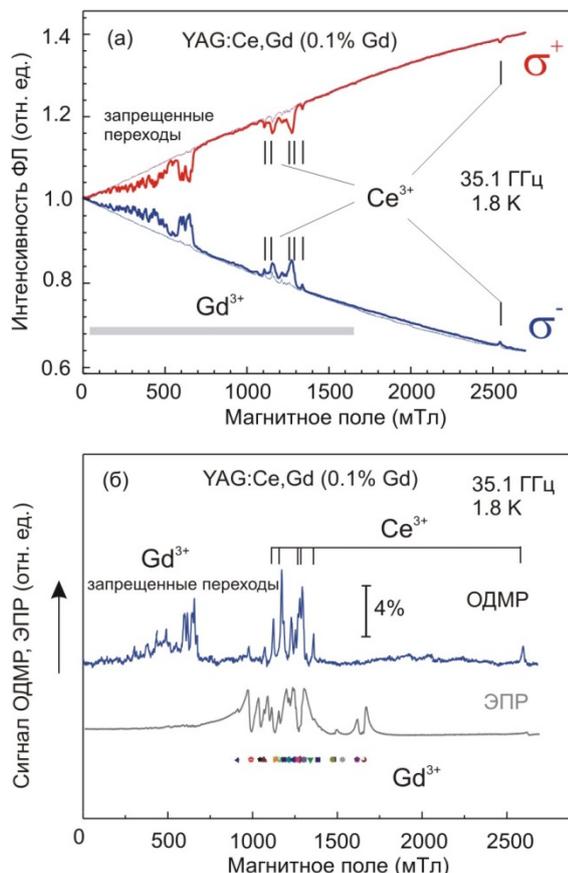


Рисунок 3.4 – Зависимость интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  от магнитного поля в монокристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Gd}$  (0,1% Gd) при 1,8К и при воздействии СВЧ-поля 35,1 ГГц (а); сравнение спектров ОДМР в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Gd}$  (0,1%) по интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  при  $\sigma^-$  возбуждении и спектра ЭПР, записанного при тех же условиях по микроволновой мощности, отраженной от резонатора (б)

Сигналы ОДМР  $\text{Gd}^{3+}$  детектированные по люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  очень чувствительны к ориентации кристалла и частоте СВЧ. Они могут появиться, исчезнуть и даже поменять знак при вращении кристалла всего на несколько градусов и при изменении частоты микроволн, что показано на Рисунке 3.6. Ориентация 0 примерно соответствует  $\text{B} \parallel [110]$ . Ориентация образца близка к  $10^\circ$ .

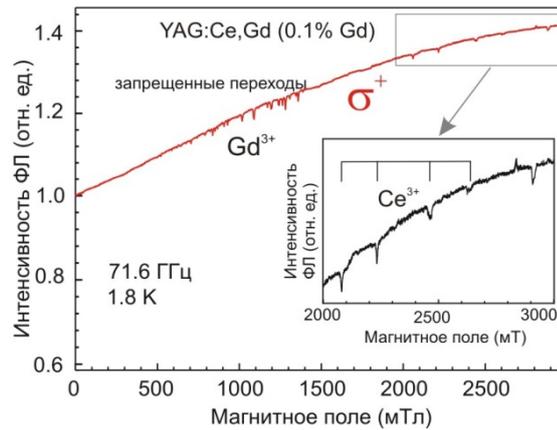


Рисунок 3.5 – Зависимость интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  от магнитного поля в монокристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Gd}$  (0,1% Ce и 0,1% Gd)

В исследуемых образцах есть две спиновых системы:  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ . На Рисунке 3.7 показана упрощенная схема кросс-релаксации между этими системами с магнитными подуровнями  $S=7/2$  ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и магнитными подуровнями  $S=1/2$   $\text{Ce}^{3+}$ . ЭПР-переходы между парами подуровней  $\text{Gd}^{3+}$  ( $M_s = -7/2, -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  могут оказывать влияние на поляризацию спинов  $\text{Ce}^{3+}$ . Для этого необходимо, чтобы магнитное поле, соответствующее резонансу в системе уровней  $\text{Gd}^{3+}$  (правила отбора  $\Delta M_s = 1$  для разрешенных и  $\Delta M_s = 2, 3 \dots$  для запрещенных переходов) примерно соответствовало (в пределах ширины линии ЭПР) условиям резонанса для уровней  $\text{Ce}^{3+}$  (уровни с  $M_s = \pm 1/2$ ) для одного из шести магнитно-неэквивалентных положений  $\text{Ce}^{3+}$  в решетке. В таком случае изменение заселенности подуровней  $\text{Gd}^{3+}$  окажет влияние на заселенность зеемановских уровней  $\text{Ce}^{3+}$  через кросс-релаксацию и, таким образом, окажет влияние на излучение центров церия.

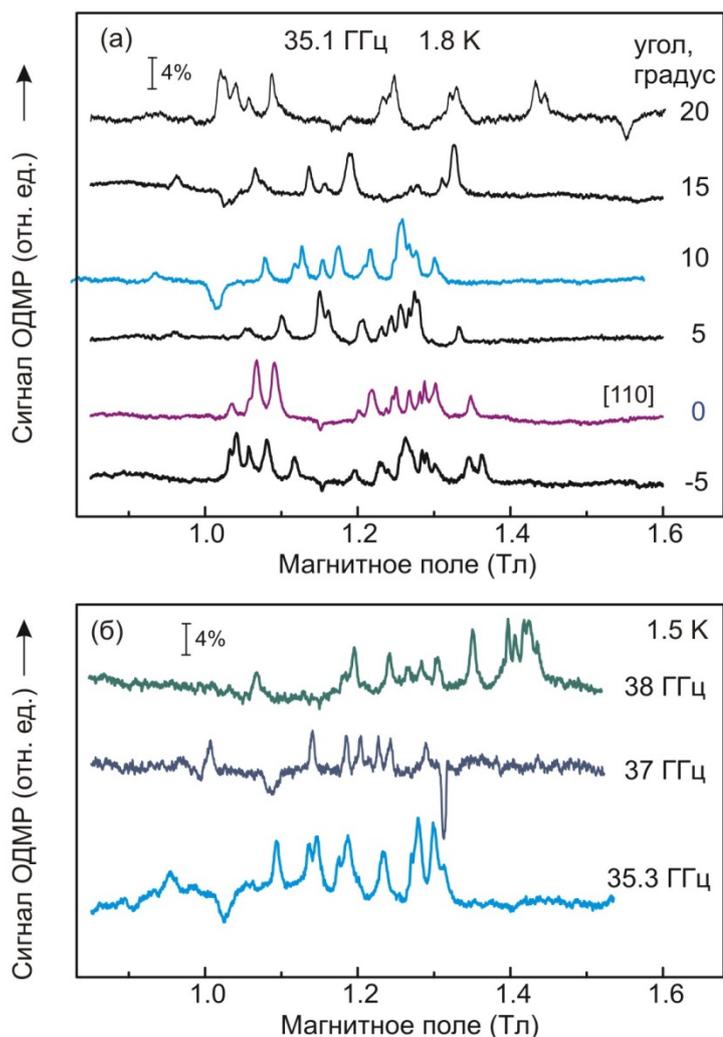


Рисунок 3.6 – Часть спектров ОДМР, приведенных к базовой линии, зарегистрированных в монокристалле  $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Gd (0,1\%)$  по интенсивности ФЛ  $Se^{3+}$  при  $\sigma^-$  - возбуждении при различных ориентациях, близких к  $V||[110]$  (а) и разных частотах Q-диапазона (б)

На Рисунке 3.7 показано два возможных примера процесса кросс-релаксации для определенной ориентации образца в магнитном поле. Кросс-релаксация между парой уровней  $Se^{3+}$  и парой уровней  $Gd^{3+}$ , дающих сигнал ЭПР  $Gd^{3+}$  (1) и кросс-релаксация между парой уровней  $Se^{3+}$  и парой уровней  $Gd^{3+}$ , не участвующих напрямую в резонансных переходах  $Gd^{3+}$  (2). Так как насыщение ЭПР-переходов между любой парой уровней  $Gd^{3+}$  изменяет заселенность всех других уровней, то этот процесс будет воздействовать на спиновую поляризацию уровней  $Se^{3+}$  и, следовательно, изменять интенсивность ФЛ  $Se^{3+}$ .

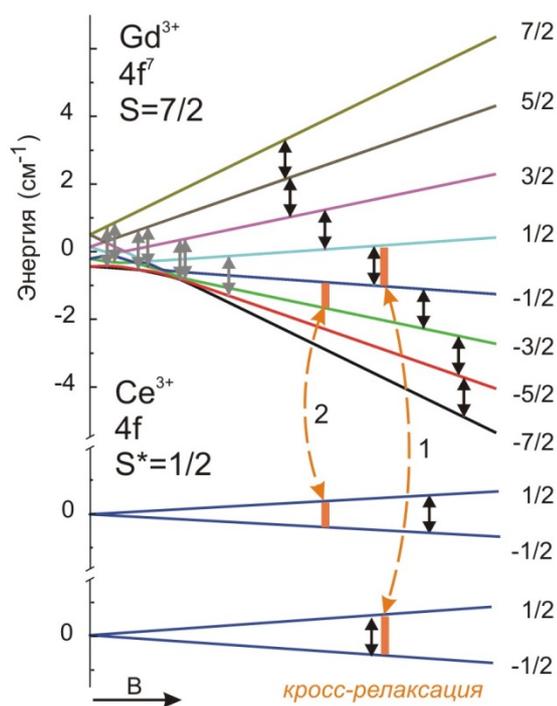


Рисунок 3.7 – Упрощенная схема энергетических уровней и ЭПР-переходов для ионов  $Gd^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ . Два примера кросс-релаксационных переходов  $Gd-Ce$ , которые приводят к изменению поляризации спинов  $Ce^{3+}$  в условиях возбуждения ЭПР переходов для ионов  $Gd^{3+}$

Кросс-релаксация происходит в том случае, когда расщепление энергетических пары уровней  $Gd^{3+}$  близко к расщеплению в паре уровней  $Ce^{3+}$  и есть некоторое перекрытие сигналов ЭПР. В кристаллах гранатов ионы  $Gd^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  могут занимать шесть магнитно-неэквивалентных позиций. В  $YAG:Ce,Gd$  (0,1 %) все линии ЭПР узкие, кросс-релаксация возможна в узком диапазоне магнитных полей, который может оказаться за пределами диапазона, в котором наблюдаются сигналы ЭПР  $Gd^{3+}$ . Поэтому только некоторые ЭПР-переходы  $Gd^{3+}$  могут оказать влияние на заселенность уровней основного состояния  $Ce^{3+}$  и тем самым изменять интенсивность ФЛ  $Ce^{3+}$ . Вероятность наблюдения ОДМР  $Gd^{3+}$  через кросс-релаксацию больше для запрещенных переходов  $Gd^{3+}$ , так как они наблюдаются в низких магнитных полях (серые стрелки на Рисунке 3.7), в которых разница между энергетическими расщеплениями уровней  $Gd^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  меньше.

Пример спектра ОДМР  $Gd^{3+}$ , в котором сигналы имеют разный знак, приведен на Рисунке 3.8. На том же рисунке показан расчет энергетических уровней ионов  $Gd^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ . Наблюдаются как разрешенные, так и запрещенные переходы. Ориентация образца ( $\theta = 75^\circ$ ,  $\phi = 18^\circ$ ) определена по положениям линий ОДМР  $Ce^{3+}$  и использовалась для расчета энергетических уровней и определения условий кросс-релаксации. В диапазоне разрешенных ЭПР-переходов наблюдаются только четыре сигнала  $Gd^{3+}$ , имеющих разный знак. Эти сигналы соответствуют расчетным положениям сигналов ЭПР одного из шести центров  $Gd^{3+}$  с эйлеровскими углами  $\alpha = 45^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 180^\circ$ . Расчеты показывают, что для этих центров кросс-релаксация возможна с одним из центров  $Ce^{3+}$  с углами Эйлера  $\alpha = 135^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 180^\circ$ . Энергетические уровни, участвующие в кросс-релаксации и появлении сигналов ОДМР  $Gd^{3+}$  показаны на Рисунке 3.8(а) серыми стрелками.

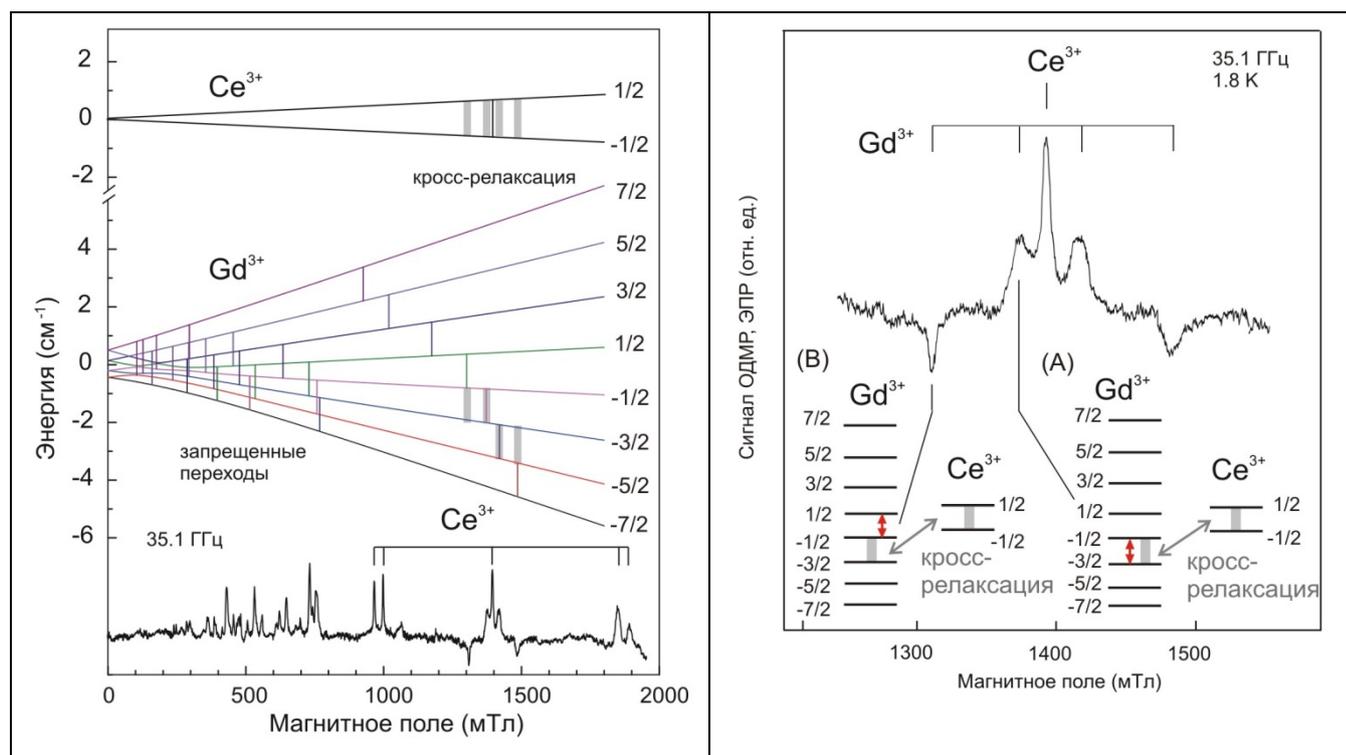


Рисунок 3.8 – Рассчитанные энергетические уровни и ЭПР-переходы для одного из шести центров  $Gd^{3+}$  и одного из шести центров  $Ce^{3+}$  (а); часть спектра ОДМР  $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Gd (0,1\%)$  и схема энергетических уровней, иллюстрирующая кросс-релаксацию Gd-Ce, приводящую к разным знакам сигналов ОДМР  $Gd^{3+}$  (б)

Разные знаки сигналов ОДМР могут быть объяснены схемами (А) и (В) на Рисунке 3.8(б). На этом же рисунке показана в увеличенном масштабе центральная часть сигнала ОДМР с Рисунка 3.8(а), детектированная по интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  при  $\sigma^-$  возбуждении, то есть при возбуждении из состояния  $|+1/2\rangle$ . Положительные сигналы соответствуют увеличению заселенности, которая зависит от насыщения ЭПР-переходов  $\text{Ce}^{3+}$  или от кросс-релаксации с  $\text{Gd}^{3+}$ . Знаки сигналов ОДМР  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  одинаковы, когда ЭПР-переходы гадолиния уменьшают разность заселенности между уровнями  $-3/2$ ,  $-1/2$   $\text{Gd}^{3+}$ , которые находятся в кросс-резонансе с уровнями  $\text{Ce}^{3+}$  (А). Знак может быть разным, когда ЭПР-переходы  $\text{Gd}^{3+}$  и кросс-резонанс происходят между соседними парами уровней Gd:  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  и  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  (В).

Кросс-релаксация возникает при наличии взаимодействия между двумя спиновыми системами. Обычно это диполь-дипольное взаимодействие. Поэтому эффекты кросс-релаксации сильнее в кристаллах с большой концентрацией парамагнитных центров, в которых есть достаточно сильное спин-спиновое взаимодействие. Есть данные [39], что измерения кросс-релаксации могут быть использованы для оценки расстояния между взаимодействующими центрами в решетке. Кросс-релаксация между спиновыми системами  $S=1/2$  и  $S=7/2$  изучалась в фосфорах  $\text{BaFBr:Eu}$  (см. [39, 68] и ссылки в этих работах). В этих фосфорах кросс-релаксация между  $\text{Eu}^{2+}$  и центрами окраски детектировалась по МЦД оптического поглощения. В отличие от настоящей работы, где изучается кросс-релаксация Gd-Ce, система  $S=1/2$  в  $\text{BaFBr:Eu}$  (F-центры) имеет изотропный g-фактор. Аномальное поведение системы спинов  $S=7/2$  в  $\text{BaFBr:Eu}$  объясняется предположением, что спин-решеточная релаксация в энергетических уровнях  $\text{Eu}^{2+}$  происходит для запрещенных переходов  $\Delta Ms = \pm 2$  быстрее, чем для разрешенных переходов [69].

### 3.2.3 ОДМР в кристаллах $(\text{Lu,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ со “средней” концентрацией гадолиния 4% и 8%

ОДМР  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах  $(\text{Lu,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  со средней концентрацией гадолиния (4 % и 8 %) также регистрировался по интенсивности ФЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Концентрация церия составляла примерно 0,1%, как и в других кристаллах.

На Рисунке 3.9 показана угловая зависимость спектров ОДМР по интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в  $(\text{Lu,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (8% Gd) и теоретически рассчитанные угловые зависимости. ОДМР детектировался так же, как и в случае  $\text{YAG}:\text{Ce}$  с низким содержанием гадолиния.

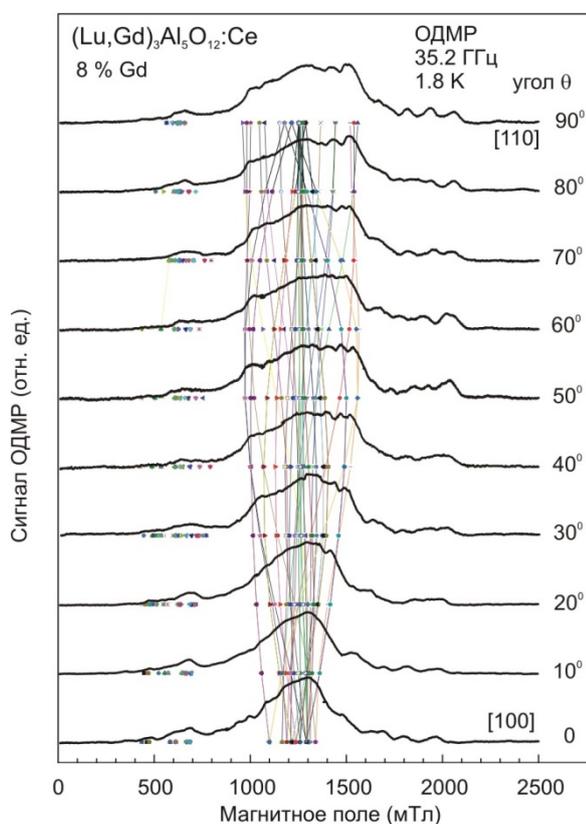


Рисунок 3.9 – Угловая зависимость сигналов ОДМР, зарегистрированных по интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{Lu}_{2.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . Возбуждение 405 нм  $\sigma$  – поляризовано, плоскость вращения близка к (110). Точки показывают результаты вычислений положения линий ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$ . Сигналы ОДМР в области высоких магнитных полей предварительно приписаны парам Gd-Gd

Расчет производился с помощью программы, разработанной В.Грачевым [66] с использованием спинового гамильтониана и параметрами для  $Ce^{3+}$  в LuAG, указанными в разделе ПВ1. Линии ОДМР уширены из-за большой концентрации гадолиния и диапазон магнитных полей, при которых выполняются условия кросс-релаксации существенно шире. Расчетные угловые зависимости для разрешенных переходов находятся в хорошем согласии с наблюдаемыми в центральной части спектра ОДМР.

На Рисунке 3.10 показаны спектры ОДМР кристаллов  $Lu_{2.875}Gd_{0.125}Al_5O_{12}:Ce$  и  $Lu_{2.75}Gd_{0.25}Al_5O_{12}:Ce$  в ориентации, близкой к [110] и спектры ОДМР  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Gd$  (0,1 % Gd) (снизу) и в гадолиниевом гранате  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  (сверху).

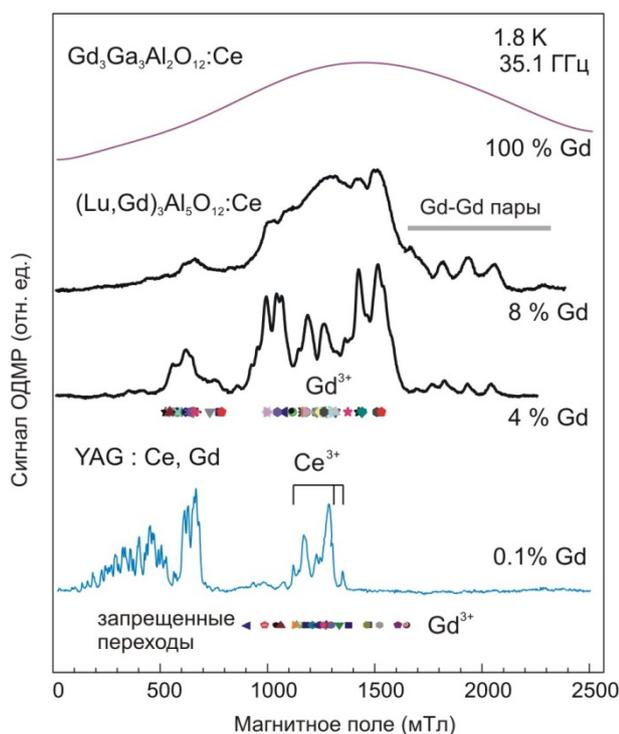


Рисунок 3.10 – Спектры ОДМР, зарегистрированные в кристаллах  $(Lu,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$  с 4 at. % и 8 at. % Gd относительно Lu. Для сравнения в верхней части рисунка показан спектр ОДМР  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ , а в нижней – спектр ОДМР  $YAG:Ce,Gd$  (0,1% Gd). Возбуждающий свет с длиной волны 405 нм был циркулярно-поляризован ( $\sigma^-$ ), ориентация кристалла близка к  $B||[110]$

В спектрах, кроме сигналов  $Gd^{3+}$  видны другие линии ОДМР в магнитных полях выше 1,6 Тл. Расчеты показывают, что эти линии не могут принадлежать изолированным ионам  $Gd^{3+}$ . При увеличении концентрации Gd в LuAG вдвое, с 4 до 8 %, интенсивность этих сигналов также увеличивается почти вдвое. Эти сигналы мы пока приписываем парам Gd-Gd. Эти сигналы не наблюдались в кристаллах с концентрацией гадолиния 0,1 %. В работе [70] сообщалось о наблюдении ЭПР пар  $Ce^{3+}$  в сцинтилляторе  $YAlO_3:Ce$ . Кроме сигналов одиночных ионов  $Ce^{3+}$  в этой работе обнаружено множество линий парных центров  $Ce^{3+}-Ce^{3+}$ . Константы спин-спинового взаимодействия составляли от 0,1 до  $0,65 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от расстояния между ионами Ce и их положения в решетке.

Для кристаллов с таким высоким содержанием Gd, как в наших образцах LuAG (4 и 8%), образование комплексов примесных ионов  $Gd^{3+}$ , связанных спин-спиновым взаимодействием, начиная с пар  $Gd^{3+}-Gd^{3+}$ , вполне ожидаемо. Сигналы ЭПР пар Gd-Gd могут быть описаны спиновым гамильтонианом:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Gd1} + \hat{H}_{Gd2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{J} \cdot \vec{S}_2 \quad , \quad (3.3)$$

где  $\hat{H}_{Gd1}$  и  $\hat{H}_{Gd2}$  – спиновые гамильтонианы для ионов  $Gd^{3+}$ , составляющих пару и  $\vec{J}$  – тензор спин-спинового взаимодействия, учитывающий вклад диполь-дипольного и обменного взаимодействий.

Даже для случая взаимодействия магнитно-эквивалентных ионов Gd, у которых тензоры g и тонкой структуры имеют те же главные оси, что и тензор спин-спинового взаимодействия, расчеты весьма сложны. Для взаимодействующих пар магнитно-неэквивалентных ионов в спин-гамильтониане появляются малые недиагональные члены, которые еще больше затрудняют расчеты. Исходя из положения линий в спектрах ОДМР на Рисунке 3.11, можно сделать грубую оценку величины спин-спинового взаимодействия в парах  $Gd^{3+}-Gd^{3+}$ , она составляет порядка  $0,1 \text{ см}^{-1}$ . Это значение близко к тому, что наблюдалось для пар Ce-Ce в  $YAlO_3:Ce$  [70].

Таким образом, в монокристаллах гранатов, легированных церием, при гелиевых температурах обнаружено изменение интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в магнитном поле в зависимости от знака циркулярной поляризации возбуждающего света. Циркулярная поляризация возбуждения позволяет контролировать населенностью одного из двух спиновых подуровней основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по интенсивности ФЛ и детектировать изменения в населенности этих уровней по ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и кросс-релаксации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

Изучены эффекты кросс-релаксации в трех типах гранатов, содержащих гадолиний: (1) YAG с низким (менее 0,1 ат. %) содержанием гадолиния; (2) LuAG со средней концентрацией гадолиния (4 ат.% и 8 ат. %); (3) гадолиниевых гранатах, 100% Gd. Обнаружено, что ЭПР в основном состоянии ионов  $\text{Gd}^{3+}$  изменяет интенсивность люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Наблюдение ЭПР ионов  $\text{Gd}^{3+}$  по люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce,Gd}$  (0,1% Gd),  $\text{Lu}_{2.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Lu}_{2.875}\text{Gd}_{0.125}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  показывает влияние спинового состояния ионов гадолиния на оптические свойства примеси церия.

В спектрах ОДМР кристаллов LuAG со средним содержанием гадолиния ( $\text{Lu}_{2.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Lu}_{2.875}\text{Gd}_{0.125}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) обнаружены сигналы, которые могут быть приписаны парам  $\text{Gd}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ .

## ГЛАВА 4. СПИН-ЗАВИСИМЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКАХ ГАДОЛИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ С ПРИМЕСЬЮ ИЗЛУЧАЮЩИХ ИОНОВ $\text{Ce}^{3+}$

В последние годы исследования сосредоточены на гадолиниевых гранатах, легированных церием, которые имеют высокий квантовый выход люминесценции, высокую плотность и, следовательно, высокую эффективность преобразования излучения, что определяет их перспективность для применений в качестве сцинтилляторов. Ионы  $\text{Gd}^{3+}$  участвуют в передаче энергии к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  и изменяют зонную структуру материала [7]. В настоящей работе основное внимание уделено другой особенности гадолиниевых гранатов: большим магнитным полям в окружении ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и их сильному влиянию на процессы спин-зависимой рекомбинации радиационных дефектов.

В настоящей работе изучались монокристаллы  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  со стопроцентным содержанием Gd и несколько керамик  $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ , легированных церием. Магнитными моментами неспаренных электронов в полузаполненной 4f-оболочке ионов  $\text{Gd}^{3+}$  создаются гигантские внутренние магнитные поля [71, 72]. Важной задачей является изучение влияния внутренних магнитных полей на спин-зависимые процессы.

В гадолиниевых гранатах, монокристаллах и керамиках, наблюдалось длительное послесвечение при гелиевых температурах после выключения УФ или рентгеновского облучения. На Рисунке 4.1(а) показаны спектры послесвечения, измеренные примерно через 10 минут после выключения УФ возбуждения в монокристалле  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ , легированном церием с концентрацией 0,1% относительно Gd и в керамике  $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ , легированной церием с концентрацией 1% и 0,001%. Температура измерений 1,8 К. Для керамического образца с 0,001% Ce пунктирной линией показан спектр, зарегистрированный при комнатной температуре. Отмечены полосы излучения ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и полоса, возникающая из-за прямой рекомбинации наведенных облучением электронных и дырочных центров, образованных при захвате электронов и дырок ловушками.

В спектре послесвечения керамики (0,001% Ce) наблюдается интенсивный сигнал 312 нм, соответствующий внутрицентральной люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  ( ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ ) [73] и широкая полоса рекомбинационного излучения. При увеличении температуры сигнал  $Gd^{3+}$  и широкая полоса излучения резко уменьшаются, и появляется полоса излучения  $Ce^{3+}$ . Эта люминесценция практически подавляет другие полосы в спектре послесвечения при комнатной температуре (Рисунок 4.1(а)). Таким образом, эффективность возбуждения излучения  $Ce^{3+}$  увеличивается с увеличением температуры. В кристаллах и керамиках граната с большей концентрацией церия наблюдается только излучение  $Ce^{3+}$ , и спектр мало меняется при изменении температуры от 1,8 до 300 К. Эта полоса излучения соответствует хорошо известной  $5d-4f$  люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  [8].

При УФ облучении возникают электронные и дырочные центры, которые рекомбинируют, и энергия рекомбинации может передаваться центрам ФЛ  $Ce^{3+}$ . При низкой концентрации церия дистанция между электронно-дырочными парами и ионами  $Ce^{3+}$  достаточно велика, и вероятность передачи энергии минимальна, так как требуется преодолеть потенциальный барьер. При повышении температуры вероятность передачи энергии от рекомбинирующих электронно-дырочных пар к ионам  $Ce^{3+}$  увеличивается и начинает превышать вероятность прямой рекомбинации. Соответственно, интенсивность широкой полосы рекомбинации (e-h) уменьшается, а ФЛ  $Ce^{3+}$  возрастает. При высокой концентрации церия передача энергии к ионам церия становится более эффективной, чем прямая рекомбинация, и в спектре послесвечения доминирует полоса излучения ионов  $Ce^{3+}$ .

На Рисунке 4.1(б) показано изменение интенсивности излучения кристалла  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$  после выключения УФ облучения и последующее увеличение интенсивности излучения и ее спад после включения ИК-фотостимуляции.

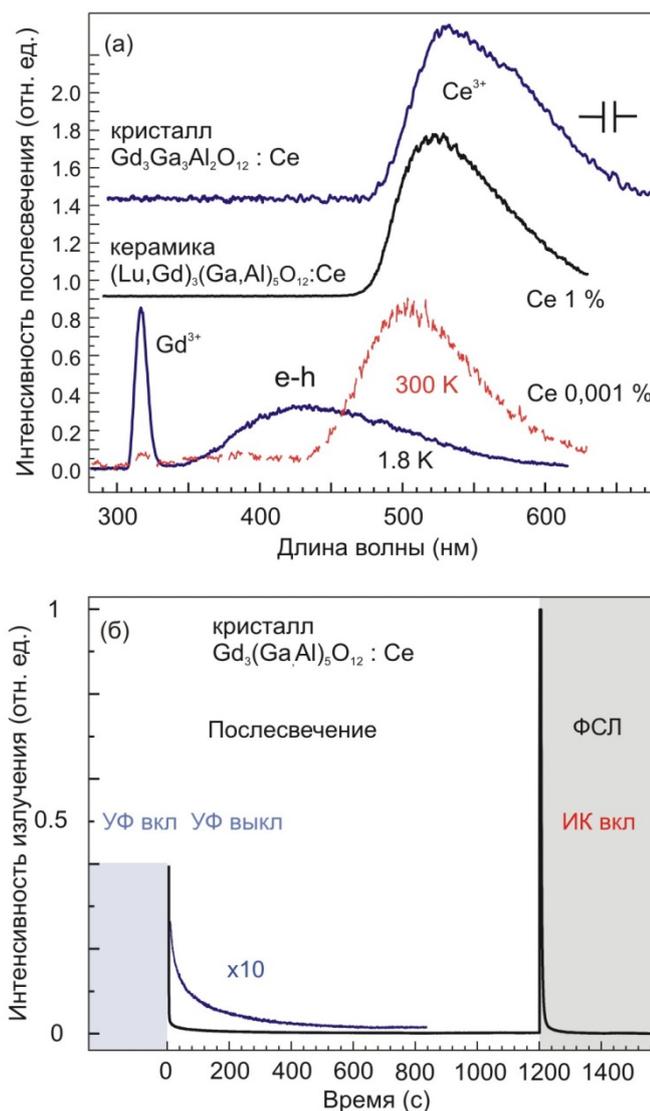


Рисунок 4.1 – Спектры послесвечения при 1,8 К после 10 мин УФ-облучения в керамике  $(Lu, Gd)_3(Ga, Al)_5O_{12}$  легированной церием с концентрацией 0,001% и 1% и в монокристалле  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ , содержащем 0,1 % Ce. Пунктирная линия показывает спектр послесвечения керамики с 0,001% Ce при 300 К (а); зависимость интенсивности послесвечения от времени в монокристалле  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12} : Ce$  и эффект фотостимуляции ИК светом (785 нм).  $T=1,8$  К (б)

Спектр фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) соответствует переходам  $5d-4f$  ионов  $Ce^{3+}$ . Электроны и дырки, созданные ионизирующим УФ облучением, захватываются ловушками и формируют электронные и дырочные центры. Высвобождение носителей из ловушек требует энергии, которая может быть обеспечена или нагревом образца (термолюминесценция) или

фотостимуляцией с энергией, соответствующей глубине уровней дефектных центров. В результате фотостимуляции электроны (или дырки) высвобождаются из ловушек и могут быть перезахвачены, что приводит к изменению пространственного распределения центров, увеличивая вероятность их рекомбинации. Энергия рекомбинации передается ионам церия  $\text{Ce}^{3+}$  и наблюдается сигнал ФСЛ ионов церия.

Нами обнаружено гигантское и резкое увеличение интенсивности послесвечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в магнитном поле. На Рисунке 4.2(а) показано скачкообразное возрастание интенсивности послесвечения кристалла  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  при включении магнитного поля. Этот эффект, который можно назвать люминесценцией, стимулированной магнитным полем, очевидно, связан с магнитными свойствами ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Интенсивность послесвечения начинает спадать прежде, чем магнитное поле достигает максимальной величины, так как время спада послесвечения короче, чем время развертки магнитного поля. Форма спектра послесвечения практически не изменяется.

На Рисунке 4.2(б) показаны серии зависимостей интенсивности послесвечения от магнитного поля в монокристалле  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . В этих измерениях мы увеличивали магнитное поле от 0 до определенного значения поля  $B_{\text{max}}(n)$ , затем поле быстро уменьшалось до более низкого значения и опять увеличивалось до более высокого значения  $B_{\text{max}}(n+1)$  и т.д. При каждом таком шаге резкое увеличение интенсивности послесвечения при сканировании ( $n$ ) начиналось при магнитном поле, близком к максимальному полю  $B_{\text{max}}$  при предыдущем сканировании ( $n-1$ ). Скорость развертки 20 мТл/с.

Аналогичный эффект воздействия магнитного поля обнаружен и керамических образцах  $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ , причем в керамических образцах с низким содержанием церия (0,001%) эффект наблюдался как при детектировании по широкой полосе рекомбинации электронно-дырочных пар, так и по излучению ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Зависимости интенсивности послесвечения от магнитного поля в керамике  $(\text{LuGd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$  с 0,001% Ce, измеренные на 530 нм показаны на Рисунке 4.3. В этой серии измерений магнитное поле увеличивалось от 0 до

определенного значения  $B_{\max}$ , а затем снижалось до 0. Очевидно, при каждой развертке ( $n$ ) зависимость интенсивности послесвечения от магнитного поля близка к той, что была при предыдущем сканировании ( $n-1$ ), а при достижении величины  $B_{\max}(n-1)$  наблюдалось резкое увеличение его интенсивности.

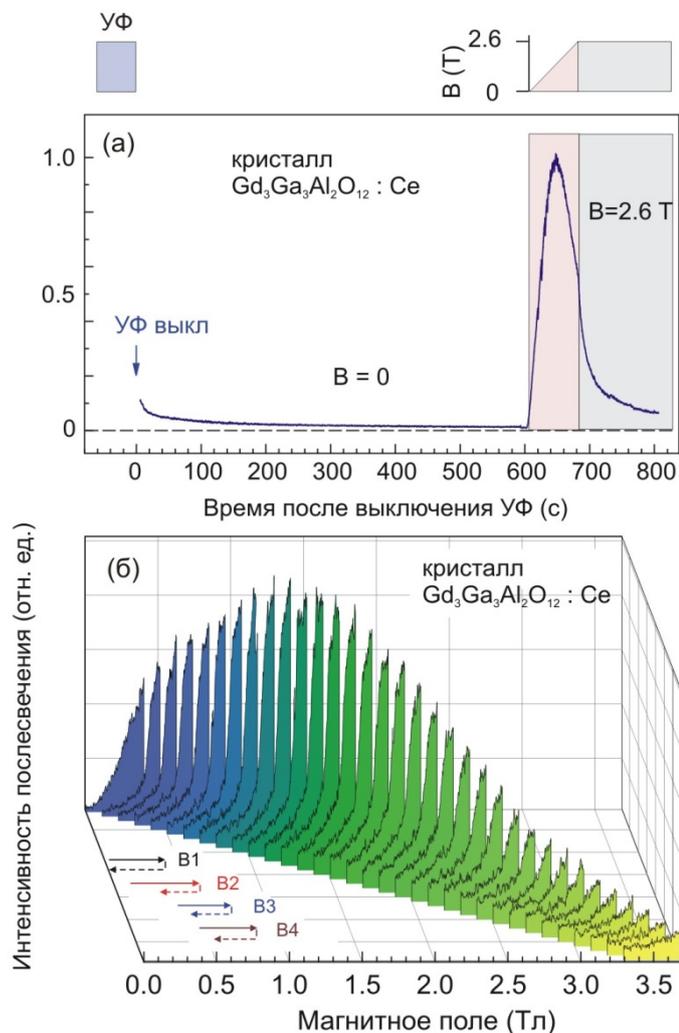


Рисунок 4.2 – Затухание интенсивности послесвечения после выключения УФ облучения и гигантское увеличение интенсивности при включении внешнего магнитного поля в монокристалле  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$  (а); серия зависимостей интенсивности послесвечения от магнитного поля, измеренные при увеличении магнитного поля, 520 нм, 1,8 К (б)

Влияние магнитного поля на интенсивность послесвечения не зависит от температуры в диапазоне 1,8 – 4,2 К. Эффект наблюдался как в кристаллах гадолиниевых гранатов, так и в керамиках в широком диапазоне магнитных

полей. Этот эффект может быть объяснен переориентацией спинов рекомбинирующих центров при кросс-релаксационных переходах между спиновыми подуровнями радиационных дефектов и уровнями тонкой структуры  $Gd^{3+}$ , уширенными из-за взаимодействия между ионами  $Gd^{3+}$  при их высокой концентрации.

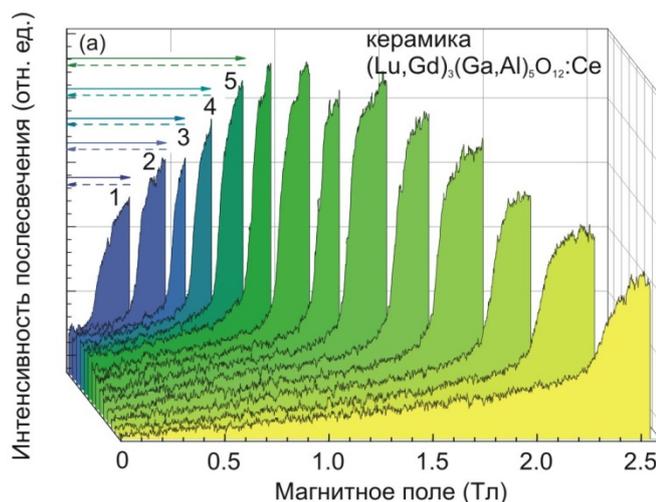


Рисунок 4.3 – Серия зависимостей интенсивности послесвечения от магнитного поля, измеренные при увеличении магнитного поля, 520 нм, 1,8 К в керамике  $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  (0,001%). Скорость развертки 20 мТл/с

В изучаемых материалах есть четыре различных спиновых системы:  $Gd^{3+}$  ( $S=7/2$ ) с высокой и постоянной концентрацией порядка  $10^{23} \text{ см}^{-3}$ ; электронные и дырочные центры, создаваемые облучением (подразумевается  $S = 1/2$  и концентрация обоих типов центров порядка  $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$ );  $Ce^{3+}$  ( $S = 1/2$ ) с постоянной концентрацией порядка  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Трехвалентный ион гадолиния имеет полузаполненную оболочку с конфигурацией  $4f^7$  ( $^8S_{7/2}$ ). Восьмикратно вырожденный уровень свободного иона  $Gd^{3+}$ , помещенного в кристаллическое поле решетки граната, расщепляется на четыре Крамерсовых дублета с  $S = \pm \frac{7}{2}, \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$  [56, 55]. Спиновые подуровни  $Gd^{3+}$  в магнитном поле схематически показаны на Рисунке 4.4 для ориентации поля, параллельной оси центра. На самом деле в гранате возможны шесть магнитно-неэквивалентных ориентаций центров, и в керамиках все эти ориентации усредняются. При малой

концентрации гадолиния изолированных спектр ЭПР ионов  $Gd^{3+}$  в немагнитном кристалле граната (в приближении сильных магнитных полей) состоит из семи линий поглощения тонкой структуры для каждой возможной ориентации центра  $Gd^{3+}$ . В гадолиниевых гранатах наблюдается одна очень широкая (несколько Тесла) линия ЭПР  $Gd^{3+}$ , и тонкая структура проявляется только в виде широких крыльев этой линии. На рисунке показан возможный кросс-релаксационный переход между уровнями  $Gd^{3+}$  и одним из радиационных дефектов. Кросс-релаксация приводит к перевороту спина радиационного центра и спин-зависимая рекомбинация, запрещенная для параллельных спинов становится разрешенной. Энергия рекомбинации передается на ионы  $Ce^{3+}$ .

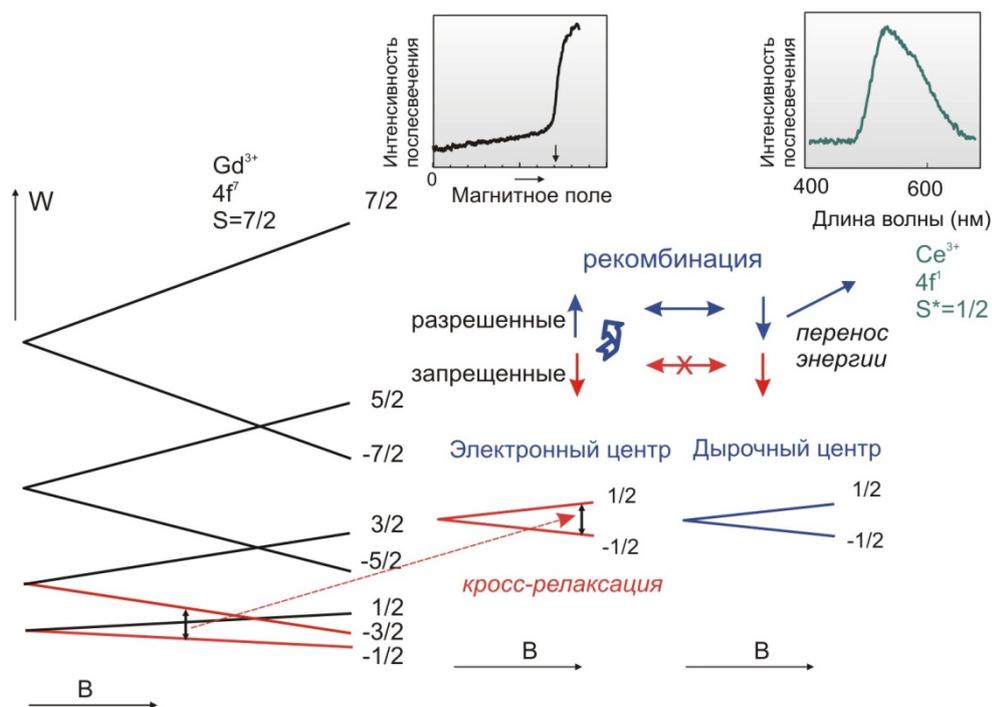


Рисунок 4.4 – Схема влияния процесса кросс-релаксации на спин-зависимую туннельную рекомбинацию радиационных электронных и дырочных центров в гадолиниевых гранатах. На вставках показаны увеличение интенсивности послесвечения при кросс-релаксации (слева) и спектр послесвечения (справа)

Обнаруженный в легированном церием гадолиниевом гранате эффект может быть объяснен следующей моделью. Рентгеновское или УФ-облучение создает электронно-дырочные пары. Электроны и дырки захватываются на

ловушки, формируя электронные и дырочные центры. Эти центры начинают рекомбинировать, что при низких температурах приводит к туннельному послесвечению.

В типичном случае, когда рекомбинирующие центры имеют спин  $\frac{1}{2}$ , рекомбинация запрещена, если спины рекомбинирующих партнеров параллельны. Рекомбинация разрешена только для центров с антипараллельными спинами. В сильных магнитных полях при низких температурах больцмановское распределение населенностей приводит к ориентации всех спинов вдоль магнитного поля, и интенсивность послесвечения уменьшается. Затухание послесвечения в магнитном поле может быть описано следующим выражением:

$$I(B, t) = I_0(t) (1 - P_e P_h) , \quad (4.1)$$

где  $I_0(t)$  – интенсивность послесвечения в нулевом магнитном поле, которая слабо затухает со временем по гиперболическому закону.  $P_e$  и  $P_h$  – спиновые поляризации электронных и дырочных центров. Поляризации  $P_e$  и  $P_h$  увеличиваются с увеличением магнитного поля и понижением температуры. Они приближаются к единице в высоких магнитных полях. В результате величина  $I(B, t)$  уменьшается. При насыщении ЭПР – переходов величины  $P_e$  и  $P_h$  стремятся к нулю, так как населенности подуровней со спином вверх и спином вниз выравниваются из-за переворота спина одного из рекомбинирующих центров. Этот эффект проявляется в увеличении интенсивности послесвечения в условиях резонанса, что позволяет детектировать ЭПР рекомбинирующих центров и идентифицировать эти центры (см. [48] и ссылки в ней).

Совершенно иная ситуация складывается в гадолиниевых гранатах и керамиках. Наблюдается мощное увеличение интенсивности послесвечения в магнитном поле при низких температурах. Мы считаем, что такое поведение является следствием высокой концентрации магнитных ионов гадолиния  $Gd^{3+}$  в решетке и, следовательно, высоких внутренних магнитных полей, которые влияют на процессы рекомбинации.

Резкое увеличение интенсивности послесвечения в магнитном поле может происходить только из-за переворота спина одного из рекомбинирующих центров (электронного или дырочного). В отсутствие резонансного микроволнового поля переориентация спина может определяться процессами кросс-релаксации между различными спиновыми системами [39].

Как сказано выше, в гадолиниевых гранатах должны наблюдаться очень высокие внутренние магнитные поля, возникающие из-за магнитных моментов неспаренных электронов  $Gd^{3+}$ . Локальные магнитные поля достигают десятков и сотен Тесла [71]. Таким образом, сразу после выключения облучения, электронные и дырочные центры, находящиеся в непосредственной близости к ионам  $Gd^{3+}$ , подвержены влиянию внутреннего локального магнитного поля. В результате спины этих центров ориентируются в соответствии с этими локальными магнитными полями. 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 энергетически 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 излучателям  $Se^{3+}$ . Этот процесс схематично показан на Рисунке 4.4. Другой причиной переориентации спинов рекомбинирующих центров и увеличения интенсивности послесвечения является частичная компенсация локального внутреннего магнитного поля ионов  $Gd^{3+}$  внешним магнитным полем.

Эксперименты по ОДМР дают дополнительные доводы в пользу такой интерпретации. Верхняя кривая на Рисунке 4.5 показывает спектр ОДМР (35 ГГц) в легированном церием гранате  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ . Сигнал ОДМР регистрировался

так же, как и в других гранатах с меньшим содержанием гадолиния, спектры которых приведены на том же рисунке - по интенсивности ФЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , возбуждаемой  $\sigma^-$ -поляризованным светом. Наблюдается только очень широкая неразрешенная линия ОДМР. Следует подчеркнуть, что во всем диапазоне магнитных полей, где наблюдается сигнал ОДМР, резонансное поглощение СВЧ-мощности происходит в результате ЭПР в системе спиновых подуровней ионов гадолиния. Было показано [32], что при низких температурах сигнал ЭПР в гадолиниевых гранатах уширяется из-за усиления намагничивания и широкого распределения внутренних статических полей.

Кривые 1 и 2 на Рисунке 4.5(a) показывают зависимость интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  от магнитного поля при воздействии модулированного с частотой 0,1 Гц СВЧ-поля 35 ГГц. Кривая 1: ФЛ возбуждалась  $\sigma^-$ -поляризованным светом 405 нм; кривая 2: ФЛ возбуждалась УФ светом дейтериевой лампы. Скорость развертки магнитного поля составляла 10 мТл/с. Условия возбуждения в первом случае такие же, как и в экспериментах с кристаллами гранатов с низким и средним содержанием гадолиния, описанных в предыдущих разделах. При  $\sigma^-$ -поляризованном возбуждении интенсивность ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивается при включении СВЧ-поля и ФЛ меняется с частотой модуляции СВЧ-поля.

Переходные характеристики воздействия модулированного СВЧ-поля на ФЛ в случае УФ возбуждения совершенно иные. Вставка на Рисунке 4.5(a) показывает различие в реакции ФЛ на модуляцию СВЧ-поля для двух типов возбуждения в увеличенном масштабе. Резкие скачки интенсивности ФЛ при УФ возбуждении происходят в момент отключения СВЧ-поля. Амплитуда скачков увеличивается с увеличением интервала времени, когда СВЧ поле отсутствовало, что показано на нижней кривой на вставке.

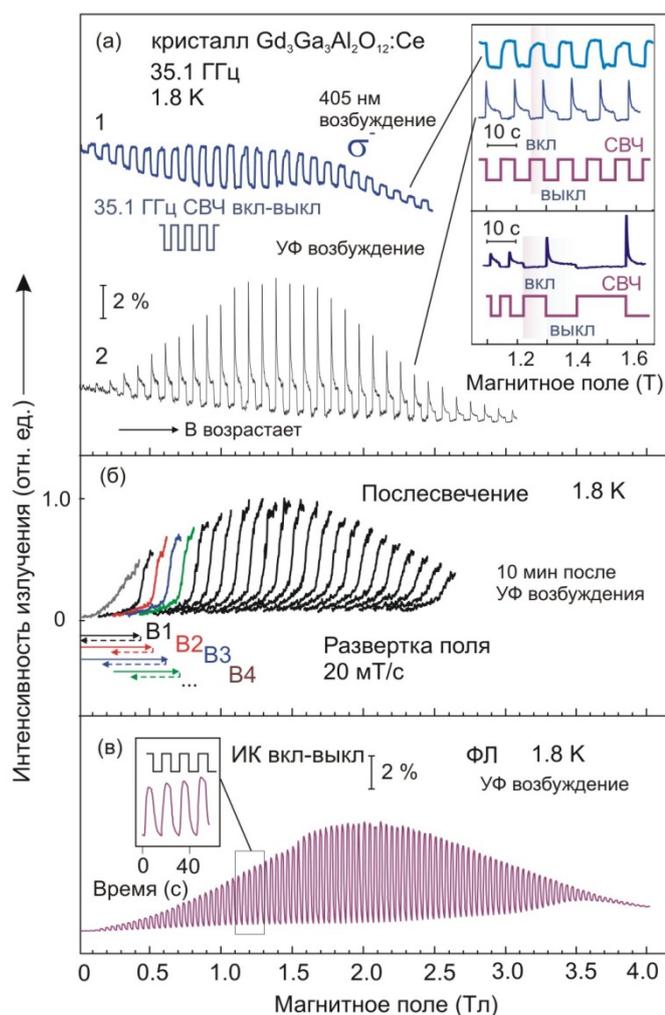


Рисунок 4.5 – Зависимость интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  от магнитного поля при приложении модулированного (0,1 Гц) СВЧ-поля при развертке магнитного поля (а); зависимость интенсивности послесвечения (520 нм, 1,8 К) в том же образце от магнитного поля (б); зависимость ФЛ в  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при УФ-возбуждении и дополнительной модулированной (0,2 Гц) фотостимуляции на 805 нм при развертке магнитного поля. Скорость развертки 10 мТл/с,  $T = 1,8 \text{ К}$  (в)

Амплитуда отклика интенсивности ФЛ на приложенное СВЧ-поле – это сигнал ОДМР  $\text{Gd}^{3+}$ , его зависимость от магнитного поля схожа с той, что показана на Рисунке 4.5 (верхняя кривая).

Наблюдаемая разница в поведении интенсивности ФЛ при разном возбуждении объясняется тем, что  $\sigma^-$ -поляризованном возбуждении в полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  интенсивность ФЛ отражает населенность спинового подуровня

$|+1/2\rangle$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ , а изменение интенсивности ФЛ под влиянием СВЧ-поля отражает изменения в спиновой поляризации ионов Gd из-за кросс-релаксации Gd-Ce. То есть ситуация схожа с той, что обсуждалась в предыдущих разделах.

УФ облучение гранатов, легированных церием, приводит к появлению радиационных дефектов, и их спин-зависимая рекомбинация является причиной длинного послесвечения. При УФ облучении возбуждение ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  происходит как напрямую, через полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (270 и 338 нм), так и через передачу энергии от рекомбинации возникших при облучении электронных и дырочных центров. На Рисунке 4.5(б) показана серия зависимостей интенсивности послесвечения от магнитного поля в кристалле  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  через 10 мин после УФ облучения. В этих измерениях производилась развертка магнитного поля от нуля до определенного значения, и затем быстрое уменьшение магнитного поля до меньшей величины, как показано на вставке на рисунке внизу. При каждом следующем сканировании магнитного поля наблюдалось резкое увеличение интенсивности послесвечения, скачок наблюдался при магнитном поле, соответствующем максимальному полю при предыдущем сканировании. Скорость развертки 20 мТл/с.

Послесвечение облученных кристаллов возникает из-за рекомбинации электронов и дырок на ловушках, созданных облучением, и может продолжаться долгое время после облучения. Известно, что эффективность рекомбинации электронно-дырочных пар зависит от взаимной ориентации спинов рекомбинирующих квазичастиц. То есть интенсивность процесса рекомбинации определяется степенью спиновой поляризации электронных  $P_e$  и дырочных  $P_h$  центров в соответствии с известной формулой  $I = I_0(1 - P_e P_h)$ , где  $I_0$  – интенсивность послесвечения в нулевом магнитном поле, которая медленно спадает со временем по гиперболическому закону,  $P_e P_h$  – спиновая поляризация электронных и дырочных центров. Рекомбинация происходит при антипараллельной ориентации спинов электронных и дырочных центров и запрещена при их одинаковой ориентации. ОДМР по туннельному послесвечению основан на простом принципе: при магнитном резонансе одного из

рекомбинирующих центров переорот спина приводит к увеличению интенсивности послесвечения [60].

Нас интересует только физический механизм воздействия магнитного поля и микроволнового резонанса на интенсивность рекомбинации, то есть переориентация спина одного из рекомбинирующих центров. Предположим, что изначально спины рекомбинирующих центров ориентированы в одном направлении вдоль локального магнитного поля в их позициях. Рекомбинация в таком случае запрещена. Все другие электронно-дырочные пары с антипараллельными спинами рекомбинируют при УФ-облучении или сразу после выключения УФ-подсветки, остаются только центры с параллельными спинами. Чтобы запустить рекомбинацию, необходимо переориентировать спин одного из потенциально рекомбинирующих центров, то есть инициировать или ЭПР-переходы для электронного или дырочного центра, или кросс-релаксацию иона  $Gd^{3+}$  с одним из центров рекомбинации.

На Рисунке 4.6 показана упрощенная схема возбуждения ионов  $Se^{3+}$  путем передачи энергии от рекомбинирующих e-h - пар и эффекты кросс-релаксации между ионами  $Gd^{3+}$  и спиновой системой  $S=1/2$  электронных (или дырочных) центров. Например, два средних уровня ( $M_S = -1/2$  и  $+1/2$ ) иона  $Gd^{3+}$  взаимодействуют с электронным центром, следовательно, только спиновая заселенность этих двух подуровней влияет на процесс кросс-релаксации. Изменение населенности этих двух спиновых подуровней  $Gd^{3+}$  воздействует на зеемановские уровни электронного или дырочного центра через кросс-релаксацию. Следует отметить, что на населенность спиновых подуровней  $Gd^{3+}$  ( $M_S = -1/2$  и  $+1/2$ ) также косвенно влияет релаксация внутри спиновой системы  $S = 7/2$  иона  $Gd^{3+}$ . То есть резонансные переходы между другими уровнями иона  $Gd^{3+}$ . В суперпарамагнетике спектр ЭПР, состоящий из набора линий ЭПР  $Gd^{3+}$ , превращается в непрерывную широкую линию ЭПР и резонансные условия (и переходы) ЭПР ионов  $Gd^{3+}$  выполняются в любых магнитных полях в пределах ширины этой линии.

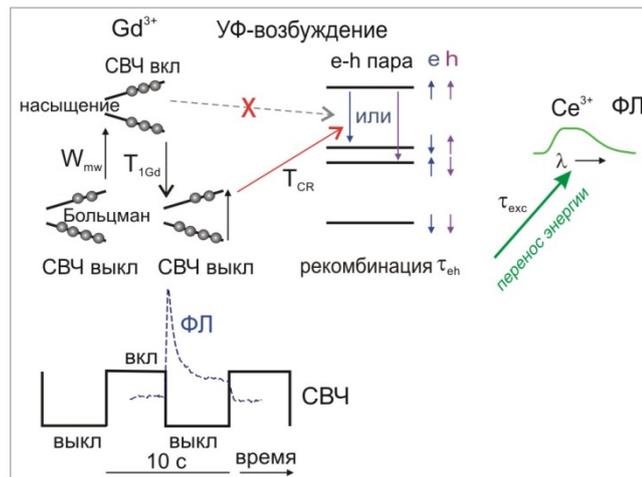


Рисунок 4.6 – Схема, объясняющая возбуждение излучения  $Ce^{3+}$  через передачу энергии от рекомбинирующих e-h пар при УФ-возбуждении и эффект кросс-релаксации между спиновой системой  $Gd^{3+}$  и системой  $S=1/2$  электронных (дырочных) центров окраски

Очевидно, насыщение ЭПР-переходов ионов  $Gd^{3+}$ , то есть выравнивание населенностей спиновых подуровней, приводит к подавлению кросс-релаксационных процессов переворота спина. В результате происходит накопление электронно-дырочных пар с параллельными спинами. Природа переходных скачков при ОДМР с модуляцией СВЧ-поля легко объясняется быстрым накоплением при включенном СВЧ-поле электронно-дырочных пар с параллельными спинами, для которых рекомбинация запрещена. При выключении СВЧ-поля населенность спиновых подуровней  $Gd^{3+}$  перераспределяется через передачу энергии решетке со временем релаксации  $T_{1Gd}$  и постепенно возвращается к больцмановскому распределению. В кросс-релаксации участвуют спиновые подуровни одного из рекомбинирующих центров, для которого расщепление спиновых подуровней примерно равно расщеплению спиновых подуровней ионов  $Gd^{3+}$ . Тогда ориентация спинов одного из рекомбинирующих центров меняется и избыток энергии рекомбинации передается излучающим состояниям ионов  $Ce^{3+}$ . Происходит резкое увеличение интенсивности излучения с последующим медленным уменьшением к новому равновесному значению.

В итоге мы можем выделить два физических процесса, лежащих в основе спин-зависимых явлений в гадолиниевых гранатах, легированных церием, которые влияют на люминесценцию ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Первый – детектирование ЭПР ионов  $\text{Gd}^{3+}$  по ФЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при возбуждении ЭПР-переходов между подуровнями ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и последующей кросс-релаксацией с ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , которая приводит к изменению населенности спиновых подуровней ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Процессы, происходящие в этом случае, одинаковы для гранатов с низким содержанием  $\text{Gd}^{3+}$  (0,1%  $\text{Gd}^{3+}$ , замещающего непарамагнитные ионы  $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Lu}^{3+}$  в YAG или LuAG), со средним содержанием ионов  $\text{Gd}^{3+}$  (4% – 8%) и при максимальной концентрации гадолиния (100%). В результате спектр ОДМР повторяет спектр ЭПР ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . При низких концентрациях гадолиния спектр представляет собой набор узких линий, при этом не все возможные сигналы ЭПР наблюдаются в спектре ОДМР. При средней концентрации Gd сигналы ОДМР уширяются и в спектре наблюдается больше сигналов  $\text{Gd}^{3+}$ . Появляются сигналы, которые могут быть приписаны комплексам ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . При максимальной концентрации гадолиния наблюдается одна широкая бесструктурная линия, так как ионы  $\text{Gd}^{3+}$  находятся под воздействием внутренних магнитных полей от окружающих гадолиний магнитных атомов. Следует отметить, что при подсветке УФ светом возможно прямое возбуждение ФЛ в полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и, следовательно, работают все эффекты кросс-релаксации, описанные выше.

Второй физический процесс реализуется при УФ возбуждении. При УФ возбуждении создаются электронные и дырочные центры, между ними может происходить рекомбинация, энергия рекомбинации передается ионам  $\text{Ce}^{3+}$ , что приводит к их фотолюминесценции. Механизм передачи энергии от рекомбинирующих электронно-дырочных пар к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  хорошо известен [25] и в настоящей работе не обсуждается.

Наличие локальных магнитных полей от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  приводит к значительному изменению процессов рекомбинации электронно-дырочных пар и такое воздействие особенно сильно проявляется в кристаллах с максимальным содержанием Gd, то есть в гадолиниевых гранатах. Эти эффекты проявляются в

широком диапазоне магнитных полей, близком к диапазону, в котором наблюдаются сигналы ЭПР в гадолиниевых гранатах. Особо подчеркнем, что любая электронно-дырочная пара, созданная ионизирующим УФ излучением в гадолиниевых гранатах, находится под воздействием магнитных полей ионов гадолиния.

Энергия, полученная при УФ облучении может быть высвобождена ИК-фотостимуляцией. Такая фотостимуляция может повлиять на пространственное распределение захваченных электронов и дырок и на ориентацию их спинов и, таким образом, усилить их рекомбинацию. На Рисунке 4.5(в) представлен отклик ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  на ИК-фотостимуляцию 805 нм, которая модулировалась при развертке магнитного поля.

Изменения в интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  под воздействием СВЧ-поля (ОДМР), воздействие ИК-фотостимуляции и увеличение интенсивности послесвечения в магнитном поле наблюдаются в очень широком диапазоне магнитных полей, что объясняется высокой низкотемпературной намагниченностью гадолиниевых гранатов и распределением внутренних магнитных полей. Все указанные эффекты зависят от величины внешнего магнитного поля, что говорит о парамагнитном состоянии радиационных дефектов, участвующих в этих процессах.

Наблюдение скачков сигналов ОДМР, индуцированных кросс-релаксацией при импульсном СВЧ-возбуждении может рассматриваться как метод изучения переходных процессов в мультиспиновых системах, включающих ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и электронно-дырочные центры. Как показано выше, в отличие от случая простого оптического возбуждения в полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , когда взаимодействуют только спиновые системы ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , в случае УФ возбуждения формируются электронные и дырочные центры, которые также имеют спиновые моменты. В результате происходят сложные процессы передачи энергии между спиновыми подсистемами, имеющие разную эффективность, то есть с разными вероятностями переходов между спиновыми состояниями.

Статическое и динамическое поведение спиновых систем и, следовательно, эффектов ОДМР, может быть описано системой кинетических уравнений, которая

представляет собой систему дифференциальных уравнений. Вероятности переходов между спиновыми уровнями характеризуются временем спин-решеточной релаксации для каждого центра и вероятностью передачи энергии электронно-дырочной рекомбинации к возбужденному состоянию ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Кросс-релаксация особенно эффективна, когда время кросс-релаксации  $T_{\text{CR}}$  равно или меньше времени спин-решеточной релаксации электронного (дырочного) центра  $T_{1e}$  ( $T_{1h}$ ). Влияние кросс-релаксации на рекомбинацию электронно-дырочных центров увеличивается при коротком времени релаксации  $T_{1\text{Gd}}$  в гадолиниевой спиновой подсистеме по сравнению со временем спин-решеточной релаксации электронов (дырок)  $T_{1e}$  ( $T_{1h}$ ). Влияние кросс-релаксации с системой  $\text{Gd}^{3+}$  увеличивается, если вероятность релаксации в системе спинов  $\text{Gd}^{3+}$  меньше чем вероятность ЭПР-переходов. В результате ЭПР-переходы в подсистеме  $\text{Gd}^{3+}$  выводят эту систему из состояния термического равновесия, и населенность спиновых подуровней сильно зависит от ЭПР-переходов.

Важный результат, полученный на этом этапе исследований, это короткое (порядка миллисекунд) время резкого возрастания сигнала и медленная релаксация. На основе этих наблюдений можно заключить, что процессы, ведущие к появлению сигнала ОДМР  $\text{Gd}^{3+}$  весьма быстры и характерные времена, а именно время ЭПР-перехода  $T_{\text{MW}}$ , когда включается СВЧ-поле, время спин-решеточной релаксации  $\text{Gd}^{3+}$   $T_{1\text{Gd}}$ , время кросс-релаксации  $T_{\text{CR}}$ , время электронно-дырочной рекомбинации  $\tau_{\text{eh}}$  и время передачи энергии рекомбинации к системе ионов церия  $\tau_{\text{exc}}$  не превышает 0,1 с. Относительно медленная релаксация сигнала ОДМР (порядка нескольких секунд) после выключения СВЧ-мощности и появление скачка интенсивности возможно объясняются спин-решеточной релаксацией в системе электронных и дырочных центров окраски при их переходе в другое спиновое состояние под влиянием оптического возбуждения и спин-зависимой рекомбинации в новой конфигурации локальных магнитных полей. Получение полного набора данных о характерных временах планируется в ходе предстоящих измерений импульсного ДЭЯР и ОДМР.

Таким образом, обнаружено фундаментальное различие рекомбинационных процессов в немагнитных и магнитных матрицах. В облученных гадолиниевых кристаллических гранатах и керамиках 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 объясняться 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. Сравнение зеемановского расщепления в малых магнитных полях (несколько мкэВ) и энергию излучения (несколько эВ), мы получаем выигрыш в энергии порядка  $1 \times 10^6$ . Этот эффект может быть общим для всех магнитных матриц.

Сильные внутренние магнитные поля и эффекты кросс-релаксации в кристаллах  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  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  $Ce^{3+}$ .

Наши эксперименты показали 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. Такое влияние позволяет выделить одиночный ион  $Ce^{3+}$ , в ближайшем

окружении которого находится одиночный (изолированный) магнитный ион (например,  $Gd^{3+}$ ).

# ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕР АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ В КАЧЕСТВЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ЗОНДОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ГРАДИЕНТОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ГРАНАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ

## 5.1 Исследования сцинтилляционных керамик иттрий-галлий-алюминиевых ( $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}$ ) и лютеций-галлий-алюминиевых ( $Lu_3(Ga,Al)_5O_{12}$ ) гранатов, легированных ионами $Ce^{3+}$ методом импульсного двойного электронно-ядерного резонанса

Ион  $Ce^{3+}$  имеет один  $4f$ -электрон и таким образом, представляет простейший пример  $5d-4f$ -эмиссии. Основное состояние иона  $Ce^{3+}$  -  $4f^1$  расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на два уровня,  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$  на расстоянии примерно  $2000\text{ см}^{-1}$  друг от друга, что приводит к излучению  $5d-4f$  в виде двух отдельных пиков, особенно при малой (менее единиц молярных процентов) концентрации ионов  $Ce^{3+}$ . В решетке граната  $5d$ -орбитали иона  $Ce^{3+}$  участвуют в химических связях и, следовательно, наблюдается сильное влияние окружения на расщепление уровня  $5d$  и на положение линий в спектре излучения.

Эффективность излучения зависит от положения иона  $Ce^{3+}$  в решетке граната и от его окружения, включая дефекты в ближайших узлах. Опубликован ряд статей, в которых рассматриваются оптические свойства иттрий-галлий-алюминиевых ( $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}$ ) и лютеций-галлий-алюминиевых ( $Lu_3(Ga,Al)_5O_{12}$ ) гранатов, легированных ионами  $Ce^{3+}$  в зависимости от соотношения  $Ga/Al$ . Целью исследований было изучение влияния замещения ионов  $Al^{3+}$  ионами  $Ga^{3+}$  на оптические свойства гранатов. До сих пор не существует единого мнения о последовательности, в которой происходит замещение ионов  $Al$  ионами галлия в октаэдрических и тетраэдрических узлах решетки гранатов [74, 75, 76]. Различная симметрия узлов приводит к различным свойствам, как будет показано в этой работе, посвященной применению методик импульсного ЭПР и ДЭЯР для изучения окружения ионов церия в порошках и керамиках гранатов.

Спектры ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  могут быть описаны простым спиновым гамильтонианом для системы с эффективным спином  $S=1/2$  с зеемановским взаимодействием и анизотропным  $g$ -фактором, который сильно зависит от состава граната  $(\text{C}_3(\text{A},\text{D})_5\text{O}_{12})$ , где  $\text{C}-\text{Y}$ ,  $\text{Lu}$ , редкоземельный элемент;  $\text{A}$  и  $\text{D}$  –  $\text{Al}$  или  $\text{Ga}$ ). Метод ЭПР позволяет получить детальную информацию о  $g$ -факторах парамагнитного центра, но в общем случае не дает информацию о сверхтонких взаимодействиях с окружающими магнитными ядрами, как и не позволяет изучать квадрупольные взаимодействия. Для этого применяется метод ДЭЯР.

На Рисунке 5.1 показан спектр ЭПР, зарегистрированный по электронному спиновому эху (ЭСЭ) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в керамике  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (0,2%  $\text{Ce}$ ) в  $X$ -диапазоне (9,4 ГГц). Вставка показывает схему ближайшего окружения иона  $\text{Ce}^{3+}$  с атомами алюминия в двух позициях:  $\text{A}$  и  $\text{D}$ . Расстояние между ионом  $\text{Ce}^{3+}$  и атомами алюминия в ближайшей октаэдрической и тетраэдрической позиции составляет 3,33 и 2,98 Å, соответственно. 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. Для данной напряженности магнитного поля  $B_0$  все спины, для которых выполняется условие резонанса  $B_0 = h\nu/(g(\theta)\mu_B)$ , то есть все спины, имеющие угол  $\theta$  относительно оси  $z$  дают вклад в спектр и рассматриваются как спиновый пакет. Крайние положения сигнала в спектре ЭПР получаются введением параметров  $g_x$ ,  $g_y$ , и  $g_z$  в условие резонанса. Отметим, что в случае  $g_x, g_y > g_z$  мы получаем  $B_0(g_x, g_y) < B_0(g_z)$  из-за обратной пропорциональности величин  $g$  и  $B_0$ . Форма спектров ЭПР, зарегистрированных в непрерывном режиме, рассчитывается относительно просто, так как интенсивность сигнала пропорциональна количеству центров в данном объеме. В настоящей работе сигналы ЭПР детектировались по двухимпульсному спиновому эху с фиксированным временем задержки  $t$  между импульсами. В этом случае изменения времени  $t$  приводит к эффектам модуляции, определяемым

окружающими парамагнитный центр ядрами. Эти эффекты обсуждаются ниже. Период модуляции близок к периоду ядерной прецессии, который зависит от напряженности магнитного поля.

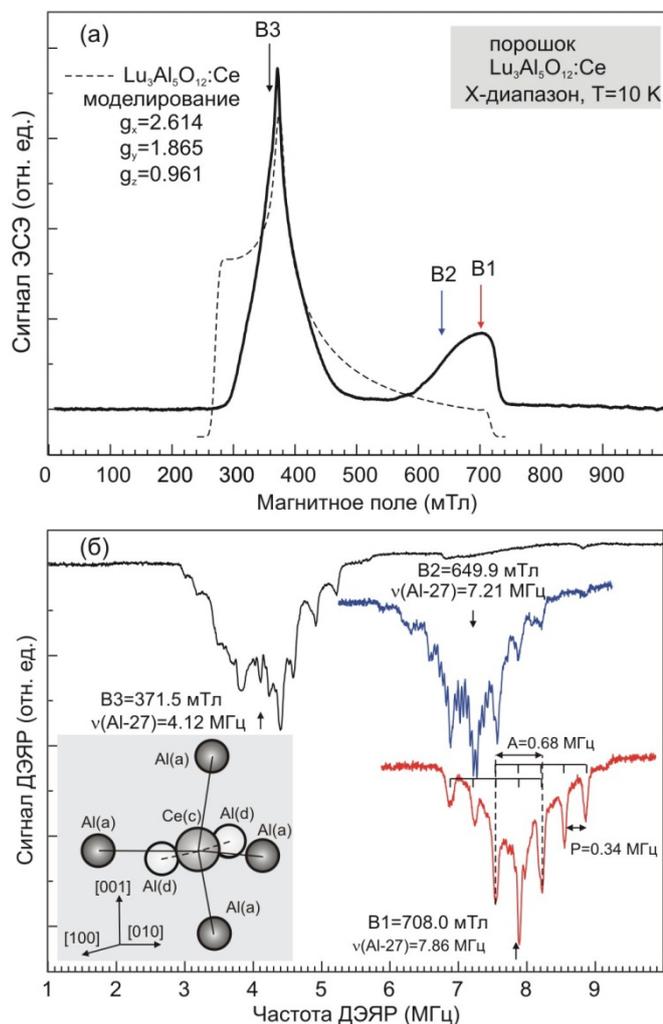


Рисунок 5.1 – Сигналы ЭПР (а) и ДЭЯР (б) ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , детектированные по ЭСЭ в керамике  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (0,2% Ce)

Измеренный сигнал ЭСЭ может исчезнуть в разных точках кривой модуляции, соответствующих ее максимуму, минимуму или между ними. Это обстоятельство сильно усложняет анализ формы линий ЭПР, зарегистрированному по ЭСЭ. Кроме того, такой расчет весьма непрост, так как времена релаксации зависят от ориентации центра в магнитном поле и от напряженности магнитного поля. На Рисунке 5.1(а) вертикальными стрелками отмечены положения линий  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристалле  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с главными

значениями  $g$ -фактора, взятыми из работы [29]:  $g_x = 2,614$ ,  $g_y = 1,865$ ,  $g_z = 0,961$ . Очевидно, что положения линий не всегда соответствуют сигналам в спектре ЭСЭ.

Спектры ДЭЯР измерялись в магнитных полях, отмеченных на Рисунке 5.1(а):  $B_1 = 708,0$  мТл,  $B_2 = 649,9$  мТл, и  $B_3 = 371,5$  мТл. На Рисунке 5.1(б) видны группы линий, расположенные симметрично относительно ядерных зеемановских частот алюминия ( $\nu(^{27}\text{Al})$ ), указанных стрелками. Эти группы линий возникают из-за сверхтонкого (СТ) и квадрупольного взаимодействий с соседними атомами алюминия. Для анализа спектров ЭПР и ДЭЯР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  используется следующий спиновый гамильтониан с  $S=1/2$ :

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \hat{g} \cdot \hat{S} + \sum_i (\hat{S} \cdot \hat{A}_i \cdot \hat{I}_i + \hat{I}_i \cdot \hat{P}_i \cdot \hat{I}_i - g_N \mu_N \vec{B} \hat{I}_i), \quad (5.1)$$

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  $\text{Ce}^{3+}$ . Первый член соответствует электронное зеемановское взаимодействие, остальные члены в гамильтониане отвечают СТ, квадрупольному и ядерному зеемановскому взаимодействию с окружающими ионами (у церия только четные изотопы  $^{140}\text{Ce}$  и  $^{142}\text{Ce}$  с ядерным спином  $I = 0$ ).  $g_N$  – ядерный  $g$ -фактор алюминия (галлия),  $\mu_B$  и  $\mu_N$  – магнетон Бора и ядерный магнетон, соответственно.

Параметры СТ взаимодействия могут быть описаны с помощью изотропной части  $a$  и анизотропных частей  $b$  и  $b'$ , которые связаны со значениями тензора СТ взаимодействия в главных координатах:  $A_{xx} = a - b + b'$ ,  $A_{yy} = a - b - b'$ ,  $A_{zz} = a + 2b$ . Диагональные матричные элементы ядерного квадрупольного взаимодействия в главных координатах:  $P_{xx} = -q + q'$ ,  $P_{yy} = q - q'$ ,  $P_{zz} = 2q$ . Здесь  $b'$  и  $q'$  означают отклонение от аксиальной симметрии, которым мы в настоящем анализе пренебрегаем ( $b'=0$  и  $q'=0$ ). В случае аксиально симметрии член в

гамильтониане, описывающий квадрупольное взаимодействие, может быть записан следующим образом:  $H_Q = P \left( I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right)$ , где  $P = 3/2 P_{zz} = 3q$  [59].

Изотропная компонента СТ взаимодействия отражает спиновую плотность волновой функции s-электрона на ядре; анизотропная часть отражает спиновую плотность волновой функции p-электрона. Для парамагнитного центра с  $S=1/2$  соответствующие частоты переходов ДЭЯР для взаимодействия с  $i$ -м ядром алюминия (галлия) записываются следующим выражением [59]:

$$\nu_i = 1/h \left| g_N \mu_N B_0 \pm \frac{1}{2} [a_i + b_i (3 \cos^2 \theta - 1)] \right| + 3m_q q_i (3 \cos^2 \theta - 1) , \quad (5.2)$$

где  $B_0$  – магнитное поле, соответствующее условиям резонанса ЭПР. Каждое ядро дает переходы в спектрах ДЭЯР, симметрично расположенные вокруг его ядерной зеемановской частоты:

$$\nu_z = g_N \mu_N B_0 / h \quad (5.3)$$

в приближении сильного магнитного поля. Знаки «+» и «-» в выражении означают линии ДЭЯР для  $M_s = +1/2$  и  $M_s = -1/2$ .

В случае ядерного спина  $I > 1/2$  (Al, Ga) следует учитывать квадрупольное взаимодействие ядра с градиентом электрического поля:

$$q_i = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{zz}(r_i) \quad (5.4)$$

Здесь  $Q_0$  – электрический квадрупольный момент Al (Ga) в единицах  $|e| \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ,  $V_{zz}(r_i)$  – градиент электрического поля и  $m_q = [m_I + (m_I + 1)]/2$  – среднее значение ядерных квантовых состояний  $m_I$ , между которыми происходят ядерные переходы. Для изотопа  $^{27}\text{Al}$  ядерный спин  $I=5/2$ , что дает пять значений  $m_q$ :  $\pm 2$ ,  $\pm 1$  и  $0$ . Таким образом, квинтет линий на Рисунке 5.1(б) возникает из-за квадрупольного взаимодействия  $^{27}\text{Al}$ . Естественная распространенность изотопа  $^{27}\text{Al}$  составляет 100 %, ядерный g-фактор  $g_N = 1,4566$ , электрический квадрупольный момент  $Q = 0,15$  (Приложение А в работе [59]).

Величины СТ и квадрупольного взаимодействий с ядрами алюминия не были известны до настоящей работы, так как эти взаимодействия не разрешаются в спектрах ЭПР.

Величина изотропного СТ взаимодействия ( $A=0,68$  МГц) позволяет сделать оценку спиновой плотности s-электрона на ядре алюминия. Волновая функция неспаренного электрона может быть приближенно описана как линейная комбинация атомных орбиталей с центром на атомах алюминия, окружающих ион  $\text{Ce}^{3+}$ :

$$\psi = \alpha\psi_{3s} + \beta\psi_{3p}, \quad \alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (5.5)$$

По поводу анизотропной части СТ взаимодействия могут быть сделаны только некоторые предположения. Предполагая реализацию  $sp^3$ -гибридизации, что наиболее вероятно в нашем случае, 25% спиновой плотности локализовано на s-орбитали и 75% спиновой плотности находится на p-орбитали. В таком случае общая спиновая плотность примерно в 4 раза больше, чем измеренное значение для неспаренного s-электрона, что составляет примерно 0,1% от спиновой плотности свободного атома Al. Мы использовали данные [77], где константа изотропного СТ взаимодействия для 3s-волновой функции свободного атома алюминия составляет  $\approx 3911$  МГц и константа анизотропного СТ взаимодействия для 3p-волновой функции примерно в 20 раз меньше.

Квадрупольное расщепление зависит от ориентации магнитного поля относительно направления градиента электрического поля. Величина этого расщепления меняется от  $P$  в перпендикулярной ориентации магнитного поля до  $2P$  в параллельной, проходя через 0 при угле примерно  $55^\circ$ . Далее, следует рассмотреть сложную комбинацию СТ и квадрупольного взаимодействий, которая тоже зависит от ориентации. Наиболее вероятная ориентация парамагнитного центра в керамике или порошке – это перпендикулярная ориентация, так как количество центров, дающих вклад в спектр гораздо больше для перпендикулярной плоскости, чем вдоль параллельной оси. Следовательно расщепление между наиболее интенсивными соседними линиями будет равно  $P$ ,

если принять СТ взаимодействие изотропным. Для получения более точной информации о параметрах спинового гамильтониана следует использовать монокристаллы и изучить угловые зависимости сигналов ЭПР и ДЭЯР, что требует больших усилий и времени. Преимущество керамических или порошкообразных образцов состоит именно в том, что сама природа создает среднее по всем ориентациям и показывает главные параметры спектров ЭПР и ДЭЯР.

Приведенные выше утверждения работают только в случае спектров порошков центров с изотропным  $g$ -фактором. В нашем описании мы опираемся на тот факт, что в каждом случае мы рассматриваем не весь спектр, а только его часть с ограниченным диапазоном вариаций  $g$ -фактора. Таким образом, мы имеем дело с квазиизотропным поведением  $g$ -фактора. Мы планируем расширить наши экспериментальные возможности (больше точек по магнитному полю в спектрах ЭПР по ЭСЭ, больше образцов, включая монокристаллические) и произвести более точные расчеты. Следует отметить, что сигналы ДЭЯР не наблюдались в экспериментах по ЭПР в непрерывном режиме.

Разрешенное ядерное квадрупольное расщепление дает возможность прямого определения градиента электрического поля на ядре. Как правило, рассматриваются два источника градиента электрического поля  $V_{zz}(r_i)$ : (1) собственный градиент электрического поля в различных позициях в кристаллической решетке, который возникает из-за кристаллической структуры граната; (2) плотность неспаренного заряда на  $np$ -орбитали ( $3p$ -орбиталь иона  $^{27}\text{Al}$ ). Исходя из величины анизотропной части СТ взаимодействия, ожидаемая величина градиента по второму пункту должна быть крайне мала и мы можем оценить вклад градиента электрического поля решетки граната. Квадрупольное взаимодействие от ядер  $^{27}\text{Al}$ , окружающих ион  $\text{Ce}^{3+}$  составляет  $P \approx 0,34$  МГц и градиент электрического поля составляет  $V_{zz}(\text{Al}) = 1,25 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ .

На Рисунке 5.1(б) видны как минимум два типа сигналов ДЭЯР алюминия, отличающиеся по величине квадрупольного взаимодействия. Известно, что алюминий может занимать две позиции в кристаллической решетке граната

( $C_3A_2D_3O_{12}$ ), октаэдрическую позицию (A) и тетраэдрическую (D). Так как градиенты электрического поля для двух позиций могут различаться, квадрупольное расщепление для ядер  $^{27}Al$  будет различным. Мы делаем вывод, что большое и малое расщепления соответствует положению алюминия в этих двух возможных позициях. Для идентификации конкретной позиции необходимо знать градиент электрического поля в разных позициях в алюминиевом гранате. Для этого следует использовать данные ЯМР или теоретических расчетов. В работе [78] приведены расчетные и экспериментальные данные по градиентам электрического поля в узлах алюминия в различных гранатах. Показано, что градиент электрического поля в тетраэдрической позиции (d) в несколько раз больше аналогичной величины в октаэдрическом узле (A). Таким образом, мы можем сделать вывод, что сигналы с большим квадрупольным расщеплением соответствуют СТ взаимодействию с ядром алюминия, занимающего тетраэдрические узлы в решетке (D), в то время как сигналы с малым квадрупольным расщеплением отвечают Al в октаэдрических узлах (A). Таким образом, данные ДЭЯР могут быть использованы в смешанных гранатах для изучения процессов замещения.

На Рисунке 5.2 показаны спектры ЭПР по ЭСЭ (а) и ДЭЯР ионов  $Se^{3+}$  в керамическом образце  $Y_3Ga_2Al_3O_{12}:Ce$ . Магнитные поля  $B_1=655,0$  мТл и  $B_2=335,2$  мТл соответствуют значениям, при которых производились измерения ДЭЯР. Положения линий с  $g$ -факторами, соответствующими главным значениям  $g$ -тензора в монокристаллах  $Y_3Ga_5O_{12}:Ce$  ( $g_x=2,00$ ,  $g_y=1,63$ ,  $g_z=0,85$  [22]) показаны вертикальными черточками. Вставка на Рисунке 5.2(b) показывает центральную часть спектра ДЭЯР для  $B_1=655,0$  мТл в увеличенном масштабе. Для сравнения пунктиром показана центральная часть спектра ДЭЯР в  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$  для  $B_2=649,9$  мТл из Рисунка 5.1(б). Стрелки показывают зеемановскую частоту  $^{27}Al$ . Видно, что расщепление между соседними линиями примерно одинаково и составляет примерно 0,05 МГц.

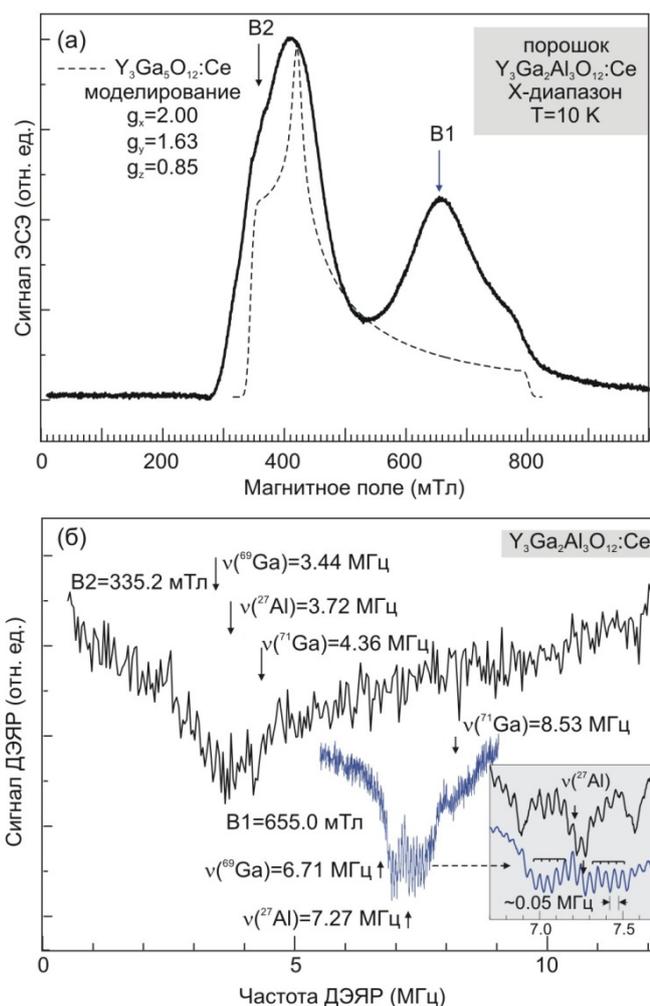


Рисунок 5.2 – Сигнал ЭПР по ЭСЭ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (а); сигнал ДЭЯР по ЭСЭ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (б); на вставке показана в увеличенном масштабе центральная часть спектра ДЭЯР для поля В1. Для сравнения пунктирной линией показана центральная часть спектра ДЭЯР в  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (0,2 % Ce) для поля  $B=649,9$  мТ с Рисунка 5.1(б)

Можно сделать вывод, что это расщепление представляет собой квадрупольное расщепление алюминия, занимающего октаэдрические узлы (А) с меньшим градиентом электрического поля. Следовательно,  $P \approx 0,05$  МГц и градиент электрического поля  $V_{zz}(\text{Al}) = 1,8 \times 10^{20} \text{V/m}^2$ . Для объяснения наличия большего количества линий, чем это ожидается для чистого СТ взаимодействия, мы предполагаем существование взаимодействия с различными константами  $A \approx 0,35, 0,65$  МГц из-за комбинации нескольких локальных окружений. Естественно, СТ и квадрупольные взаимодействия с разными типами атомов Al могут иметь

различную величину, что и наблюдается в эксперименте. Возможно несколько конфигураций ближайшего окружения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и в эксперименте наблюдается усредненная картина. СТ взаимодействие с соседними атомами Al предположительно переносится через лигандные атомы кислорода, которые окружают церий и алюминий.

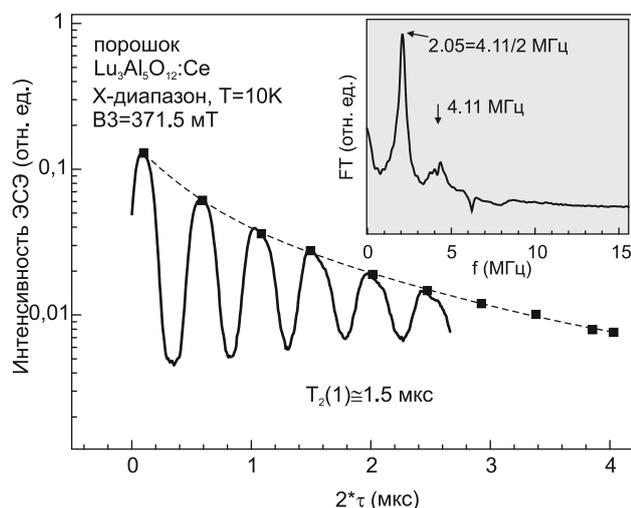


Рисунок 5.3 – Процесс затухания поперечной намагниченности в керамике  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . Осцилляции объясняются ларморовской прецессией магнитных моментов окружающих ядер

В отличие от алюминия, в случае галлия не наблюдается разрешенной структуры сигналов. У галлия есть два изотопа,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $I=3/2$ , 60,1 %,  $g_N=1,3444$ ,  $Q=0,168$  и  $^{71}\text{Ga}$ ,  $I=3/2$ , 39,9 %,  $g_N=1,7082$ ,  $Q=0,106$  [59]. Величины квадрупольных моментов галлия близки к значениям для алюминия, так что можно предполагать сравнимые величины квадрупольных расщеплений. Однако СТ взаимодействие для изотопов галлия должно быть в несколько раз больше в сравнения с СТ взаимодействием с ядрами  $^{27}\text{Al}$ .

Как показано в статье [77], константа изотропного СТ взаимодействия для 4s-электрона изотопа  $^{69}\text{Ga}$  составляет 12,210 МГц (15,515 МГц в случае  $^{71}\text{Ga}$ ), что в три раза больше, чем в случае  $^{27}\text{Al}$ . Соответственно из-за усреднения в спектрах порошков линии существенно уширяются и спектральное разрешение ухудшается, СТ структуры не наблюдается. Нами исследованы когерентные свойства системы спинов  $\text{Ce}^{3+}$  в порошках и керамиках гранатов. Контроль

времени релаксации  $T_2$  проводилось путем измерения амплитуды сигнала ЭСЭ в последовательности импульсов Хана  $\pi/2\_ \tau\_ \pi$ , в которой время  $\tau$  варьировалось от 180 нс до 2,2 мс,  $\pi/2=16$  нс. На Рисунке 5.3 показан спектр затухания поперечной намагниченности в керамике  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . Осцилляции в спектре объясняются ларморовской прецессией магнитных моментов ядер окружающих ион  $\text{Ce}^{3+}$  атомов. Такие измерения показывают наличие в окружении примеси  $\text{Ce}^{3+}$  нескольких магнитных ядер. СТ взаимодействие с ядерными спинами алюминия в сочетании с высокой яркостью излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  может быть использовано как интерфейс между фотонами и ядерной спиновой памятью с большим временем жизни [8, 9]. Время релаксации  $T_2$  составляет 1,5 мс. Оценка величины времени  $T_1$  приводит к величине 20 мс при 10 К.

Таким образом, в настоящей работе проведено измерение СТ и квадрупольных взаимодействий ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в порошках и керамиках сцинтилляторов на основе гранатов. Задачей было изучение пространственного распределения спиновой плотности неспаренного электрона иона  $\text{Ce}^{3+}$  и определение градиента электрического поля на окружающих церий ионах алюминия и галлия. Показано, что анизотропия g-фактора сигналов  $\text{Ce}^{3+}$  может быть использована в экспериментах по ДЭЯР для контроля ближайшего окружения примеси в керамиках смешанных гранатов и позволяет различить галлий и алюминий в составе ближайшего окружения примесного иона церия. Получены первые результаты исследований ядерных квадрупольных взаимодействий алюминия в керамиках граната, которые позволяют различить октаэдрические и тетраэдрические положения алюминия в решетке. Применение импульсных методик ЭПР и ДЭЯР дало информацию о когерентности системы спином  $\text{Ce}^{3+}$ . Планируется расширение возможностей экспериментальных установок (увеличение количества точек по магнитному полю в спектрах ЭПР по ЭСЭ, использование других образцов, включая монокристаллические) для проведения более детальных исследований и расчетов.

## 5.2 Исследования керамик иттрий-алюминиевых ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), иттрий-галлиевых ( $Y_3Ga_5O_{12}$ ), и смешанных иттрий-галлий-алюминиевых ( $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}$ ) гранатов, легированных ионами $Mn^{2+}$ методом импульсного двойного электронно-ядерного резонанса

Переходные элементы, такие как марганец, оказывают большое влияние на излучательную способность сцинтилляторов. Одной из задач работы было сравнение сверхтонких и квадрупольных взаимодействий с лигандными ядрами алюминия и галлия для парамагнитных центров церия и марганца, то есть для изоэлектронного нейтрального иона в решетке и для иона, имеющего избыточный отрицательный заряд, требующий зарядовой компенсации.  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  выбраны потому, что они занимают одну, доэктаэдрическую (С) позицию в решетке алюминиевых гранатов [79].

Электронная конфигурация иона  $Mn^{2+}$  -  $3d^5$  (состояние  ${}^6S_{5/2}$ ). Спектр ЭПР иона  $Mn^{2+}$  в кристалле состоит из пяти разрешенных компонент тонкой структуры:  $M_S = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ,  $M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ , где  $M_S$  = магнитное квантовое число электронного спина  $S=5/2$ . Каждая компонента тонкой структуры расщеплена на шесть линий сверхтонким (СТ) взаимодействием между спином электрона и ядром  ${}^{55}Mn$  с ядерным спином  $I=5/2$  и 100% распространенностью. Линии тонкой структуры сильно анизотропны, поэтому в керамиках усреднение по всем возможным ориентациям и по всем магнитно-неэквивалентным центрам марганца дает сглаживание анизотропных линий ЭПР и увеличение интенсивности с малой угловой зависимостью.

На Рисунке 5.4 показаны сигналы ЭПР по ЭСЭ  $Mn^{2+}$  в керамиках  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$ ,  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  и в смешанной керамике  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$ . Наибольшую относительную интенсивность имеют линии, соответствующие переходу  $M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ , так как у них наименьшая угловая зависимость. Также указаны слабые частично разрешенные секстеты, принадлежащие переходам  $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ . Компоненты тонкой структуры соответствующие  $M_S = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$

не наблюдаются, так как имеют слишком малую интенсивность. Магнитные поля, на которых детектировались сигналы ДЭЯР помечены стрелками.

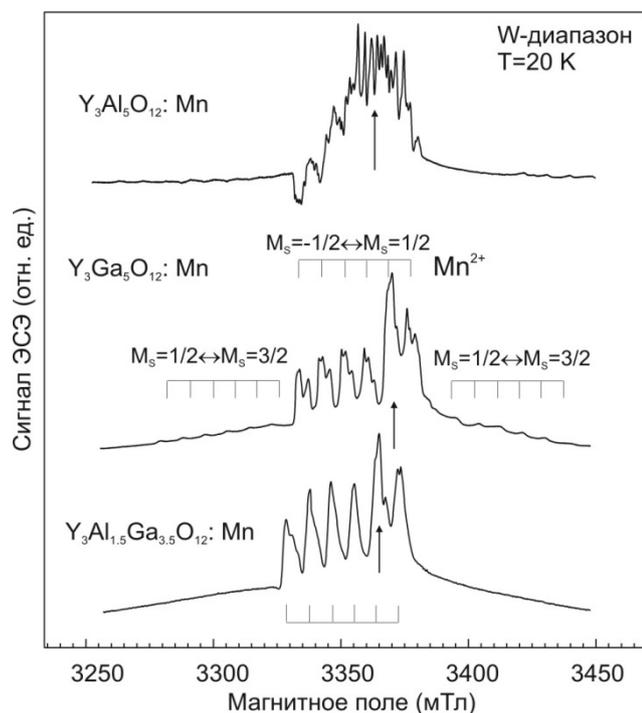


Рисунок 5.4 – Спектры ЭПР по ЭСЭ (94 ГГц)  $Mn^{2+}$  в керамиках  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$ ,  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  и в смешанной керамике  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$ . Помечены центральные интенсивные линии, соответствующие переходу  $M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  и слабые частично разрешенные секстеты, принадлежащие переходам  $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$

Для анализа спектров ЭПР  $Mn^{2+}$  использовался следующий спиновый гамильтониан:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \hat{g} \cdot \hat{S} + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E(S_x^2 - S_y^2) + \sum_i (\hat{S} \cdot \hat{A}_i \cdot \hat{I}_i + \hat{I}_i \cdot \hat{P}_i \cdot \hat{I}_i - g_N \mu_N \vec{B} \cdot \hat{I}_i) \quad (5.6)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\hat{S}$  – оператор электронного спина. Ион  $Mn^{2+}$  имеет практически изотропный g-фактор  $g \approx 2,0$ , D и E – параметры расщепления в нулевом поле. Первый член описывает зеемановское взаимодействие, второй и третий члены – расщепление тонкой структуры (для  $S > 1/2$ ). Последний член описывает СТ, квадрупольное и ядерное зеемановское взаимодействия с ионами

лигандов. Здесь  $\hat{I}_i$  – операторы ядерного спина  $i$ -го ядра алюминия (галлия), которые суммируются по всем ядрам алюминия (галлия), которые взаимодействуют с электроном. Здесь  $g_N$  – ядерный  $g$ -фактор алюминия (галлия) ли марганца,  $\mu_N$  – ядерный магнетон. Для упрощения мы предполагаем, что для ионов марганца  $i=1$ .

При измерениях ЭПР, как правило, не удается получить информацию о СТ взаимодействиях с соседним ядрами и получить информацию о квадрупольных взаимодействиях. Для этих целей служит ДЭЯР, особенно на высокой частоте, когда Ларморовские частоты алюминия и галлия могут быть разделены.

На Рисунке 5.5 показаны спектры ДЭЯР по ЭСЭ  $Mn^{2+}$  в диапазоне частот, близкому к ларморовским частотам  $^{27}Al$ ,  $^{69}Ga$ , и  $^{71}Ga$  в трех керамических образцах:  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$  (сверху),  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  (середина), и в смешанной керамике  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$  (снизу). Спектры измерялись при магнитных полях, отмеченных на Рисунке 5.4 стрелочками. Видны отмеченные стрелочками ядерные зеемановские частоты  $\nu(^{27}Al)$ ,  $\nu(^{69}Ga)$  и  $\nu(^{71}Ga)$ , симметрично вокруг которых расположены группы линий. Эти группы возникают благодаря СТ и квадрупольному взаимодействию (QI)  $Mn^{2+}$  с соседними ядрами алюминия и галлия в октаэдрических (a) и тетраэдрических (d) позициях.

У галлия есть два стабильных изотопа,  $^{69}Ga$ ,  $I = 3/2$ , 60,1%,  $g_N = 1,3444$ ,  $Q = 0,168$  и  $^{71}Ga$ ,  $I = 3/2$ , 39,9%,  $g_N = 1,7082$ ,  $Q = 0,106$  (Appendix A in Ref. 9). Для  $^{71}Ga$  и  $^{69}Ga$   $\nu_L = 43,68$  MHz и 34,27 MHz, соответственно. Оба изотопа галлия имеют ядерный спин  $I = 3/2$ , что дает три значения  $m_q = \pm 1$  и 0. Таким образом, триплеты на Рисунке 5.5 (средний и нижний спектры) возникают из-за квадрупольного взаимодействия с  $^{71}Ga$  ( $^{69}Ga$ ). Величины квадрупольных моментов галлия близки к таковым для  $^{27}Al$ , так что квадрупольные расщепления близки.

В спектрах ДЭЯР керамик  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  и  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$  сигналы  $^{69}Ga$  менее интенсивны, хотя его концентрация почти вдвое превосходит естественную распространенность изотопа  $^{71}Ga$ . Это может объясняться эффектом слепого пятна, который влияет на часть спектра, соответствующего  $^{69}Ga$ . Этот эффект известен как один из недостатков импульсного ДЭЯР с последовательностью

импульсов Мимса [10]. Слепое пятно проявляется в том случае, когда ДЭЯР-переходы индуцируют сдвиг частоты, равный  $2\pi(n/\tau)$ , где  $n = 0, \pm 1, \pm 2$  и т.д. Во избежание потерь линий в спектре, необходимо произвести несколько измерений ДЭЯР с различными значениями  $\tau$  и восстановить полный спектр по нескольким сканам.

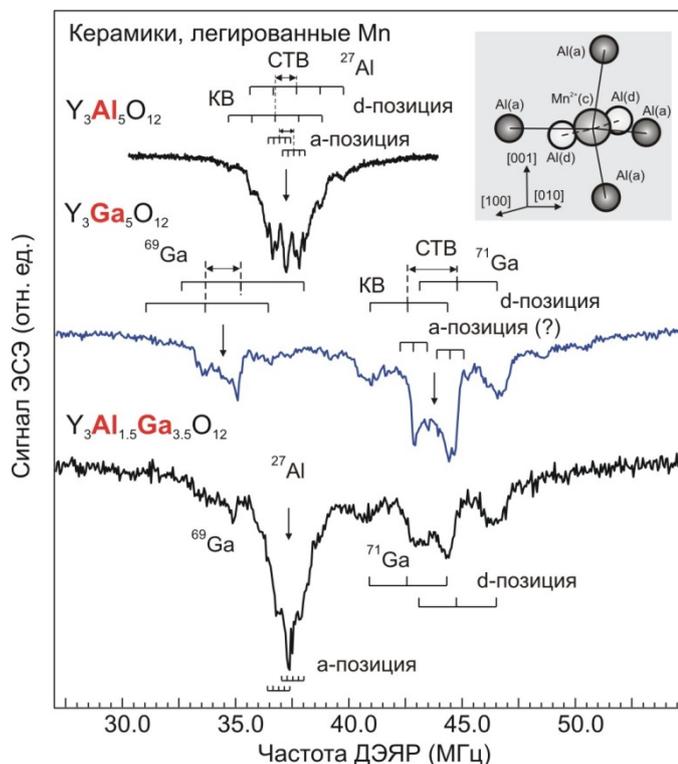


Рисунок 5.5 – Спектры ДЭЯР по ЭСЭ Al и Ga в трех керамических образцах:  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$  (сверху),  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  (середина), и в смешанной керамике  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$  (снизу). Стрелочками отмечены ларморовские частоты  $\nu(^{27}Al)$ ,  $\nu(^{69}Ga)$  и  $\nu(^{71}Ga)$ . Показаны сверхтонкие (НФИ) и квадрупольные (QI) расщепления. Вставка: схема ближайшего окружения иона  $Mn^{2+}$  с атомами Al (Ga) в двух позициях

На Рисунке 5.5 наблюдается как минимум 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). Как показывают расчеты градиентов электрического поля, а также измерения методом ЯМР, в алюминиевых гранатах градиент электрического поля в тетраэдрической позиции (d) алюминия в

несколько раз больше, чем в октаэдрической позиции (а) [78]. Сигналы ДЭЯР с большим квадрупольным расщеплением принадлежат ионам Al в тетраэдрических позициях, а сигналы с меньшим расщеплением – ионам Al в октаэдрической позиции. Таким образом, данные ДЭЯР могут быть использованы для изучения процессов замещения Al-Ga в смешанных гранатах.

В средней и нижней части Рисунка 5.5 показаны спектры ДЭЯР по ЭСЭ в керамике  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  и смешанной керамике  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$ . Для  $^{71}Ga$  и  $^{69}Ga$   $\nu_L = 43,68$  МГц и  $34,27$  МГц, соответственно. Из Рисунка 5.5 очевидно, что добавление галлия в керамику  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$  приводит к относительному уменьшению сигналов Al в тетраэдрической позиции, по сравнению с октаэдрической позицией. В смешанной керамике  $Y_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}:Mn$  относительная амплитуда сигналов ДЭЯР Ga в тетраэдрической позиции по сравнению с октаэдрической позицией больше, чем в случае керамики  $Y_3Ga_5O_{12}:Mn$ . Таким образом, мы можем утверждать, что галлий замещает алюминий начиная с тетраэдрических позиций. Это заключение находится в согласии с результатами работ, в которой изучался ДЭЯР алюминиевых и алюминивно-галлиевых гранатов, легированных церием.

Изотропная компонента СТ взаимодействия отражает спиновую плотность волновой функции s-электрона на ядре, а анизотропная часть отражает спиновую плотность волновой функции p-электрона. Для парамагнитного центра с  $S=1/2$  или для перехода  $M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  иона  $Mn^{2+}$  соответствующие частоты ДЭЯР для взаимодействия с i-м ядром алюминия (галлия) даются следующим выражением:

$$\nu_i = \frac{1}{h} \left| g_N \mu_N B_0 \pm \frac{1}{2} [a_i + b_i(3 \cos^2 \theta - 1)] \right| + 3m_q q_i (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (5.7)$$

где  $B_0$  – магнитное поле, соответствующее условиям ЭПР [59]. Каждое ядро дает переходы ДЭЯР, симметрично расположенные вокруг его ядерной зеемановской частоты  $\nu_z = g_N \mu_N B_0 / h$

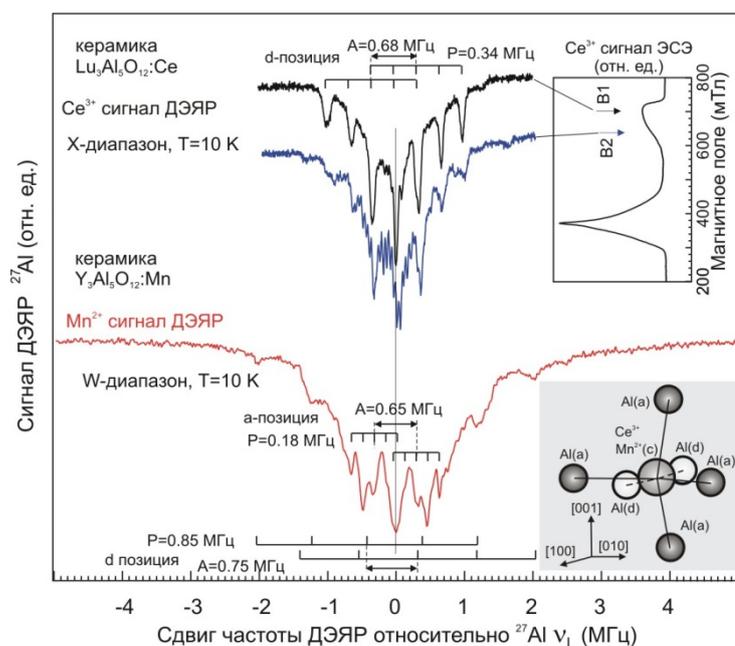


Рисунок 5.6 – Сравнение сверхтонких (HFI) и квадрупольных (QI) взаимодействий ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в керамиках гранатов. Спектры ДЭЯР показаны в одном масштабе, частота, соответствующая ларморовской частоте в магнитном поле, при котором измерялся ДЭЯР, принята за ноль. Для  $\text{Ce}^{3+}$  показано два спектра ДЭЯР, записанные в магнитных полях  $B_1=708,0$  мТ и  $B_2=649,9$  мТ усредненного спектра ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , показанного на верхней вставке. На нижней вставке показано ближайшее окружение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  с атомами алюминия в двух позициях

В приближении магнитного поля. Знаки «+» и «-» соответствуют линиям ДЭЯР для  $M_S = +1/2$  и  $M_S = -1/2$ , соответственно.

Если ядерный спин  $I > 1/2$  (Al, Ga) необходимо принимать в расчет квадрупольное взаимодействие с градиентом электрического поля:

$$q_i = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{zz}(r_i) \quad (5.8)$$

Здесь  $Q$  – электрический квадрупольный момент Al(Ga) в единицах  $|e| \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ,  $V_{zz}(r_i)$  – градиент электрического поля и

$$m_q = (m_I + (m_I + 1))/2 \quad (5.9)$$

Среднее значение магнитных квантовых чисел  $m_I$  между которыми происходят ядерные переходы. Природная распространенность  $^{27}\text{Al}$  составляет 100%, ядерный g-фактор  $g_N = 1,4566$  и электрический квадрупольный момент  $Q =$

0,15. Для  $^{27}\text{Al}$  ядерный спин  $I=5/2$ , что дает пять значений  $m_q = \pm 2, \pm 1, 0$ . Таким образом, квинтет на Рисунке 5.6 (сверху) возникает из-за квадрупольного взаимодействия  $^{27}\text{Al}$ .

Квадрупольное расщепление, определяемое ядрами  $^{27}\text{Al}$ , окружающими ион  $\text{Mn}^{2+}$  (см. Рисунок 5.5, сверху) составляет  $P \approx 0,85$  МГц, градиент электрического поля  $V_{zz}(\text{Al}) = 3,125 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ . Мы считаем, что это расщепление возникает от ядер алюминия, находящихся в тетраэдрических позициях с большим градиентом электрического поля. СТ взаимодействие для этой позиции  $A(d) = 0,75$  МГц. Меньшее расщепление между соседними линиями  $P \approx 0,18$  МГц возникает благодаря квадрупольному расщеплению от алюминия в октаэдрических позициях (а) с градиентом электрического поля  $V_{zz}(\text{Al}) \approx 6,5 \times 10^{20} \text{V/m}^2$ . СТ взаимодействие для  $a$ -позиции составляет  $A(a) = 0,65$  МГц. Так как существует несколько возможных конфигураций ближайшего окружения иона  $\text{Mn}^{2+}$ , то мы наблюдаем усредненную картину. Предполагается, что СТ взаимодействие с соседними ядрами  $\text{Al}$  передается через лигандные атомы кислорода, которые окружают марганец и алюминий.

В Таблице 1 суммированы параметры  $P$ ,  $V_{zz}$  и  $A$  для двух позиций ядер  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{27}\text{Al}$ , окружающих ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$  и  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ . Очевидно, что градиент электрического поля на алюминии и галлии для обеих позиций ( $d$  и  $a$ ) близки по величине.

Таблица 1 – Квадрупольные расщепления ( $P$ ), градиенты электрического поля ( $V$ ) и константы СТ взаимодействия ( $A$ ) с ядрами  $^{27}\text{Al}$  и  $^{71}\text{Ga}$  в ближайшем окружении примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

			Тетраэдрическая позиция (d)			Октаэдрическая позиция (a)		
Кристалл	Примесный ион	Изотоп	$P$ (МГц)	$V_{zz}$ (В/м <sup>2</sup> )	$A$ (МГц)	$P$ (МГц)	$V_{zz}$ (В/м <sup>2</sup> )	$A$ (МГц)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Ce	$^{27}\text{Al}$	0,34	$1,25 \times 10^{21}$	-	0,05	$1,8 \times 10^{20}$	-
	Mn	$^{27}\text{Al}$	0,85	$3,125 \times 10^{21}$	0,75	0,18	$6,5 \times 10^{20}$	0,65
$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	Mn	$^{71}\text{Ga}$	1,78	$2,75 \times 10^{21}$	2,2	0,5	$7,7 \times 10^{20}$	$\approx 1,9$

Величина изотропного СТ взаимодействия позволяет оценить спиновую плотность s-электрона на ядрах алюминия и галлия. Волновая функция неспаренного электрона может быть аппроксимирована линейной комбинацией атомных орбиталей с центром на атомах алюминия, окружающих ион  $Mn^{2+}$  или  $Se^{3+}$  в виде:

$$\Psi = \alpha(\psi_{3s}) + \beta(\psi_{3p}), \alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (5.10)$$

Для Ga волновые функции  $\psi_{4s}$  и  $\psi_{4p}$ . Об анизотропной части СТ взаимодействия можно только сделать некие предположения. Предполагая *sp*3-гибридизацию, что наиболее вероятно, 25% спиновой плотности находится на s-орбитали, и 75% спиновой плотности локализовано на p-орбитали. В таком случае общая спиновая плотность примерно в 4 раза больше, чем измеренное значение для неспаренного s-электрона, что составляет примерно 0,1% значения для свободного атома Al. Данные получены из работы [77], где константа изотропного СТ взаимодействия для 3s-волновой функции составляет 3911 МГц, а константа анизотропного СТ взаимодействия для 3p-волновой функции примерно в 20 раз меньше. Таблица 12 из работы [77] показывает, что константа изотропного СТ взаимодействия атома  $^{69}Ga$  для 4s-электрона составляет 12210 МГц (15515 МГц для  $^{71}Ga$ ), что более чем в три раза больше, чем для атома  $^{27}Al$ . Похожее соотношение наблюдалось для СТ взаимодействий с алюминием и галлием, что показывает что спиновая плотность неспаренного электрона  $Mn^{2+}$  около алюминия и галлия примерно одинакова.

Квадрупольное расщепление зависит от ориентации магнитного поля относительно направления градиента электрического поля. Для керамических образцов наиболее вероятная ориентация центра в магнитном поле близка к перпендикулярной ориентации, так как количество центров, дающих вклад в спектр, имеющих ориентацию в перпендикулярной плоскости гораздо больше, чем ориентированных вдоль оси. Следовательно, расщепление между самыми интенсивными ближайшими линиями следует рассматривать как величину Р, если СТ взаимодействие считать изотропным. Преимущество керамических образцов

состоит в том, что сама природа усредняет все ориентации и выделяет главные параметры сигналов ЭПР и ДЭЯР.

Разрешенная ядерная квадрупольная структура дает возможность определить градиент электрического поля на ядре. Обычно рассматривают два источника градиента электрического поля  $V_{zz}(r_i)$ : встроенный градиент электрического поля в различных позициях в решетке граната, возникающий из-за кристаллической структуры граната и зарядовая плотность неспаренного электрона на  $np$ -орбиталях ( $3p$ -орбиталь и  $4p$ -орбиталь для ионов Al и Ga, соответственно). Исходя из величины анизотропной части СТ взаимодействия, последний источник должен давать очень малую величину, то есть мы можем оценить вклад градиента электрического поля решетки граната.

На Рисунке 5.6 представлено сравнение квадрупольных и СТ взаимодействий ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в керамиках гранатов. Спектры ДЭЯР показаны в одном масштабе, частота, соответствующая ларморовской частоте в магнитном поле, при котором измерялся ДЭЯР принята за ноль. У церия есть только четные изотопы  $^{140}\text{Ce}$  и  $^{142}\text{Ce}$  с ядерным спином  $I=0$ . Ион  $\text{Ce}^{3+}$  в основном состоянии имеет эффективный спин  $S^*=1/2$  и анизотропный  $g$ -фактор.

Для случая  $\text{Ce}^{3+}$  показано два спектра ДЭЯР, записанные при магнитных полях, указанных стрелками на верхней вставке, где показан усредненный спектр ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Нижняя вставка схематично показывает ближайшее окружение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  с атомами алюминия в двух позициях: октаэдрической (а) и тетраэдрической (d); Расстояния между ионом  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) и атомом алюминия в ближайшей октаэдрической (а) и тетраэдрической (d) позициях составляют  $3,33 \text{ \AA}$  и  $2,98 \text{ \AA}$ , соответственно. Квадрупольные расщепления  $P$  и градиенты электрического поля  $V_{zz}$  от ядер  $^{27}\text{Al}$ , окружающих  $\text{Ce}^{3+}$  в этих позициях приведены в Таблице 1.

Применение методик ЭПР и ДЭЯР для измерения сверхтонких и квадрупольных взаимодействий  $\text{Mn}^{2+}$  в керамиках-сцинтилляторах граната позволило получить информацию о пространственном распределении неспаренного электрона и определен градиент электрического поля в узлах

алюминия и галлия. Получены первые результаты по измерениям квадрупольных взаимодействий ядер алюминия и галлия в керамиках граната, разделены октаэдрические и тетраэдрические позиции Al и Ga. Показано, что величины градиентов электрического поля на Al и Ga близки по величине для обеих позиций (d и a). Градиент электрического поля на ядре алюминия, расположенного около иона  $Mn^{2+}$  (с избыточным отрицательным зарядом) в решетке граната примерно в 2,5 раза больше градиента на алюминии, соседствующим с ионом  $Se^{3+}$ , зарядовое состояние которого в решетке нейтрально.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В монокристаллах гранатов, легированных церием, при гелиевых температурах обнаружено изменение интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в магнитном поле, зависящее от знака циркулярной поляризации возбуждающего света. Циркулярная поляризация возбуждения позволяет контролировать населенность одного из двух спиновых подуровней основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по интенсивности ФЛ и детектировать изменения в населенности этих уровней при ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и кросс-релаксации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

2. Наблюдалось влияние спинового состояния ионов гадолиния на оптические свойства примеси церия. Изучены особенности эффектов кросс-релаксации в трех типах гранатов, содержащих гадолиний: (1) YAG с низким (менее 0,1 ат. %) содержанием гадолиния; (2) LuAG со средней концентрацией гадолиния (4 ат.% и 8 ат. %); (3) гадолиниевых гранатах, 100% Gd. ЭПР в основном состоянии ионов  $\text{Gd}^{3+}$  изменяет интенсивность люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вследствие кросс-релаксации.

3. В спектрах ОДМР кристаллов LuAG со средним содержанием гадолиния ( $\text{Lu}_{2.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Lu}_{2.875}\text{Gd}_{0.125}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) обнаружены сигналы, которые могут быть приписаны парам  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ . Оценка спин-спинового взаимодействия дала величину порядка  $0,1 \text{ см}^{-1}$ .

4. В облученных кристаллах и керамиках гадолиниевых гранатов с присесью 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  $\text{Gd}^{3+}$  и уровнями радиационных электронных и дырочных центров. Кросс-релаксация приводит к переориентации спинов и стимулирует

рекомбинацию. Энергия рекомбинации передается эффективным излучателям  $\text{Ce}^{3+}$  и приводит к люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ . Таким образом, в магнитных материалах энергия, хранящаяся после облучения, может быть высвобождена внешним магнитным полем. Показана возможность влияния на источники излучения – ионы  $\text{Ce}^{3+}$  путем изменения спинового состояния ближайших магнитных ионов. Это может оказаться особо важным при создании источников однофотонного излучения на основе  $\text{Ce}^{3+}$  и других редкоземельных ионов в гранатах.

5. Сильные внутренние магнитные поля и эффекты кросс-релаксации в кристаллах гадолиниевого граната  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводят к различным переходным процессам в люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  при приложении импульсного СВЧ-поля и возбуждении в видимом или УФ диапазоне. Разница определяется различием механизмов возбуждения: прямое возбуждение в полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и возбуждение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из-за рекомбинации радиационных электронных и дырочных центров с последующей передачей энергии ионам  $\text{Ce}^{3+}$ .

6. Методики высокочастотного ЭПР и ДЭЯР применены для измерения сверхтонких и квадрупольных взаимодействий  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в сцинтилляционных керамиках на основе граната. Показано, что анизотропия g-фактора сигналов  $\text{Ce}^{3+}$  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 граната, которые позволяют различить октаэдрические и тетраэдрические положения алюминия в решетке. Показано, что величины градиентов электрического поля на ядре алюминия, расположенного вблизи иона  $\text{Mn}^{2+}$  (с избыточным отрицательным зарядом в решетке граната) примерно в 2,5 раза больше градиента на алюминии, в ближайшем окружении иона  $\text{Ce}^{3+}$ , зарядовое состояние которого в решетке нейтрально.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЦП – аналогово- цифровой преобразователь

ДЭЯР – двойной электронно-ядерный резонанс

КТ – компьютерная томография

МЦД - магнитный циркулярный дихроизм

ОДМР – оптически детектируемый магнитный резонанс

ПЭТ - позитронно-эмиссионная томография

СЭМ - сканирующий электронный микроскоп

ТП – туннельное послесвечение

ТСЛ - термостимулированная люминесценция

ФЛ – фотолюминесценция

ФСЛ – фотостимулированная люминесценция

ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСЭ – электронное спиновое эхо

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Romanov, N. G. Dramatic impact of the giant local magnetic fields on spin-dependent recombination processes in gadolinium based garners / N. G. Romanov, D. O. Tolmachev, Yu. A. Uspenskaya, et. al. // Appl. Phys. Lett. – 2015. - Vol. 106, № 26. – P. 262404 – (1-5).

A2. Gurin, A. S. Combined EPR and ODMR study of  $Ce^{3+}$  optical emitters in yttrium aluminium garnet / A. S. Gurin, D. D. Kramushchenko, Yu. A. Uspenskaya, et. al. // J. Phys. Conf. Ser. – 2015. – Vol. 661. – P. 012039-(1-10).

A3. Romanov, N. G. The Gd–Ce Cross-Relaxation Effects in ODMR via  $Ce^{3+}$  Emission in Garnet Crystals / N. G. Romanov, D. O. Tolmachev, Yu. A. Uspenskaya, et. al. // Appl. Magn. Reson. – 2016. – Vol. 47. – P. 737-744.

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

A5. Badalyan, A. G. Pulsed electron-nuclear double resonance diagnostics of  $Ce^{3+}$  emitters in scintillating garnets / A. G. Badalyan, G. V. Mamin, Yu. A. Uspenskaya, et. al. / Phys. Status Solidi B. – 2017. – Vol. 254. – P. 1600631-(1-5).

A6. Tolmachev, D. O. Paramagnetic  $Ce^{3+}$  optical emitters in garnets: Optically detected magnetic resonance study and evidence of Gd-Ce cross-relaxation effects / D. O. Tolmachev, A. S. Gurin, Yu. A. Uspenskaya, et. al. // Phys. Rev. B. – 2017. - Vol. 95. – P. 224414 – (1–13).

A7. Uspenskaya, Yu. A. 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 / Yu. A. Uspenskaya, G. V. Mamin, R. A. Babunts, et. al. // AIP Adv. – 2018. – Vol. 8, № 3. – P. 035001 – (1–7).

A8. Гурин А. С., Крамущенко Д. Д., Успенская Ю. А., и др. Совместные ЭПР и ОДМР исследования ионов  $Ce^{3+}$  в иттрий алюминиевом гранате // Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика.СПб» (Россия, 27-29 октября) – Санкт-Петербург, 2014. – С. 133-134.

A9. Tolmachev D. O., Gurin A. S., Uspenskaya Yu. A., et. al. Paramagnetic  $Ce^{3+}$  optical emitters in garnets: joint ODMR and EPR study // International Conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology” – SPCT-2015 (Russia, June 1-5). – St. Petersburg, 2015.

A10. Romanov N. G., Tolmachev D. O., Uspenskaya Yu. A., et. al. Paramagnetic  $Ce^{3+}$  optical emitters in garnets: joint ODMR and EPR study // Международный симпозиум «Spin Waves 2015» (Россия, 7-13 июня) – Санкт-Петербург, 2015. – С. 145.

A11. Асатрян Г. Р., Успенская Ю. А., Петросян А. Г. Метод ЭПР при исследовании антисайт дефектов в монокристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $YAlO_3$  // XXI Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Россия, 13-19 сентября) – Краснодар, 2015. – С. 112–115.

A12. Успенская Ю. А., Гурин А. С., Толмачев Д. О., и др. Спин-зависимые эффекты в кристаллах гранатов с примесью церия и гадолиния // Международная молодежная конференция «Физика.СПб» (Россия, 26-29 октября) – Санкт-Петербург, 2015. – С. 140-141.

A13. Romanov N. G., Tolmachev D. O., Uspenskaya Yu. A., et. al. Spin-dependent processes in garnet crystals doped with cerium // Международный симпозиум «XVI International Feofilov Symposium» (Россия, 9-13 ноября) – Санкт-Петербург, 2015. – С. 91-92.

A14. Asatryan H. R., Romanov N. G., Uspenskaya Yu. A., et. al. ODMR in gadolinium-containing garnet crystals via  $Ce^{3+}$  photoluminescence // 19th International Conference on Defects in Insulating Materials (Франция, 10-15 июля) – Лион, 2016.

A15. Badalyan A. G., Uspenskaya Yu. A., Edinach E. V., et. al. Pulsed EPR/ENDOR diagnostics of  $Ce^{3+}$  emitters in scintillating garnets // XXII Международная конференция «Optics and spectroscopy of condensed matter» (Россия, 18-24 сентября) – Краснодар, 2016. – С. 88-92.

A16. Badalyan A. G., Edinach E. V., Uspenskaya Yu. A., et. al. Investigation of  $Ce^{3+}$  emitters in scintillating garnets by pulsed EPR and ENDOR // 13-ая международная

молодежная школа-конференция «Spinus-2016. Magnetic resonance and its applications» (Россия, 20-26 ноября) – Санкт-Петербург, 2016. – С.165.

A17. Успенская Ю. А., Единач Е. В., Баранов П. Г. Уникальные свойства излучателей на основе ионов церия в гранатах // XVIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Россия, 28 ноября-2 декабря) – Санкт-Петербург, 2016. – С. 275-276.

A18. Edinach E. V., Babunts R. A., Uspenskaya Yu. A., et. al. Aluminum and gallium nuclei as microscopic probes for pulsed ENDOR diagnostics in garnet ceramics doped with paramagnetic ions // 15 International School-Conference Magnetic resonance and its application “Spinus” (Russia, April 1-6) – Saint Petersburg, 2018.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Schlotter, P. Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider // *Appl. Phys. A-Mater.* – 1997. – Vol. 64. – P. 417–418.
2. Dujardin, C. LuAG:Ce fibers for high energy calorimetry / C. Dujardin, C. Mancini, D. Amans, et. al. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – P. 013510–(1–7).
3. Autrata, R. A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM / R. Autrata, P. Schauer, J. Kuapil, et. al. // *J. Phys. E Sci. Instrum.* – 1978. – Vol. 11. – P. 707–708.
4. Kamada, K. Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$  multicomponent garnet compounds / K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, et. al. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44. – P. 505104–(1–4).
5. Каминский, А. А. Физика и спектроскопия лазерный кристаллов : монография / А. А. Каминский, Л. К. Аминов, В. Л. Ермолаев и др. – М.: Наука, 1986. – 272 с.
6. Ogino, H. Growth and optical properties of  $Lu_3(Ga,Al)_5O_{12}$  single crystals for scintillator application / H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, et. al. // *J. Cryst. Growth.* – 2009. – Vol. 311. – P. 908 – 911.
7. Bachmann, V. Temperature Quenching of Yellow  $Ce^{3+}$  Luminescence in YAG:Ce / V. Bachmann, C. R. Ronda, A. Meijerink // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2077 – 2084.
8. Siyushev, P. Coherent properties of single rare-earth spin qubits / P. Siyushev, K. Xia, R. Reuter, et. al. // *Nat. Commun.* – 2014. – Vol. 5. – P. 3895–(1–6).
9. Kolesov, R. Mapping Spin Coherence of a Single Rare-Earth Ion in a Crystal onto a Single Photon Polarization State / R. Kolesov, K. Xia, R. Reuter, et. al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 111. – P. 120502–(1–5).
10. Wang, Franklin F. Y. Physical and Chemical Properties of Garnets / Franklin F. Y. Wang // *Treat. Mater. Sci. Techn.* – 1973. – Vol. 2. – P. 279–384.
11. Yanagiya T., Yagi H., Ichikawa A. JP 10101333 A, C01F 17/00 (21.04.1998)
12. Yanagiya T., Yagi H., Yamazaki H. JP 10101411 A, C01F 17/00, (21.04.1998)

13. Akchurin, M. Sh. Kinetic characteristics of subterahertz phonons in optically transparent  $Y_3Al_5O_{12}$  ceramics with twinning elements in their structure / M. Sh. Akchurin, R.V. Gainutdinov, A. A. Kaminskii, et. al. // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2009. – Vol. 108. – P. 83–87.
14. Akchurin, M. Sh. Structure, properties, and formation models of optical ceramics / M. Sh. Akchurin, R.V. Gainutdinov, R. M. Zakalyukin, et. al. // *J. Surf. Investig. - X-Ray*. – 2008. – Vol. 2. – P. 716–721.
15. Laguta, V. Aluminum and Gallium Substitution in Yttrium and Lutetium Aluminum–Gallium Garnets: Investigation by Single-Crystal NMR and TSL Methods / V. Laguta, Yu. Zorenko, V. Gorbenko, et. al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120. – P. 24400–24408.
16. Nikl, M. Development of novel scintillator crystals / M. Nikl, A. Yoshikawa, A. Vedda, et. al. // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – Vol. 292. – P. 416–421.
17. Rodnyi, P. A. Energy Loss in Inorganic Scintillators / P. A. Rodnyi, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk // *Phys. Stat. Solidi. B.* – 1995. – Vol. 187. – P. 15–29.
18. Lin, Y. S. Investigation of the Luminescent Properties of  $Tb^{3+}$ -Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors / Y. S. Lin, R. S. Liu, B.-M. Cheng // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol. 152. – P. J41–J45.
19. Gong, M. Growth and characterization of air annealing Tb-doped YAG:Ce single crystal for white-light-emitting diode / M. Gong, W. Xiang, X. Liang, et. al. // *J. Alloy Compd.* – 2015. – Vol. 639. – P. 611–616.
20. Petrosyan, A.G. Growth, optical and EPR studies of  $^{151}Eu^{2+}$ :YAG single crystals / A.G. Petrosyan, H.R. Asatryan, K.L. Hovhannesyanyan, et. al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 185. – P. 39–43.
21. Lewis, H. R. Paramagnetic resonance of  $Ce^{3+}$  in yttrium aluminum garnet / H. R. Lewis // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37. – P. 739–741.
22. White, R. L. Paramagnetic Resonance Spectrum of  $Ce^{3+}$  in Yttrium Gallium Garnet / R. L. White, T. G. Phillips, R. A. Lefever // *J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 38. – P. 408–409.

23. Vedda, A. Trap-center recombination processes by rare earth activators in  $\text{YAlO}_3$  single crystal host / A. Vedda, M. Fasoli, M. Nikl, et. al. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80. – P. 045113–(1–9).
24. Асатрян, Г. Р. Электронный парамагнитный резонанс ионов  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{YAlO}_3$  / Г. Р. Асатрян, J. Rosa // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44. – С. 830–835.
25. Nikl, M. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance / M. Nikl, V. Laguta, A. Vedda // *Phys. Stat. Solidi. B.* – 2008. – Vol. 245. – P. 1701–1722.
26. Laguta, V. Paramagnetic impurity defects in  $\text{LuAG:Ce}$  thick film scintillators / V. Laguta, A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, et. al. // *Radiat. Meas.* – 2007. – Vol. 42. – P. 835–838.
27. Muñoz-García, A. B. Atomistic and electronic structure of antisite defects in yttrium aluminum garnet: Density-functional study / A. B. Muñoz-García, E. Artacho, L. Seijo // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80. – P. 014105–(1–8).
28. Muñoz-García, A. B. Antisite defects in Ce-doped YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ): first-principles study on structures and 4f–5d transitions / A. B. Muñoz-García, Z. Barandiaran, L. Seijo // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 19888–19897.
29. Vedda, A. Defect states in  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  crystals / A. Vedda, M. Martini, D. Di Martini, et. al. // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 2002. – Vol. 157. – P. 1003–1007.
30. Rimai, L. Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium in the Yttrium Gallium and Yttrium Aluminum Garnets / L. Rimai, G. A. deMars // *J. Appl. Phys.* – 1962. – Vol. 33. – P. 1254–1256.
31. Marshall, S. A. Electron spin resonance absorption spectrum of trivalent gadolinium in the oxide  $\text{YAlG}$  / S. A. Marshall, T. Marshall, R. A. Serway // *Phys. Status Solidi A.* – 1978. – Vol. 48. – P. 165–173.
32. Важенин, В. А. Парамагнитный резонанс центров  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах лютеций-алюминиевого граната / В. А. Важенин, А. П. Потапов, Г. Р. Асатрян, и др. // в сборнике тезисов XXII Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия). – 2016. – С. 81–84.

33. Barak, J. Electron paramagnetic resonance study of gadolinium–gallium–garnet / J. Barak, M. X. Huang, S. M. Bhagat // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71. – P. 849–853.
34. Reyher, H.-J. Optically detected magnetic resonance via the magnetic circular dichroism of absorption of cerium impurities in bulk paramagnetic terbium gallium garnet / H.-J. Reyher, B. Faust, B. Sugg, et. al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – Vol. 9. – P. 9065–9082.
35. Reyher, H.-J. Attribution of the near-UV absorption bands of YAG:Ce to Ce<sup>3+</sup>-ions by MCD and ODMR / H.-J. Reyher, N. Hausfeld, M. Pape, et. al. // *Solid State Commun.* – 1999. – Vol. 110. – P. 345–349.
36. Xia, K. All-Optical Preparation of Coherent Dark States of a Single Rare Earth Ion Spin in a Crystal / K. Xia, R. Kolesov, Ya Wang, et. al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – Vol. 115. – P. 093602–(1–5).
37. Bloembergen, N. Cross-Relaxation in Spin Systems / N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, et. al. // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 114. – P. 445–459.
38. Sabbisky, E. S. Tunable low-temperature optical-EPR gaussmeter / E. S. Sabbisky, P. J. Call, C. H. Anderson // *Rev. Sci. Instrum.* – 1975. – Vol. 46. – P. 1632–1634.
39. Spaeth, J.-M. Point Defects in Semiconductors and Insulators / J.-M. Spaeth, H. Overhof. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
40. Glasbeek, M. Phase relaxation of photoexcited triplet spins in CaO / M. Glasbeek, R. Hond // *Phys. Rev. B.* – 1981. – Vol. 23. – P. 4220–4235.
41. Lee, K. M. Optical detection of cross relaxation in SiC / K. M. Lee, G. D. Watkins // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 26. – P.26–34.
42. Romanov, N. G. Optical detection of EPR of self-trapped excitons using photostimulated luminescence of crystals / N. G. Romanov, V. A. Vetrov, P. G. Baranov // *JETP Lett.* – 1983. – Vol. 37. – P. 386–388.
43. Baranov, P. G. Optical Detection of magnetic resonance without microwaves via MCD of F-centers in doped alkali halides / P. G. Baranov, V. V. Dyakonov, N. G. Romanov, et. al. // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 1991. – Vol. 119-121. – P. 165–170.

44. Koschnick, F. K. Experimental evidence for the aggregation of photostimulable centers in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> single crystals by cross relaxation spectroscopy / F. K. Koschnick, J.-M. Spaeth, et. al. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 67. – P. 3571–3574.
45. Amemiya, Y. Imaging plate illuminates many fields / Y. Amemiya, J. Miyahara // Nature. – 1988. – Vol. 336. – P. 89–90.
46. Thoms, M. Spatial correlation and photostimulability of defect centers in the x-ray-storage phosphor BaFBr:Eu<sup>2+</sup> / M. Thoms, H. von Seggern, A. Winnacker // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44. – P. 9240–9247.
47. Hackenschmied, P. Precipitation-induced photostimulated luminescence in CsBr:Eu<sup>2+</sup> / P. Hackenschmied, G. Schierning, M. Batentschuk, et. al. // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 5109–5112.
48. Tolmachev, D. O. Recombination processes in systems based on doped ionic crystals with impurity-related nanostructures / D. O. Tolmachev, A. G. Badalyan, R. A. Babunts, et. al. // J. Phys.-Condens. Mat. – 2010. – Vol. 22. – P. 295306–(1–10).
49. Feher, G. Observation of nuclear magnetic resonances via the electron spin resonance line / G. Feher // Phys. Rev. Lett. – 1956. – Vol. 103. – P. 834–835.
50. Krebs, J. J. Electron-Nuclear-Double-Resonance and Electron-Spin-Resonance Evidence for a Fe<sup>3+</sup> (K+ Vacancy) Center in Iron-Doped KZnF<sub>3</sub> / J. J. Krebs, R. K. Jeck // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 3499–3505.
51. Bennebroek, M. T. Spatial distribution of the wave function of the self-trapped exciton in AgCl / M. T. Bennebroek, A. Arnold, O. G. Poluektov, et al. // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 15607–15616.
52. Davies, E. R. A new pulse endor technique / E. R. Davies // Phys. Lett. A. – 1974. – Vol. 47. – P. 1–2.
53. Бабунц, Р. А. Линейка высокочастотных спектрометров электронного парамагнитного резонанса с микроволновым и оптическим каналами регистрации / Р. А. Бабунц, А. Г. Бадалян, А. С. Гурин, и др. // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 8. – С. 63-71.

54. Moszynski, M. Properties of the YAG:Ce scintillator / M. Moszynski, T. Ludziewski, D. Wolski, et. al. // Nucl. Instrum. Meth. A. – 1994. – Vol. 345. – P. 461–467.
55. Altshuler, S. A. Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements, 2nd ed. / S. A. Altshuler, B. M. Kozyrev. – New York: Wiley, 1974.
56. Abragam, A. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions / A. Abragam, B. Bleaney. – Oxford: Oxford University Press, 1970.
57. Geschwind, S. Electron paramagnetic resonance // Ed. by S. Geschwind. New York: Springer Science+Business Media, 1972.
58. Cavenett, B. C. Optically detected magnetic resonance (O. D. M. R.) investigations of recombination processes in semiconductors / B. C. Cavenett // Adv. Phys. – 1981. – Vol. 4. – P. 475–538.
59. Spaeth, J.-M. Structural Analysis of Point Defects in Solids / J.-M. Spaeth, J. R. Niklas, R. H. Bartram. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1992.
60. Baranov, P. G. ODMR study of recombination processes in ionic crystals and silicon carbide / P. G. Baranov, N. G. Romanov // Appl. Magn. Reson. – 1991. – Vol. 2. – P. 361–378.
61. Baranov, P. G. Magnetic resonance in micro- and nanostructures / P. G. Baranov, N. G. Romanov // Appl. Magn. Reson. – 2001. – Vol. 21. – P. 165–193.
62. Chernov, A. A. Modern Crystallography / A. A. Chernov, E. I. Givargizov, Kh. S. Bagdasarov, et. al. / ed. by B. K. Vainshtein. – Moscow: Nauka, 1980.
63. Petrosyan, A. G. Crystal growth of laser oxides in the vertical Bridgman configuration / A. G. Petrosyan // J. Cryst. Growth. – 1994. – Vol. 139. – P. 372–392.
64. Бабунц, Р. А. Безрезонаторная схема оптической регистрации высокочастотного магнитного и циклотронного резонансов в полупроводниках и наноструктурах / Р. А. Бабунц, А. Г. Бадалян, Н.Г. Романов, и др. // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – С. 37–43.
65. Hamilton, D. S. Optical-absorption and photoionization measurements from the excited states of  $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$  / D. S. Hamilton, S. K. Gayen, G. J. Pogatshnik, et. al. // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39. – P. 8807–8815.

66. Grachev, V. G. Correct expression for the generalized spin Hamiltonian for a noncubic paramagnetic center / V. G. Grachev // *Sov. Phys. JETP*. – 1987. – Vol. 65. – P. 1029–1035.
67. Atherton, N. M. *Principles of Electron Spin Resonance* / N. M. Atherton. – New York: Prentice Hall, 1993.
68. Koschnick, F. K. The influence of oxide impurity on the generation by X-irradiation of F centres in BaFBr / F. K. Koschnick, J.-M. Spaeth, R. S. Eachus // *J. Phys. Condens. Mat.* – 1992. – Vol. 4. – P. 3015–3029.
69. Koschnick, F. K. Anomalous spin-lattice relaxation in InP:Fe<sup>3+</sup> and BaFBr:Eu<sup>2+</sup> examined with optical detection of electron paramagnetic resonance / F. K. Koschnick, M. Rac, J.-M. Spaeth, et. al. // *J. Phys.: Condens. Mat.* – 1993. – Vol. 5. – P. 733–746.
70. Buryi, M. Electron paramagnetic resonance study of the Ce<sup>3+</sup> pair centers in YAlO<sub>3</sub>:Ce scintillator crystals / M. Buryi, V.V. Laguta, E. Mihóková, et. al. // *Phys. Rev. B*. – 2015. – Vol. 92. – P. 224105–(01–10).
71. Freeman, A. J. *Hyperfine Interactions* // Ed. by A. J. Freeman, R. B. Frankel. – New York: Academic Press, 1967.
72. Watson, R. E. Origin of Effective Fields in Magnetic Materials / R. E. Watson, A. J. Freeman // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 123. – P. 2027–2047.
73. Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* / G. H. Dieke. – New York: Interscience Publishers, 1968.
74. Muñoz-García, A. B. Structural, electronic, and spectroscopic effects of Ga codoping on Ce-doped yttrium aluminum garnet: First-principles study / A. B. Muñoz-García, L. Seijo // *Phys. Rev. B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 184118–(1–10).
75. Stanek, C. R. The effect of Ga doping on the defect chemistry of RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnets / C. R. Stanek, C. Jiang, S. K. Yadav, et. al. // *Phys. Status Solidi B*. – 2013. – Vol. 250. – P. 240–248.
76. Nakatsuka, A. Cation distribution and crystal chemistry of Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 5) garnet solid solutions / A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka // *Acta Crystallogr. B*. – 1999. – Vol. 55. – P.266–272.

77. Morton, J. R. Atomic parameters for paramagnetic resonance data / J. R. Morton, K. F. Preston // *J. Magn. Reson.* – 1978. – Vol. 30. – P. 577–582.
78. Schmidt, V. H. Nuclear-Magnetic-Resonance Study of Thulium Aluminum Garnet / V. H. Schmidt, E. D. Jones // *Phys. Rev. B.* – 1970. – Vol. 1. – P. 1978–1986.
79. Li, G. D. EPR investigation of local lattice structure of Mn<sup>2+</sup> in diamagnetic garnets / G. D. Li, X. Y. Kuang, H. Wang // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 429. – P.586–589.
80. Mims, W. B. Electron spin echoes // in *Electron Paramagnetic Resonance*, ed. by S. Geschwind. New York: Plenum Press, 1972. – 344 p.