

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

на правах рукописи

Единач Елена Валерьевна

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО  
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРИМЕСНЫХ СПИНОВЫХ  
ЦЕНТРОВ В ГРАНАТАХ И КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к. ф.-м. н. Бабунц Роман Андреевич

Санкт-Петербург

2021

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1 Спектроскопия магнитного резонанса.....	14
1.1.1 Электронный парамагнитный резонанс .....	14
1.1.2 Основные принципы ЭПР.....	15
1.1.3 Высокочастотный ЭПР.....	16
1.1.4 Оптически детектируемый магнитный резонанс .....	20
1.2 Кристаллы гранатов и керамики на их основе.....	22
1.3 Парамагнитные ионы редкоземельных и переходных элементов.....	25
1.3.1 Некрамерсовы ионы $Tb^{3+}$ и $V^{3+}$ .....	27
1.3.2 Ионы редкоземельных элементов $Ce^{3+}$ , $Gd^{3+}$ и $Yb^{3+}$ .....	29
1.3.3 Ионы переходных элементов $Cr^{3+}$ и $Mn^{2+}$ .....	30
1.4 Карбид кремния.....	31
Глава 2. Методика эксперимента.....	35
2.1 Описание высокочастотного ЭПР/ОДМР-спектрометра.....	35
2.1.1 Микроволновые мосты.....	35
2.1.2 Магнитооптическая система замкнутого цикла .....	38
2.1.3 Микроволновая вставка.....	39
2.1.4 Оптическая система .....	40
2.1.5 Электроника спектрометра и программное обеспечение.....	41
2.1.6 Техническая спецификация спектрометра .....	43
2.2 Методика измерений .....	44
2.3 Образцы и методика их изготовления .....	46
Глава 3. Некрамерсовы ионы $Tb^{3+}$ в иттрий-алюминиевом гранате.....	49
3.1 Исследование ионов $Tb^{3+}$ методами высокочастотных ЭПР и ЭСЭ .....	49
3.1.1 ЭПР центров $Tb^{3+}$ в непрерывном режиме на частотах 94 и 130 ГГц .....	49
3.1.2 Центры $Tb^{3+}$ с различными расщеплениями в нулевом поле.....	57
3.1.3 Импульсный ЭПР $Tb^{3+}$ и ЭСЭ в нулевом поле .....	62
3.2 Регистрация ОДМР $Tb^{3+}$ по фотолюминесценции $Ce^{3+}$ .....	69

Глава 4. Примесные переходные и редкоземельные ионы в кристаллах и керамиках на основе гранатов .....	74
4.1 ЭПР и спин-зависимая фотолюминесценция $Mn^{2+}$ в иттрий-алюминиевом гранате, легированном марганцем .....	74
4.2 Идентификация примесного состава сцинтилляционных керамик на основе гранатов методом высокочастотного ЭПР .....	83
Глава 5. Применение высокочастотной ЭПР спектроскопии для идентификации и разделения позиций основных электрически активных примесей в карбиде кремния.....	95
5.1 Мелкие доноры азота в кристаллах SiC.....	95
5.2 Мелкие акцепторы бора в кристаллах SiC .....	100
5.3 Глубокая компенсирующая примесь ванадия в гетероструктурах карбида кремния.....	103
Заключение .....	109
Список сокращений и условных обозначений.....	111
Благодарности.....	112
Список публикаций по теме диссертации .....	113
Список литературы .....	117

## Введение

### Актуальность темы

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является мощным аналитическим методом исследования спин-зависимых явлений в конденсированных средах: полупроводниках, диэлектриках, а также в биологических системах. Это один из наиболее информативных инструментов для неразрушающей диагностики структурных свойств атомных и молекулярных объектов. Основным направлением развития методов магнитного резонанса является повышение чувствительности и спектрального разрешения, что достигается увеличением рабочей частоты, а также использованием оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), в котором низкоэнергетические радиочастотные или микроволновые переходы регистрируются по высокоэнергетическим оптическим квантам.

Высокочастотный ЭПР дает возможность регистрировать спектры центров с большими расщеплениями уровней в нулевом магнитном поле, превышающими величину микроволнового кванта в стандартных X- и Q-диапазонах (3 см и 8 мм). Увеличение рабочей частоты позволяет достигать более высоких факторов Больцмана, что, наряду с повышением чувствительности, дает возможность исследовать ряд физических спин-зависимых явлений и получать высокое разрешение анизотропных свойств исследуемых систем, что принципиально для порошковых объектов.

Кристаллы и керамики на основе иттрий-алюминиевых гранатов  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) являются уникальными системами, применимыми для различных технических приложений. Гранаты, легированные переходными и редкоземельными ионами, широко используются в качестве оптических и сцинтилляционных материалов, преобразующих излучение высокой энергии в видимый или инфракрасный (ИК) свет [1, 2], в частности, для преобразования света голубых светодиодов и лазеров на основе нитридов в белый свет и для регистрации ионизирующего излучения в позитронно-эмиссионной (ПЭТ) и компьютерной томографии (КТ). Потенциальная

возможность применения гранатов с примесью излучающих редкоземельных ионов задала новое перспективное направление использования этих материалов в квантовых вычислениях и коммуникациях [3-5].

Карбид кремния (SiC) является перспективным широкозонным полупроводником, который применяется в высокочастотных и высокотемпературных электронных устройствах. Для дальнейшего развития полупроводниковых приборов на основе SiC необходимы химическая идентификация и понимание электронной структуры электрически активных примесных центров: донорных, акцепторных и центров с глубокими уровнями, а также их положения в кристаллической решетке.

**Целью работы** является идентификация и определение электронной структуры примесных центров переходных и редкоземельных ионов в кристаллах и сцинтилляционных керамиках иттрий-алюминиевых гранатов, включая ионы с большими расщеплениями уровней в нулевом магнитном поле, а также основных электрически активных примесей в карбиде кремния с использованием возможностей высокочастотного ЭПР/ОДМР-спектрометра, работающего на частотах 94 и 130 ГГц.

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

1. Поиск и исследование методами высокочастотного ЭПР и ОДМР систем с целочисленным спином (некрамеровских ионов), отличающихся гигантским расщеплением уровней в нулевом магнитном поле. Изучение процессов передачи энергии и спиновых состояний между примесными ионами.
2. Применение методов ЭПР и ОДМР для изучения спин-зависимых оптических процессов в иттрий-алюминиевом гранате с примесью марганца и идентификации полос люминесценции ионов  $Mn^{2+}$ , занимающих определенное положение в кристаллической решетке.
3. Определение типа примесей и их зарядового состояния в сцинтилляционных керамиках на основе гранатов с использованием

высокочастотного ЭПР и моделирования спектров ЭПР в неупорядоченных средах.

4. Идентификация электрически активных примесей, таких как мелкие доноры азота, мелкие акцепторы бора и глубокие компенсирующие примеси ванадия, в различных кристаллических позициях в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния.

### **Методы исследования**

Основным методом, используемым в данной работе, является высокочастотный электронный парамагнитный резонанс (94 и 130 ГГц). Кроме того, в работе использованы: оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР), электронное спиновое эхо (ЭСЭ), фотолюминесценция (ФЛ). Эти методы являются базой многочисленных радиоспектроскопических исследований: фундаментальных спиновых явлений, структуры собственных и примесных дефектов в конденсированных системах, процессов разделения заряда в биологических системах.

### **Научная новизна**

Методом высокочастотного ЭПР в кристаллах иттрий-алюминиевого граната было обнаружено и идентифицировано по сверхтонкой структуре семейство центров  $Tb^{3+}$  с целочисленным спином (некрамерсовы ионы  $Tb^{3+}$ ) и определены их параметры. Наряду с ионами  $Tb^{3+}$ , находящимися в регулярном кристаллическом окружении, наблюдались спектры ЭПР ионов  $Tb^{3+}$ , имеющие дефекты в ближайшем окружении. Магнитный резонанс ионов  $Tb^{3+}$  также был зарегистрирован по изменению фотолюминесценции ионов  $Se^{3+}$  в кристалле YAG, легированном церием и тербием, что явилось прямым доказательством взаимодействия между этими ионами в кристалле.

Показано, что при возбуждении циркулярно-поляризованным светом интенсивность фотолюминесценции ионов  $Mn^{2+}$  в позициях иттрия в YAG отражает населенности спиновых подуровней основного состояния этих ионов. Использование метода высокочастотного ЭПР позволило

идентифицировать примеси переходных и редкоземельных элементов в сцинтилляционных керамиках на основе гранатов.

Продемонстрированы возможности метода высокочастотного ЭПР для проведения химической и структурной идентификации основных электрически активных парамагнитных примесей (азота, бора, некрамерсовых ионов ванадия) в карбиде кремния. В низкотемпературных ЭПР-экспериментах в сильных магнитных полях с высоким фактором Больцмана установлен нормальный порядок спиновых подуровней глубокой компенсирующей примеси ванадия в трех кристаллографических позициях карбида кремния политипа 6H.

Все полученные в работе результаты являются новыми и направлены на решение практических задач.

### **Научная и практическая значимость**

Проведенные исследования позволили получить сведения о зарядовых состояниях, кристаллографических положениях, наличии неконтролируемых примесей в кристаллах гранатов и сцинтилляционных керамиках на их основе. Это представляет интерес как для улучшения технологии роста кристаллов, так и для модификации устройств квантовой электроники (светодиодов, фотодетекторов).

Кристаллы, легированные редкоземельными элементами, являются перспективными системами для квантовых вычислений и хранения оптической информации. Комбинирование методов высокочастотного ЭПР и ОДМР демонстрирует передачу энергии между некрамерсовыми ионами (с целочисленным спином) и ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , являющимися идеальными излучателями.

Экспериментальные данные, полученные в ходе ЭПР-исследований редкоземельных ионов, включающих некрамерсовы ионы  $\text{Tb}^{3+}$  в кристаллах иттрий-алюминиевого граната, показали наличие нескольких типов центров, различающихся расщеплением энергетических уровней в нулевом поле.

Наблюдение нескольких типов центров  $Tb^{3+}$  свидетельствует о различном окружении этих ионов в кристалле.

Обнаружено влияние микроволнового поглощения в области разрешенных и запрещенных переходов ионов  $Mn^{2+}$  на интенсивность фотолюминесценции в кристалле YAG, легированном марганцем.

Одним из необходимых требований при производстве устройств на основе карбида кремния является контроль за полуизолирующими свойствами материала, а также за концентрацией электрически активных примесей, ответственных за электронную и дырочную проводимость. Метод высокочастотного ЭПР позволяет проводить химическую и структурную идентификацию этих примесей и определять порядок расположения спиновых подуровней.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Тербий входит в кристалл иттрий-алюминиевого граната в виде семейства центров с целочисленным спином (некрамерсовы ионы  $Tb^{3+}$ ), идентифицированных по сверхтонкой структуре и различающихся расщеплением уровней в нулевом магнитном поле, которое в несколько раз превышает энергию микроволновых квантов стандартных спектрометров ЭПР. Существование нескольких типов центров тербия обусловлено как наличием ионов  $Tb^{3+}$  в регулярной иттриевой позиции, так и образованием структур в виде ионов  $Tb^{3+}$ , в ближайшем окружении которых находятся нейтральные дефекты перестановки.
2. Изменение спиновой поляризации ионов  $Tb^{3+}$  в условиях электронного парамагнитного резонанса в кристалле YAG, легированном также ионами  $Ce^{3+}$ , являющимися идеальными излучателями, проявляется в люминесценции ионов церия, что свидетельствует о передаче энергии и спина между центрами  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ .
3. Для ионов  $Mn^{2+}$ , занимающих додекаэдрические позиции иттрия в кристаллах YAG, при возбуждении циркулярно-поляризованным светом

интенсивность фотолюминесценции на длине волны, соответствующей ионам  $Mn^{2+}$ , отражает населенности спиновых подуровней основного состояния этих ионов. ОДМР позволяет выделить полосу люминесценции таких ионов.

4. В низкотемпературных ЭПР-экспериментах в сильных магнитных полях с высоким фактором Больцмана установлен нормальный порядок спиновых подуровней глубокой компенсирующей примеси ванадия в трех кристаллографических позициях карбида кремния политипа 6H.

**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 исследования**

Результаты работы и основные положения были представлены автором на следующих всероссийских и международных конференциях:

1. Вторая российская конференция с международным участием «Физика – наукам о жизни», Санкт-Петербург, 18-22 сентября 2017 г., стендовый доклад: «Высокочастотные спектрометры нового поколения для ЭПР и ОДМР исследований биологических объектов».
2. Международная молодежная конференция «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 24-26 октября 2017 г., стендовый доклад: «Диагностика некрамерсовых ионов  $Tb^{3+}$  в иттрий-алюминиевых гранатах методом высокочастотного электронного парамагнитного резонанса».
3. The 3rd Workshop of International Collaborative Research Center (ICRC) “Coherent manipulation of interacting spin excitations in tailored semiconductors” (TRR 160), Dortmund, Germany, 6-8 February 2018, poster

- presentation: “Development of high-frequency microwaves-optical spectroscopy techniques”.
4. The 2018 Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials – Eurodim 2018, Bydgoszcz, Poland, 8-13 July 2018, poster presentation: “High-frequency magnetic resonance study of non-Kramers Tb<sup>3+</sup> ions in yttrium aluminum garnet crystals”.
  5. Третья международная конференция «Физика – наукам о жизни», Санкт-Петербург, 14-18 октября 2019 г., стендовый доклад: «Исследование методом высокочастотного ЭПР сцинтилляционных материалов на основе гранатов для ПЭТ и КТ».
  6. Международная молодежная конференция «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 22-24 октября 2019 г., стендовый доклад: «Свидетельство возбуждения спин-зависимой фотолюминесценции Mn<sup>2+</sup> в легированных марганцем иттрий-алюминиевых гранатах».
  7. 8<sup>th</sup> School of the European Federation of EPR groups on Advanced EPR, Brno, Czech Republic, 18-25 November 2019, poster presentation: “Electronic structure of non-Kramers Tb<sup>3+</sup> centers in garnet crystals and evidence of their energy and spin transfer to Ce<sup>3+</sup> emitters”.
  8. 17 International Youth School-Conference Spinus 2020: Magnetic resonance and its applications, St. Petersburg, 29 March - 3 April 2020, abstract: “Application of high-frequency EPR spectroscopy for the identification and separation positions of electrically active impurities of nitrogen, boron and vanadium in silicon carbide crystals and heterostructures”.
  9. The 5th Virtual Workshop of International Collaborative Research Center (ICRC) “Coherent manipulation of interacting spin excitations in tailored semiconductors” (TRR 160), 21-22 September 2020, oral presentation: “High-frequency spectroscopy of electron paramagnetic resonance of impurity spin centers in garnets and silicon carbide”.

#### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или в соавторстве при непосредственном участии в исследованиях. Постановка задачи и анализ результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Автор принимал участие в разработке спектрометра, а именно в создании конструкторской документации, настройке и отладке оборудования. Вклад автора в создание программы просмотра и предварительной обработки ЭПР/ОДМР-спектров заключался в написании алгоритма и тестировании программы. Автор активно участвовала в выполнении работ по госконтрактам, грантам Министерства образования науки РФ, по грантам РФФИ и РНФ, принимала ключевое участие в подготовке статей, докладов и выступлений на научных конференциях и семинарах.

### **Публикации**

Основные результаты проведенных исследований изложены в 6 научных работах, 4 из которых опубликованы в реферируемых российских и зарубежных периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и базы данных Web of Science и Scopus. Имеется патент и свидетельство о регистрации программы.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 127 страниц, включая 39 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 123 библиографические ссылки.

**Во введении** формулируются цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность научного исследования, достоверность полученных результатов, указывается научная новизна и практическая значимость работы. Формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о структуре и объеме диссертации, а также апробация результатов исследования.

**В первой главе** приведен обзор современной литературы, посвященный применению кристаллов и керамик гранатов, а также карбида кремния. Рассмотрены их структуры, методология выбора примесных центров и радиоспектроскопические исследования этих материалов. Кратко приведены описания применяемых методов: ЭПР и ОДМР.

**Вторая глава** содержит информацию об используемых в диссертационной работе экспериментальных установках и объектах исследования. Приведено описание разработанного в лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе спектрометра ЭПР/ОДМР с рабочими частотами 94 ГГц (W-диапазон) и 130 ГГц (D-диапазон).

**Третья глава** посвящена изучению некрамерсовых центров  $Tb^{3+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$ . По сверхтонкой структуре были обнаружены и идентифицированы ионы  $Tb^{3+}$ , которые входят в кристалл в виде семейства центров, различающихся расщеплением уровней в нулевом магнитном поле. По интенсивности люминесценции  $Ce^{3+}$ , возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом, был зарегистрирован ОДМР центров  $Tb^{3+}$  с разрешенной сверхтонкой структурой. Этот эффект однозначно указывает на передачу энергии и спина от центров  $Tb^{3+}$  к излучателям  $Ce^{3+}$ .

**Четвертая глава** посвящена изучению примесных и редкоземельных ионов в кристаллах и керамиках на основе гранатов. Обнаружено влияние микроволнового поглощения в области разрешенных и запрещенных переходов ионов  $Mn^{2+}$  на интенсивность фотолюминесценции в кристалле YAG, легированном марганцем. Регистрация сигналов ОДМР запрещенных переходов показала, что эти сигналы принадлежат изолированным ионам  $Mn^{2+}$ . Идентифицированы спектры ЭПР переходных и редкоземельных примесных ионов в сцинтилляционных керамиках иттрий-алюминиевого граната на частоте 94 ГГц. Проведено моделирование анизотропных спектров ЭПР в порошковых материалах путем усреднения этих спектров ЭПР по различным ориентациям.

**Пятая глава** посвящена идентификации электрически активных примесей, таких как мелкие доноры азота, мелкие акцепторы бора и глубокие компенсирующие примеси ванадия, в различных кристаллических позициях в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния.

**В заключении** приведены основные результаты и выводы работы.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Спектроскопия магнитного резонанса

#### 1.1.1 Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый Е.К. Завойским в Казани (1944) [6], в настоящее время является мощным аналитическим методом, доступным для физиков, химиков и биологов. За более чем семьдесят пять лет ЭПР и связанные с ним методы сыграли решающую роль в исследованиях спиновых явлений в конденсированных средах (полупроводниках и диэлектриках), биофизических объектах и живых системах. ЭПР оказался одним из наиболее информативных инструментов неразрушающей диагностики структурных свойств атомных и молекулярных объектов на электронном уровне.

В настоящее время растет интерес к применению высоких частот и сильных магнитных полей в ЭПР-спектроскопии. Основными преимуществами высокочастотного ЭПР являются высокая абсолютная чувствительность и высокое спектральное разрешение [7-9]. Я.С. Лебедев был первым, кто реализовал высокочастотный спектрометр ЭПР с использованием твердотельных генераторов и одномодовых резонаторов [10, 11].

Особое место среди методов магнитного резонанса занимают двойные резонансы, например, оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР). В ОДМР обнаружение низкоэнергетических микроволновых квантов заменяется регистрацией высокоэнергетических оптических квантов, а магнитный резонанс проявляется в изменении поглощения или испускания света. Это обеспечивает значительное увеличение чувствительности. В некоторых случаях ОДМР позволяет получить абсолютную чувствительность вплоть до регистрации одного спина [12, 13]. Кроме того, метод обладает пространственной и спектральной селективностями.

Методы ЭПР и ОДМР применяются для неразрушающей диагностики конденсированных сред; исследования спиновых свойств носителей в

полупроводниковых системах; исследования и контроля материалов, перспективных для использования в фотовольтаике; спиновых манипуляций в спинтронике и квантовых информационных технологиях в устройствах на основе наноструктур и единичных квантовых объектов; геологического анализа; изучения фотосинтеза, биологических процессов, металлопротеинов, свободных радикалов; разработки новых видов лекарств; использования в дозиметрии; исследования короткоживущих возбужденных состояний, экситонов и др.

### 1.1.2 Основные принципы ЭПР

В основе метода ЭПР лежит резонансное поглощение электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот объектами, помещенными в постоянное магнитное поле, обусловленное квантовыми переходами между энергетическими подуровнями, связанными с наличием магнитного момента у электронных систем.

Простейшей моделью для рассмотрения ЭПР является система из не взаимодействующих частиц со спином  $S = 1/2$ , помещенная во внешнее магнитное поле. Из-за эффекта Зеемана энергии состояний с различными проекциями спина начинают различаться. Переходы между двумя зеемановскими уровнями можно индуцировать электромагнитным полем подходящей частоты, если энергия фотона  $h\nu$  совпадает с расстоянием между уровнями  $\Delta E$ . Таким образом,

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0, \quad (1.1)$$

где  $\nu$  – частота,  $h$  – постоянная Планка,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g$  – электронный  $g$ -фактор,  $B_0$  – значение магнитного поля, при котором выполняется условие резонанса.

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

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

где первое слагаемое описывает анизотропное зеемановское взаимодействие, второе – взаимодействие тонкой структуры (для систем со спином  $S > 1/2$ ), третье – анизотропную сверхтонкую структуру (СТС). Последние два слагаемых описывают зеемановское ядерное взаимодействие и квадрупольное ядерное взаимодействие, которые важны для описания экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу (ДЭЯР) и, как правило, не проявляются непосредственно в спектрах ЭПР.  $\mu_B$  и  $\mu_N$  – магнетон Бора и ядерный магнетон соответственно.

Важно отметить, что только зеемановские взаимодействия включают в себя магнитное поле, остальные слагаемые не содержат магнитное поле. Таким образом, эксперименты на разных рабочих частотах позволяют разделить взаимодействия, зависящие и не зависящие от магнитного поля, поскольку резонансное магнитное поле определяется рабочей частотой спектрометра.

### **1.1.3 Высокочастотный ЭПР**

В последнее время значительно возрос интерес к ЭПР-спектроскопии на частотах, значительно превышающих обычные значения 9,5 ГГц и 35 ГГц (магнитные поля 0,34 Тл и 1,25 Тл для  $g = 2$  соответственно). В частности, в настоящее время широко применяется ЭПР на частотах 95 и 130 ГГц. Также уже разработана технология для частот около 300 ГГц и выше [14, 15]. В связи с этим постоянно появляются работы, посвященные созданию новых приборов с различными конструктивными особенностями.

Преимуществами высокочастотной ЭПР/ОДМР-спектроскопии являются высокая чувствительность ЭПР; высокое спектральное разрешение спектров ЭПР; способность изучать системы с большим расщеплением энергетических уровней в нулевом магнитном поле; высокое разрешение для изучения анизотропных свойств конденсированных сред и биологических систем; достижение высоких факторов Больцмана, что позволяет исследовать очень маленькие образцы, и др.

Применение высокочастотного ЭПР варьируется от полупроводниковых материалов, спиновых кластерных систем и металлопротеинов до органических радикалов в белках [16]. Множество возможных применений привело также к созданию сверхширокополосных многочастотных спектрометров ЭПР [17].

Поскольку намагниченность образцов увеличивается прямо пропорционально магнитному полю, и чувствительность улучшается на более высоких частотах, ЭПР-спектроскопия миллиметрового диапазона в принципе является более чувствительной, чем на традиционной сантиметровой длине волны. На практике сравнение чувствительности на разных частотах зависит от нескольких факторов, например, порошковый материал с анизотропным  $g$ -фактором на высоких частотах имеет более широкую и, следовательно, меньшую по амплитуде линию ЭПР. В спектрометрах с хорошо спроектированными резонаторами миллиметрового диапазона и тщательно сбалансированными квазиоптическими мостами на высоких частотах чувствительность может быть намного выше [18].

Увеличение разрешающей способности дает возможность разделять сигналы от центров с близкими  $g$ -факторами (рисунок 1.1). В порошковых материалах анизотропия  $g$ -фактора позволяет проводить ориентационно-селективные эксперименты ЭПР.

Спектральное разрешение определяется способностью различать небольшие изменения  $g$ -фактора  $\Delta g$ , которые можно записать в виде:  $\Delta B = -\Delta g B / g$ , где  $\Delta B$  – сдвиг линии ЭПР в магнитном поле с электронным  $g$ -фактором  $\Delta g$ . Это смещение пропорционально магнитному полю  $B$ , которое, в свою очередь, пропорционально рабочей частоте в соответствии с формулой:  $B = \hbar\omega / g\mu_B$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора. Таким образом, увеличение рабочей частоты спектрометра с 9,4 ГГц до 94 ГГц приводит к увеличению разрешения в 10 раз. Последующее увеличение частоты до 130 ГГц приводит к дальнейшему увеличению разрешения ещё в 1,4 раза. В то же время

чувствительность (для небольших образцов) увеличивается в  $(10)^{9/2} \approx 30000$  раз и в  $(1,4)^{9/2} \approx 4,5$  раза соответственно.

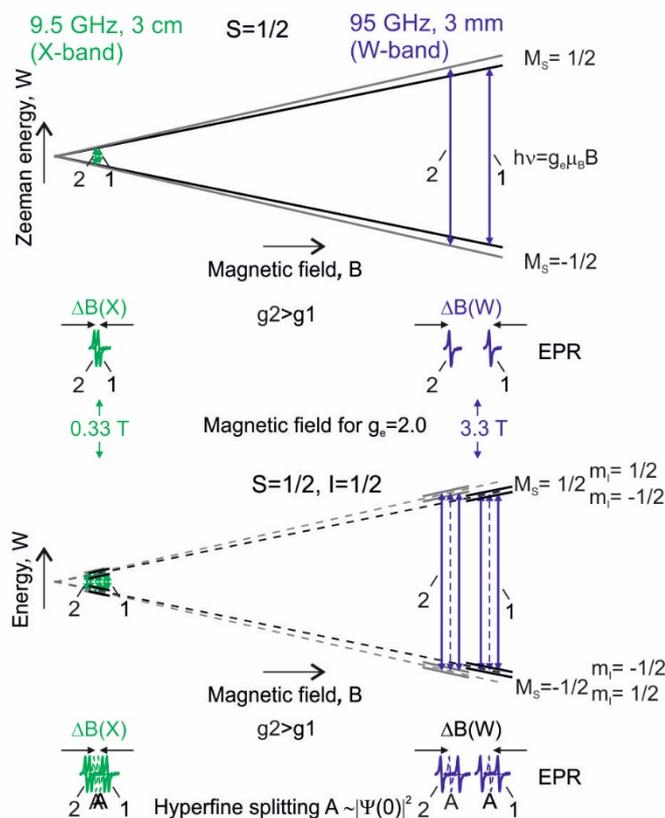


Рисунок 1.1. Сравнение разрешающей способности стандартного (X-диапазон) и высокочастотного (W-диапазон) ЭПР: а) системы с  $S = 1/2$ , б) системы с  $S = 1/2$  и  $I = 1/2$  со сверхтонким взаимодействием  $A$  [13].

Помимо использования непрерывных методов ЭПР, активно применяются импульсные методики, такие как спад свободной индукции (ССИ) и ЭСЭ. Измерения в непрерывном режиме обычно применяются к системам с относительно короткими временами спин-спиновой релаксации и хорошо подходят для анализа формы линий и сверхтонких структур. Импульсные методы ЭПР позволяют изучать процессы спиновой релаксации, измерять времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  и разделять перекрывающиеся спектры парамагнитных центров с различными временами релаксации. В сочетании с импульсными оптическими методами они позволяют изучать переходные процессы, фотовозбужденные центры и экситоны.

В некоторых случаях повышение частоты позволяет расширить класс исследуемых объектов по сравнению с традиционными спектрометрами ЭПР даже без использования больших магнитных полей. В основном это касается кристаллов, активированных парамагнитными ионами с большими расщеплениями электронных уровней в нулевом магнитном поле. Для регистрации спектров ЭПР в этом случае применяется широкополосный источник микроволнового излучения, перестройкой частоты которого можно подобрать условия наблюдения ЭПР в небольших магнитных полях с использованием электромагнита. Таким образом, можно исследовать переходные ионы группы железа, например:  $V^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ , а также редкоземельные -  $Tb^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , т. е. в основном некрамерсовы ионы, которые невозможно исследовать на стандартных спектрометрах ЭПР, так как энергия микроволнового кванта меньше начального расщепления. По сравнению с ионами с нечетным количеством электронов, время спин-решеточной релаксации некрамерсовых ионов существенно короче, поэтому их исследование возможно лишь при низких температурах. Изучение подобных систем является весьма актуальной задачей для лазерной физики, квантовой информатики, проблем молекулярного магнетизма [19].

Увеличение рабочей частоты выше 130 ГГц приводит к значительному усложнению конструкции СВЧ-мостов из-за необходимости использования квазиоптического тракта, сверхпроводящих магнитов и дорогих магнитных систем с очень большими магнитными полями.

Следует отметить, что промышленные высокочастотные спектрометры чрезвычайно дорогие. Наибольшее распространение на сегодняшний день получили коммерческие спектрометры W-диапазона (94 ГГц) фирмы Брукер. Это стимулировало разработку в лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе линейки высокочастотных ЭПР/ОДМР-спектрометров [20]. Спектрометры построены на базе унифицированных СВЧ-мостов W- и D-диапазонов, работающих в непрерывном и импульсном

режимах, с использованием автономного магнитооптического криостата замкнутого цикла.

#### **1.1.4 Оптически детектируемый магнитный резонанс**

ОДМР – это метод двойного резонанса, который сочетает в себе спектроскопию ЭПР с оптическими измерениями. Перераспределение населенности между магнитными подуровнями при прохождении через магнитный резонанс в основном или возбужденном состоянии парамагнитного центра вызывает изменение испускаемого или поглощаемого света, связанного с этим центром. ОДМР – это «триггерное детектирование» в том смысле, что поглощение резонансного микроволнового фотона вызывает изменение излучения оптического фотона. Таким образом, обнаружение фотонов смещается из микроволнового диапазона в оптический. В результате изменение интенсивности или поляризации света действует как индикатор магнитного резонанса, в отличие от прямого наблюдения за поглощением микроволновой мощности парамагнитной системой. Это делает методы оптического детектирования магнитного резонанса чрезвычайно чувствительными. Типичная чувствительность традиционных спектрометров магнитного резонанса X-диапазона ограничена  $10^{10}$ – $10^{14}$  спинов, чувствительность для экспериментов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) –  $10^{16}$ – $10^{18}$  спинов, в то время как ОДМР позволяет регистрировать магнитный резонанс даже для одного спина [13].

Метод ОДМР основан на резонансном воздействии СВЧ-поля на такие оптические характеристики системы, как интенсивность или поляризация люминесценции, оптическое поглощение или рассеяние, магнитный циркулярный дихроизм и т.д. С момента своего первого применения для возбужденного состояния атомов ртути в 1952 г. [21] ОДМР широко использовался для исследования возбужденных состояний твердых тел, в частности, для получения подробной микроскопической информации о дефектах, а также о процессах рекомбинации в полупроводниках [22, 23].

Метод ОДМР сочетает информативность ЭПР с чувствительностью и селективностью оптических методов. Кроме присущей оптике пространственной селективности метода имеется возможность разрешения перекрывающихся спектров выбором соответствующей длины волны регистрации. Зависимость амплитуды сигнала ОДМР от длины волны света позволяет выделить в оптических спектрах линии и полосы, связанные с определенным парамагнитным центром.

Основное оборудование, необходимое для ОДМР: микроволновый генератор с амплитудной модуляцией для повышения чувствительности за счет применения синхронного детектора; источник оптического возбуждения (лампа или лазер); оптический детектор (фотоумножитель или фотодиод); криостат со сверхпроводящим магнитом и возможностью оптического доступа к образцу. Поскольку в методе ОДМР регистрация осуществляется по оптическому каналу, единственным требованием к микроволновому тракту спектрометра является создание интенсивного микроволнового поля на образце. Использование мощного генератора позволяет проводить эксперименты с безрезонаторными микроволновыми системами. В методе ОДМР, как и в ЭПР, использование высокой частоты (94 ГГц, 130 ГГц) для обнаружения магнитного резонанса по оптическому каналу позволяет значительно повысить энергетическое разрешение спектров.

На основании вышеизложенного, метод ОДМР сочетает в себе высокочувствительную оптическую спектроскопию с информативной спектроскопией ЭПР. Помимо общих с методом ЭПР возможностей по получению микроскопической информации о парамагнитных дефектах, метод ОДМР предлагает новые возможности изучения материалов и наноструктур, необходимых для современных приложений.

## 1.2 Кристаллы гранатов и керамики на их основе

Кристаллы гранатов и керамики, созданные на их основе, благодаря своим физическим, тепловым и оптическим свойствам, нашли широкое применение в научных и технических приложениях, например, в оптике, электронике, точной механике, приборостроении, а также ювелирном деле.

Кристаллы гранатов имеют состав, соответствующий формуле  $C_3(A,D)_5O_{12}$ , где указаны три различных катионных положения:  $c$  – додекаэдрическое положение,  $a$  и  $d$  – октаэдрическое и тетраэдрическое соответственно. Иттрий, лютеций и редкоземельные (РЗ) элементы занимают  $c$ -положения, в  $a$ - и  $d$ -положениях находятся алюминий, галлий и переходные элементы III-IV групп таблицы Менделеева. Прецизионные данные структурных исследований монокристаллов [24] не выявили вхождения РЗ элементов в позиции алюминия.

Иттрий-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  кристаллизуется в кубическую сингонию, имеет пространственную группу  $Ia\bar{3}d$  с  $O_h^{10}$  симметрией. В элементарную ячейку, представленную на рисунке 1.2, входит восемь формульных единиц (160 атомов). Два типа узлов с различной кислородной координацией занимают атомы алюминия: 16 ионов находится в октаэдрическом окружении кислородных ионов ( $a$ -положения), 24 иона – в тетраэдрическом окружении кислородных ионов ( $d$ -положения). 24 иона иттрия находятся в додекаэдрическом окружении кислородных ионов ( $c$ -положения).

Объемно-центрированная кубическая решетка образуется  $a$ -узлами; ионы иттрия и ионы алюминия тетраэдрического положения находятся на средних линиях граней куба. Кислородные октаэдры, координирующие  $a$ -узлы, искажены и повернуты на угол  $\pm\alpha$  вокруг оси  $\langle 111 \rangle$ , образуя восемь неэквивалентных  $a$ -положений. Кислородные тетраэдры также искажены и повернуты на угол  $\pm\beta$  вокруг оси  $\langle 001 \rangle$ , образуя шесть неэквивалентных  $d$ -положений [25]. Для октаэдрического положения расстояние между

алюминием и кислородом равно  $1,94 \text{ \AA}$ , для тетраэдрического положения –  $1,76 \text{ \AA}$ . Расстояние между иттрием и кислородом составляет  $2,37 \text{ \AA}$  [26, 27].

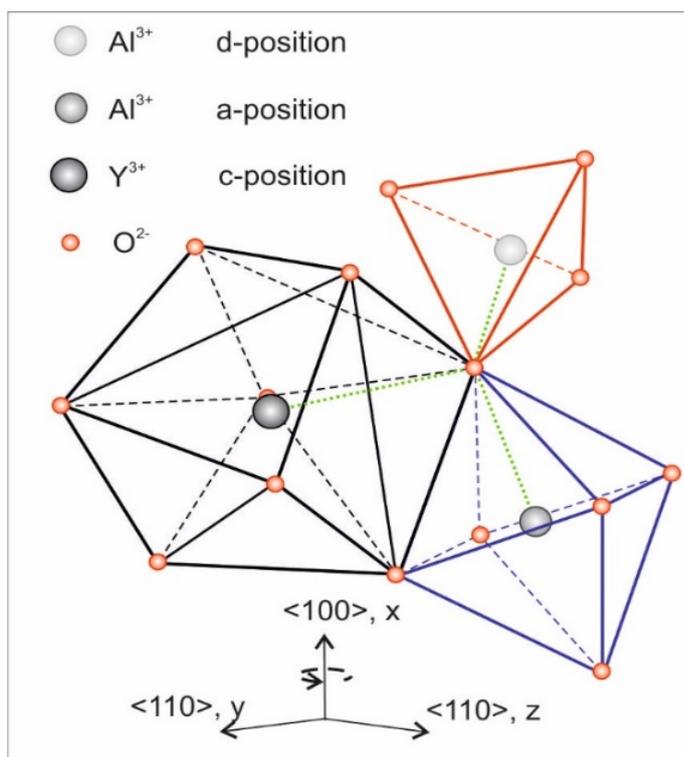


Рисунок 1.2. Элементарная ячейка кристалла YAG.

Беспримесные иттрий-алюминиевые гранаты бесцветны. Легирование кристаллов YAG сильно меняет свойства материала и позволяет получить различную окраску. Известно, что YAG, легированный  $\text{Nd}^{3+}$ , является отличным материалом для твердотельного лазера, работающего при нормальных условиях окружающей среды в непрерывном или импульсном режимах [28]. Кристаллы гранатов, легированные РЗ ионами, широко используются в качестве оптических и сцинтилляционных материалов, преобразующих излучение высокой энергии в видимый или инфракрасный свет [1, 2]. YAG, легированный церием, является ключевым компонентом в белых светодиодах на основе GaN. Люминофор поглощает часть синего света, излучаемого светодиодом (In,Ga)N, и преобразует его в желтое излучение, которое вместе с частично пропущенным синим светом дает белый свет. Твердотельные светодиодные лампы обладают рядом преимуществ перед обычными лампами накаливания и галогенными лампами: высокая

эффективность преобразования электрической энергии в свет, низкое энергопотребление, надежность и длительный срок эксплуатации. Генерация белого света близкого к дневному свету с хорошими свойствами показателя цветопередачи может быть достигнута при правильной комбинации излучения люминофорной системы, состоящей из полупроводникового диода и YAG, легированного, например,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  [29]. Значение постоянной решетки увеличивается из-за введения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  с большим ионным радиусом в меньшие ионные центры  $\text{Y}^{3+}$  в YAG, и спектры фотолюминесценции (ФЛ) показывают красное смещение при увеличении содержания  $\text{Tb}^{3+}$ . Кроме того, вакуумное ультрафиолетовое возбуждение может быть использовано в плазменных панелях.

Спины, связанные с точечными дефектами, все чаще рассматриваются как важный ресурс для твердотельных реализаций квантовой информации и спинтронных технологий. В частности, растет интерес к выявлению новых классов спиновых дефектов, которыми можно оптически управлять. Кристаллы с РЗ элементами считаются отличной аппаратурой для квантового хранения оптической информации. Недавно были продемонстрированы когерентные свойства РЗ односпиновых кубитов в YAG [3-5].

Керамики на основе гранатов представляют собой прозрачные или полупрозрачные материалы, которые состоят из плотно сгруппированных микрозерен кристаллитов, каждое из которых ориентировано случайным образом относительно своих соседей. Разработка таких материалов для сцинтилляционных приложений была вызвана потребностями компьютерной (КТ) и позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) в медицинской визуализации, общей дефектоскопии, 2D-визуализации с высоким разрешением и радиоастрономии [30]. Также керамики на основе иттрий-алюминиевых гранатов нашли широкое применение в качестве лазерной керамики при решении задач создания высокоапертурных лазерных элементов, работающих в непрерывном режиме или в режиме повторяющихся импульсов [31].

### 1.3 Парамагнитные ионы редкоземельных и переходных элементов

В течение последних нескольких десятилетий ионы РЗ элементов являются предметом интенсивных исследований. Уникальное сочетание их частично заполненной  $4f^n$ -электронной оболочки ( $1 < n < 14$ ) и эффекта экранирования, создаваемого полностью заполненными оболочками  $5s$ - и  $5p$ -электронов, делает их очень перспективными для множества приложений, например, в качестве ионов-активаторов в твердотельных лазерах и люминофорах, охватывающих широкий спектральный диапазон от инфракрасного до ультрафиолетового.

Первое систематическое экспериментальное исследование уровней энергии РЗ элементов, спектров поглощения и излучения было предпринято Дайком и Кроссвайтом (1963) и обобщено в монографии Дайка [32]. В результате этой работы была построена диаграмма уровней энергии трехвалентных РЗ элементов (известная теперь как «диаграмма Дайка»), изображенная на рисунке 1.3. В последнее время центр интереса исследователей-экспериментаторов сместился в сторону более высоких уровней энергии из-за растущего спроса на лазеры и люминофоры, работающие в областях ультрафиолета и вакуумного ультрафиолета.

Ионы редкоземельных элементов отличаются от ионов  $d^n$  очень слабым взаимодействием с кристаллическим полем. Угловой момент  $L$  взаимодействует с  $S$  и дает полный угловой момент  $J$  с абсолютной величиной  $\sqrt{J(J+1)}$ . Для ионов, содержащих менее семи электронов, основное состояние соответствует  $J = |L - S|$ , а для ионов, содержащих более семи электронов, оно соответствует  $J = L + S$ .

Для РЗ ионов с нечетным числом электронов из-за наличия аксиального кристаллического поля и спин-орбитального (СО) взаимодействия кramerсов дублет занимает самый низкий энергетический уровень. Однако большое СО взаимодействие в возбужденных состояниях предполагает сильное взаимодействие с окружением. Поэтому в этом случае регистрация сигнала ЭПР обычно требует температуры 20 К и ниже.

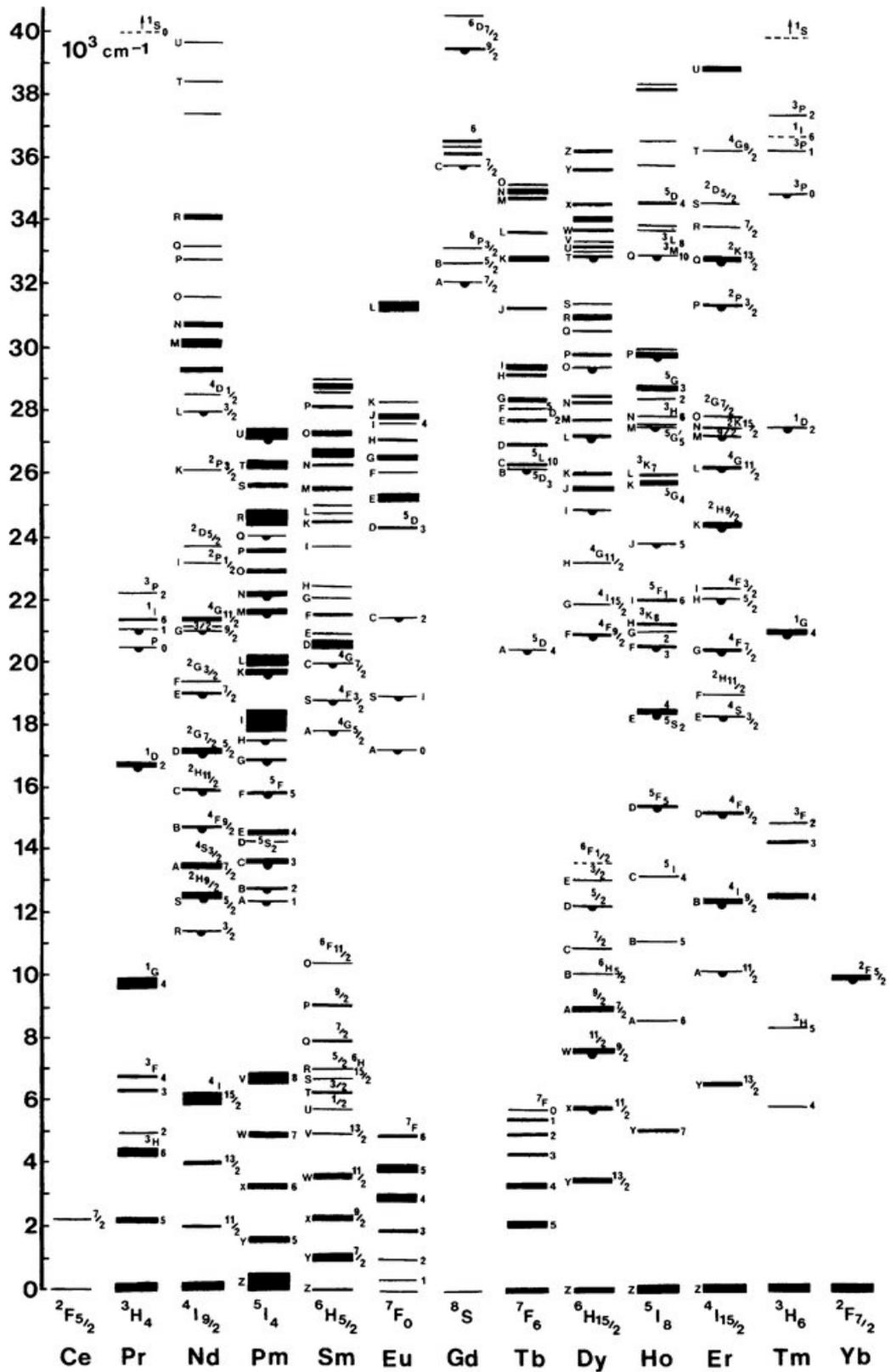


Рисунок 1.3. Диаграмма Дайка [32].

В РЗ ионах с четным числом электронов, так называемых некрамерсовых ионах, кристаллическое поле с симметрией  $C_{3v}$  или  $C_{3h}$

расщепляет каждое состояние  $J$  на синглеты и дублеты. Расщепление, связанное с эффектом Яна-Теллера, будет снимать остаточные вырождения. Однако такие расщепления обычно малы, и поэтому можно продолжать считать, что симметрия системы все ещё  $C_{3h}$  или  $C_{3v}$ . Влияние магнитного поля на некрамерсовы дублеты в первом приближении сводится к расщеплению уровней, если поле направлено вдоль оси симметрии. Если поле лежит в плоскости, перпендикулярной этой оси, то расщепления не наблюдается. Можно считать, что у этой системы  $S^* = 1$ , а величина параметра расщепления тонкой структуры в нулевом поле настолько велика, что заселены только состояния, соответствующие  $|\pm 1\rangle$ . Кроме того, существует небольшой дополнительный фактор расщепления, приписываемый кристаллическим дефектам [33].

Редкоземельные ионы проявляют неоднородное уширение в оптических спектрах, вызванное тем, что каждый ион находится в отдельной кристаллической среде из-за наличия дефектов в ближайшем окружении, создающих различные кристаллические поля. Напряжения в кристалле также создаются из-за разницы в размерах редкоземельного иона и иона решетки, который этот редкоземельный ион заменяет, например, ион  $Y^{3+}$  в YAG, что вызывает неизбежные отклонения от идеальной кристаллической решетки в её близости.

### 1.3.1 Некрамерсовы ионы $Tb^{3+}$ и $V^{3+}$

Как уже было сказано ранее, для исследования систем с целочисленным спином необходимо использовать высокочастотные ЭПР-спектрометры, для которых энергия микроволнового кванта сопоставима с расщеплением энергетических уровней в нулевом магнитном поле. В работе [34] в кристалле  $KPb_2Cl_5:Tb^{3+}$  методом высокочастотного ЭПР по величине сверхтонкого взаимодействия обнаружено три типа центров, которые были приписаны ионам тербия. Было установлено, что в кристаллах форстерита  $Mg_2SiO_4$  примесные ионы  $Tb^{3+}$  замещают ионы магния как одиночные ионы, так и

димерные ассоциаты [35]. Используя широкий диапазон частот от 20 ГГц до 500 ГГц, были зарегистрированы спектры ЭПР ионов  $Tb^{3+}$  в гранате  $Tb_3Ga_5O_{12}$ . Также был проведен расчет для орторомбического окружения ионов тербия в рамках теории кристаллического поля, которая хорошо подходит для описания низкоэнергетических спектров ионов тербия [36]. В работе [37] приведены спектроскопические исследования ионов европия и тербия в иттрий-алюминиевом гранате. Из данных по спектрам поглощения и флуоресценции были построены диаграммы уровней энергии ионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ . Сообщалось [29], что добавление ионов трехвалентного тербия в основную структуру YAG-люминофора, легированного церием и гадолинием, изменяет химические характеристики люминофорной системы. Также авторами был представлен возможный механизм переноса энергии в системе с множественными легирующими элементами. В статье [38] также рассматривался механизм переноса энергии в системе Tb-Ce в кристалле YAG:Ce,Tb. Были исследованы люминесцентные свойства кристалла LuAG, легированного  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  [39]. В спектрах люминесценции  $Tb^{3+}$  наблюдались характерные эмиссионные линии  $^5D_4$  в зеленой области спектра. В спектрах возбуждения  $Tb^{3+}$  преобладал  $5d$  переход  $4f^8 \rightarrow 4f^7$ . Измерения системы с совместным легированием LuAG:Ce,Tb демонстрировали эффективную передачу энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Ce^{3+}$ .

Некрамерсовы ионы ванадия изучаются на протяжении десятилетий и используются для компенсации кристаллов SiC, но остаются важные вопросы относительно их свойств для квантовых приложений. При этом длина волны фотолюминесценции ванадия в ближней ИК-области находится в полосе прозрачности волоконной оптики. Недавние исследования с использованием ванадия в карбиде кремния показали, что эти ионы являются единственным полностью телекоммуникационным эмиттером среди переходных металлов, охватывающим весь спектр O-полосы (от 1278 до 1388 нм) в политипах 4H и 6H-SiC [40]. В работе [41] методами ЭПР и эффекта Холла для различных образцов полуизолирующего SiC были определены энергии акцепторных

уровней ванадия: на 1,1 эВ ниже края зоны проводимости ( $E_c$ ) в 4Н-SiC и в пределах 0,86 эВ от  $E_c$  в политипе 6Н. Также были зарегистрированы спектры ЭПР ионов  $V^{3+}$  для различных кристаллографических позиций в кристаллах 4Н- и 6Н-SiC [42].

### 1.3.2 Ионы редкоземельных элементов $Ce^{3+}$ , $Gd^{3+}$ и $Yb^{3+}$

Активированные церием алюминиевые гранаты являются уникальными излучателями, в связи с этим существует большое количество работ как по оптической спектроскопии, так и магнитному резонансу [43]. При исследовании спектров ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  в YAG были обнаружены группы анизотропных линий меньшей интенсивности. Был сделан вывод, что эти линии принадлежат семейству ионов  $Ce^{3+}$ , в ближайшем окружении которых имеются дефекты перестановки, изменяющие величину и симметрию кристаллического поля вблизи парамагнитного центра [44]. В спектрах ЭПР ионов  $Ce^{3+}$ , зарегистрированных при различных частотах, были выявлены сателлитные линии, которые принадлежат парам центров  $Ce^{3+} - Ce^{3+}$  [45]. Были определены константы спин-спинового взаимодействия для ближайших и следующих ближайших соседей, в зависимости от расстояния между ионами церия и их положения.

Примесь ионов гадолиния  $Gd^{3+}$  изменяет зонную структуру граната и приводит к улучшению сцинтилляционных характеристик материала [46]. В публикации [47] основное состояние ионов  $Gd^{3+}$  наблюдалось по интенсивности ФЛ ионов  $Ce^{3+}$  из-за кросс-релаксации, приводящей к изменению спиновой поляризации ионов  $Ce^{3+}$  в условиях ЭПР ионов  $Gd^{3+}$ . Методом ЭПР в работе [48] были определены параметры тонкой структуры ионов  $Gd^{3+}$ . Используя модель суперпозиции, также был проведен расчет параметров спинового гамильтониана.

Ионы иттербия  $Yb^{3+}$  часто входят в гранаты как неконтролируемая примесь. Методом ЭПР были идентифицированы и подробно изучены ионы  $Yb^{3+}$  в лютециевых гранатах [49] и пиросиликате лютеция [50]. В работе [51]

методом ЭПР были исследованы парамагнитные центры (одионочные ионы и димерные ассоциаты), образованные примесными ионами  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах форстерита. Методами оптической спектроскопии был установлен механизм передачи энергии в системе  $\text{YAG:Er,Yb}$ . Было установлено, что при увеличении отношения  $\text{Yb/Er}$  передача энергии  $\text{Yb/Er}$  может уменьшаться из-за переноса энергии между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  [52]. В керамиках  $\text{YAG}$ , легированных церием и иттербием, было обнаружено, что передача энергии в системе  $\text{Ce}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  не является прямым процессом и имеет некоторые безызлучательные процессы, которые не были связаны с концентрационным тушением люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  [53].

### 1.3.3 Ионы переходных элементов $\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+}$

В кристаллах и керамиках иттрий-алюминиевого граната хром  $\text{Cr}^{3+}$  является распространенной примесью. В ранних работах по ЭПР были определены параметры спинового гамильтониана ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{YAG}$  [54-56]. Методом термостимулированной фотолюминесценции было показано, что введение примесей  $\text{Cr}$  в матрицу  $\text{YAG:Ce}$  приводит к формированию новых или увеличению концентрации дефектов [57]. При исследовании  $\text{YAGG:Ce,Cr}$  авторы предположили, что один из  $3d$ -уровней иона  $\text{Cr}^{3+/2+}$  выступает в качестве электронной ловушки, тогда как ион  $\text{Ce}^{3+/4+}$  является дырочным центром захвата. В недавних работах с применением метода ЭПР в кристаллах алюмината иттрия для центров  $\text{Cr}^{3+}$  были исследованы ориентационные зависимости ранее не наблюдавшихся запрещенных переходов [58]. В работе [59] авторами было сделано предположение, что в кристалле  $\text{YAG:Cr}$  могут образовываться различные пары ионов  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ . В литературе практически полностью отсутствует информация об исследованиях ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{YAG}$  методом ЭПР за последние годы.

Для усиления излучения сцинтилляционных материалов часто используют переходные элементы, например, марганец. Механизм передачи энергии от сенсibilизатора (ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) к активатору был исследован на

многих неорганических материалах, таких как фториды, фосфаты, бораты. В работе [60] сообщалось, что в процессе передачи энергии в системе  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ ,  $\text{Mn}$  образуются небольшие комплексы  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ , в которых реализуется электрический диполь-квадрупольный механизм взаимодействия. При спектроскопическом исследовании кристаллических пленок YAG с разной концентрацией марганца [61] авторы установили, что ионы марганца входят в кристаллическую решетку в разном зарядовом состоянии.  $\text{Mn}^{4+}$  занимает октаэдрическое и тетраэдрическое положения,  $\text{Mn}^{3+}$  – октаэдрическое положение,  $\text{Mn}^{2+}$  – додекаэдрическое положение в кристаллической решетке. В YAG, активированном  $\text{Mn}^{2+}$ , зеленое излучение при 519 нм связывалось с переходом  ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$  ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [62]. При этом в работе [63] авторы наблюдали интенсивное желтое излучение, из чего сделали вывод, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  занимают октаэдрическое положение. Таким образом, с использованием методов оптической спектроскопии до сих пор не удалось связать оптические спектры с определенной позицией марганца, и сохраняется неопределенность в положениях ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , ответственных за определенные полосы люминесценции, в кристаллической решетке.

В работах [64, 65] для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в YAG были определены параметры спинового гамильтониана. Авторы отмечали существование трех положений ионов марганца в кристаллической решетке граната в соотношении 3:2:25 для тетраэдрического, октаэдрического и додекаэдрического положений. Методом ЭПР было установлено [66], что в иттрий-алюминиевом борате  $\text{Y}_3\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ионы  $\text{Mn}^{2+}$  замещают иттрий в додекаэдрическом положении. Также в работе [62] по спектрам ЭПР были оценены параметры спинового гамильтониана и был сделан вывод, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  занимают больше одного положения в кристаллической решетке, преимущественно на месте иттрия.

#### 1.4 Карбид кремния

Карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) является широкозонным полупроводником с уникальными свойствами, позволяющими использовать его в экстремальных

условиях при высоких температурах, в агрессивных средах, при повышенной радиации. Преимущества SiC дают возможность рассматривать его в качестве наиболее перспективного материала для разработки устройств силовой электроники нового поколения. Карбид кремния является полупроводником, и его тип проводимости зависит от примесей. Проводимость *n*-типа получается при легировании азотом или фосфором, а *p*-типа – с помощью примеси алюминия, бора, галлия или бериллия [67]. Таким образом, основными электрически активными примесями в карбиде кремния являются азот, который создает доноры с мелкими уровнями в запрещенной зоне (мелкие доноры), бор, создающий мелкие акцепторы, и ванадий, создающий уровни в середине запрещенной зоны и являющийся основной примесью для получения полуизолирующих подложек карбида кремния.

Структура карбида кремния состоит из двух идентичных структур плотной упаковки (кремния и углерода), причем одна из них смещена относительно другой (смещение вдоль оси [0001]). Слои кремния и углерода накладываются поочередно, причем атомы определенного слоя всегда занимают половину тетраэдрических пустот между соседними слоями атомов противоположного сорта. Одной из главных особенностей карбида кремния является его политипизм. Структуры политипных модификаций отличаются друг от друга порядком укладки слоев одноименных атомов в плотную упаковку [68].

Несмотря на обилие существующих политипов карбида кремния, несомненный практический интерес представляют только политипы 4Н, 6Н и 3С, которые встречаются наиболее часто и могут быть получены в виде слитков или эпитаксиальных слоев. В настоящее время промышленным способом (методом возгонки – сублимации – в инертной атмосфере при  $T = 2000 - 2300$  °С на собственные затравки большой площади) выращиваются монокристаллические слитки всего двух политипных модификаций – 4Н и 6Н [69]. На рисунке 1.4 приведено схематическое представление кристаллической структуры 4Н- и 6Н-SiC с неэквивалентными положениями в решетке: для 4Н-

SiC – гексагональное (*h*) и квазикубическое (*k*), для 6H-SiC – гексагональное (*h*) и два квазикубических положения (*k1*, *k2*).

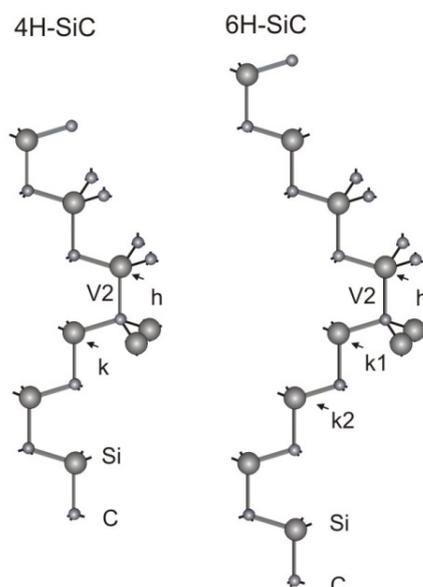


Рисунок 1.4. Схематическое представление кристаллической структуры 4H- и 6H-SiC с обозначенными неэквивалентными положениями в решетке.

В спектрометрах ЭПР стандартного X-диапазона сигналы ЭПР мелких доноров азота и мелких акцепторов бора перекрываются, так как располагаются в магнитных полях, соответствующих  $g = 2$ . Кроме того, для азота и бора регистрируются одновременно несколько спектров ЭПР с близкими параметрами, которые относятся к центрам, располагающимся в разных кристаллических позициях. Первые наблюдения ЭПР акцепторов были опубликованы в работе [70], в которой исследовались мелкие акцепторы бора в 6H-SiC. Примеси III группы – B, Al и Ga с мелкими уровнями в SiC изучались методами ЭПР [71] и ОДМР [72]. Методами импульсного ЭПР и импульсного ДЭЯР в работе [73] было установлено пространственное распределение волной функции и её плотность на ядрах  $^{13}\text{C}$  в двух политипах карбида кремния. В [74] такими же методами были определены параметры спинового гамильтониана для трех неэквивалентных положений азота в 6H-SiC.

Единственный способ разрешить спектры ЭПР нескольких центров с близкими  $g$ -факторами – это использовать методы высокочастотного ЭПР. Оптическое возбуждение позволяет индуцировать парамагнитные сигналы азота и бора даже в том случае, когда эти примеси находятся в ионизированном (непарамагнитном) состоянии, например, в полуизолирующих подложках карбида кремния. Примесь ванадия в триплетном состоянии отличается значительными расщеплениями тонкой структуры, которые сравнимы с энергиями квантов в стандартном спектрометре ЭПР, поэтому идентификация этих центров требует дополнительных расчетов по диагонализации матрицы спинового гамильтониана. В спектрах ЭПР высокочастотного диапазона эти сигналы легко разделяются. Кроме того, при использовании высокочастотного ЭПР при низких температурах появляется возможность определения знака расщепления тонкой структуры вследствие больших факторов Больцмана при низких температурах, что важно для определения порядка расположения спиновых подуровней. В последнее время центры ванадия в SiC привлекли большое внимания из-за возможности их использования в квантовых вычислениях, при этом длина волны фотолюминесценции ванадия в ближней ИК-области находится в полосе прозрачности волоконной оптики.

## Глава 2. Методика эксперимента

### 2.1 Описание высокочастотного ЭПР/ОДМР-спектрометра

Высокочастотный ЭПР/ОДМР-спектрометр, разработанный в лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе, основан на линейке микроволновых мостов и полностью автономной магнитооптической криогенной системе замкнутого цикла [А5]. Общий вид и блок-схема спектрометра показаны на рисунке 2.1. Его основными частями являются: микроволновый мост W-диапазона (94 ГГц) или D-диапазона (130 ГГц) (1), установленный в верхней части криостата; магнитооптический криостат замкнутого цикла (2) со сверхпроводящим магнитом и системой регулировки температуры; оптическая система (3), предназначенная для возбуждения образца и регистрации люминесценции; система сбора данных, контроллер температуры и блок питания сверхпроводящего магнита (4); компьютер (5) с программой для контроля работы всех компонентов спектрометра.

#### 2.1.1 Микроволновые мосты

Основой любого спектрометра ЭПР является микроволновый мост, который включает в себя генератор и приемник. Унифицированные СВЧ-мосты, работающие на фиксированной частоте в диапазонах W и D, были разработаны в результате сотрудничества компании ООО «ДОК» и ФТИ им. А.Ф. Иоффе. СВЧ-мосты созданы на базе полупроводниковых элементов, которые слабо чувствительны к магнитному полю, следовательно, сильное поле сверхпроводящего магнита не оказывает существенного влияния на их работу. Это позволяет разместить микроволновый мост непосредственно на криостате и сократить длину волноводов, что снижает потери мощности. Мосты компактны и могут быть легко заменены в зависимости от условий эксперимента. Достоинством этих мостов является минимизация потерь микроволнового сигнала из-за отражений от различных неоднородностей.

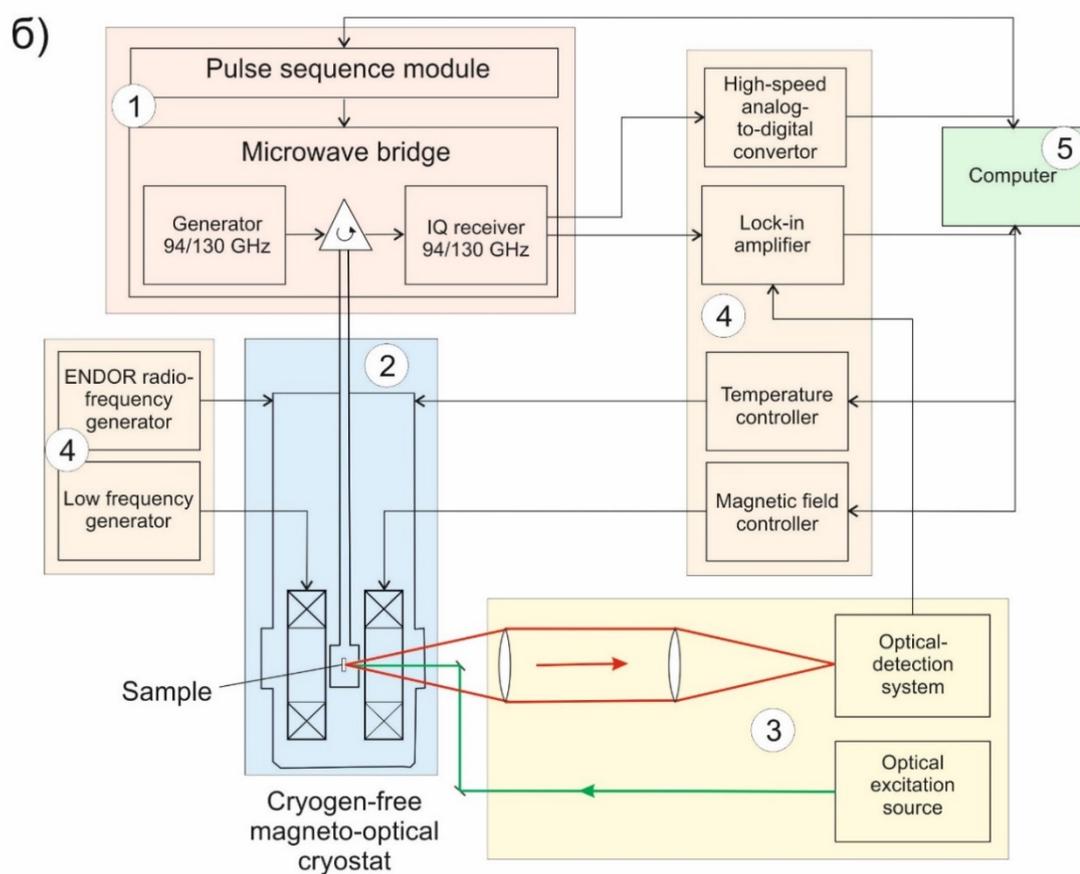
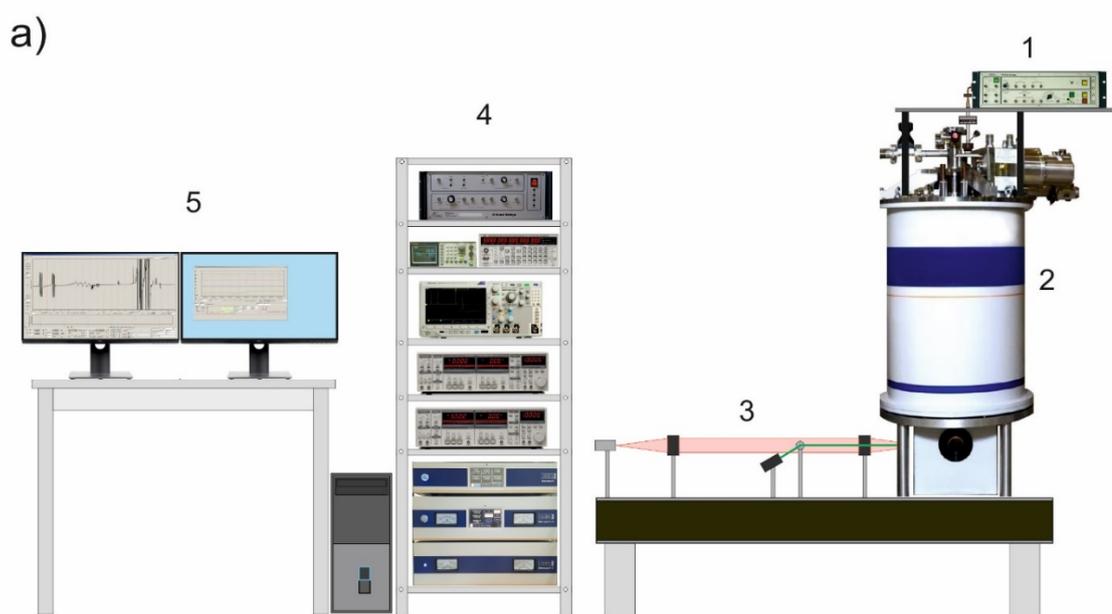


Рисунок 2.1. а) Общий вид высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра W- и D-диапазона. б) Упрощенная блок-схема спектрометра: (1) – микроволновый мост; (2) – магнитооптический криостат; (3) – оптическая система; (4) – система сбора данных, контроллер температуры и блок питания; (5) – компьютер.

В ЭПР/ОДМР-спектрометре используются микроволновые мосты W- и D-диапазонов. Они работают на частотах 94 и 130 ГГц соответственно. Упрощенная схема СВЧ-моста представлена на рисунке 2.2 (а). Фотографии микроволновых мостов показаны на рисунках 2.2 (б, в).

Микроволновый мост (Microwave bridge) содержит высокостабильный твердотельный генератор с фиксированной частотой около 7,2 ГГц (Fixed frequency oscillator), выходной сигнал которого подается на умножители частоты на  $N$  (Frequency multiplier) в канале передатчика и на  $(N-1)$  в канале приемника. Преобразование частоты с коэффициентом умножения  $N = 13$  используется для получения частоты 94 ГГц, а  $N = 18$  – для получения частоты 130 ГГц. Высокочастотный сигнал усиливается и передается через аттенюатор, модулятор и циркулятор на микроволновую вставку с образцом, находящуюся в криостате (2 на рисунке 2.1). Выходная частота СВЧ-генератора имеет очень низкий фазовый шум и узкий спектр.

В микроволновых мостах используются чувствительный супергетеродинный приемник и квадратурный детектор (IQ detector). Отраженный от образца сигнал подается на циркулятор и смеситель приемника, после чего сигнал промежуточной частоты усиливается и подается на IQ-детектор.

Модуляторы (Modulator) необходимы для работы спектрометра в импульсном режиме, в частности, для регистрации сигнала ЭСЭ. Работа модуляторов контролируется программируемым многоканальным формирователем импульсов (Pulse sequence module), который генерирует требуемую последовательность импульсов и запрещает включение приемника при работающем передатчике. Длительность импульса может варьироваться от 10 нс до 0,1 с шагом 3,2 нс.

В дополнение к высокостабильному генератору с фиксированной частотой микроволновый мост содержит перестраиваемый генератор с регулируемой частотой (Variable frequency oscillator). Диапазон изменения частоты составляет  $\pm 0,25$  ГГц. Генератор переменной частоты также может

использоваться для регистрации ЭПР в непрерывном режиме с частотной модуляцией вместо модуляции магнитного поля. По той же схеме могут быть построены мосты в Q- и V-диапазонах.

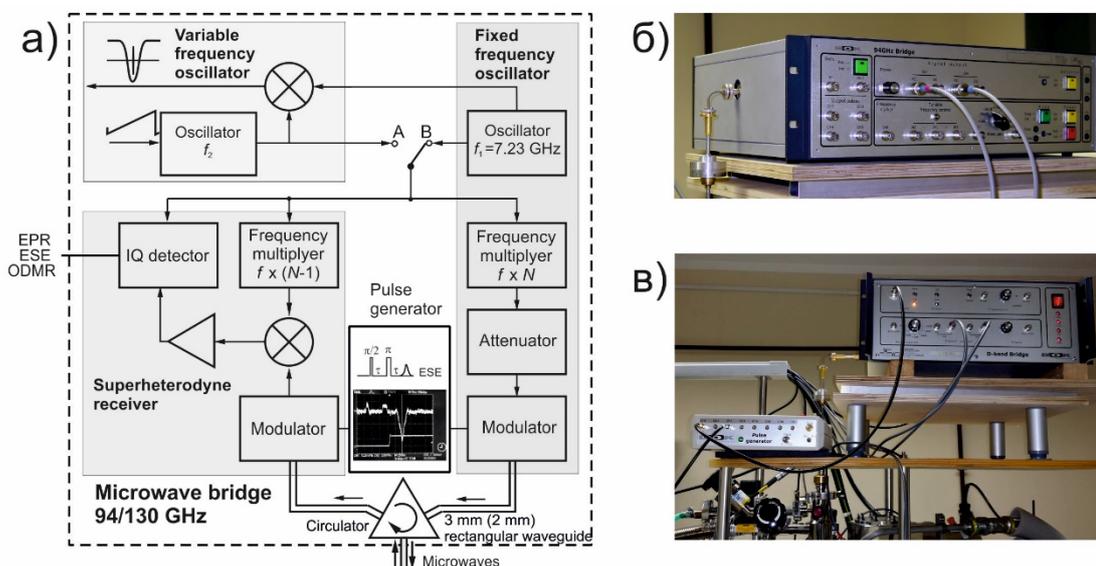


Рисунок 2.2. а) Упрощенная блок-схема микроволнового моста. Внешний вид микроволнового моста: б) W-диапазона, в) D-диапазона.

Использование высокостабильного генератора фиксированной частоты, который имеет узкий спектр (ниже  $-100$  дБ при смещении  $10$  кГц на частоте  $94$  ГГц) и чрезвычайно высокую стабильность частоты (порядка  $10^{-6}$ ), позволяет записывать спектры ЭПР с шириной линии до микротеслы. Поскольку рабочая частота спектрометра фиксирована, измерение частоты и коррекция спектров ЭПР при каждой записи не требуются.

### 2.1.2 Магнитооптическая система замкнутого цикла

В спектрометре используется магнитооптическая сверхпроводящая система Cryofree SpectromagPT от Oxford Instruments. Сверхпроводящий магнит с разделенными катушками (конфигурация Гельмгольца) создает горизонтальное магнитное поле до  $7$  Тл, которого достаточно для изучения ЭПР, ЭСЭ и ОДМР в W- и D-диапазонах. Магнитное поле можно сканировать по всему диапазону, не беспокоясь о повышенном расходе жидкого гелия, как в случае с заливными криостатами. Можно записывать спектры с инверсией

поля и плавным переходом через нулевое поле. Это важно для изучения ЭПР многих примесных ионов в твердых телах, например, редкоземельных ионов в гранатах. Поле может быть заморожено сверхпроводящим шунтом при любом значении. Криомагнитная система обеспечивает широкий диапазон температур образца от 1,5 до 300 К и высокую температурную стабильность.

### **2.1.3 Микроволновая вставка**

Низкотемпературная микроволновая вставка была выполнена в виде безрезонаторной системы, в которой образец помещается в закрытый конец цилиндрического волновода.

На рисунке 2.3 показана общая схема магнитооптического криостата (а) и микроволновой безрезонаторной системы (б). Образец находится внутри волновода в центре сверхпроводящего магнита с разделенной катушкой. Микроволновая вставка оснащена тепловыми экранами, термостабилизатором (датчик температуры и нагреватель) и модуляционными катушками, которые создают переменное магнитное поле. СВЧ-мощность от микроволнового моста поступает в прямоугольный волновод, затем через переходник подается в цилиндрический волновод с внутренним диаметром около 5 мм. В конструкции используется вращающееся соединение с гониометром для регистрации ориентационных зависимостей. Микроволновая энергия подается на образец, находящийся в медном стакане в торце цилиндрического волновода. Для оптического доступа к образцу в экспериментах по фото-ЭПР и ОДМР в медном стакане были сделаны горизонтальные прорезы напротив образца.

Использование безрезонаторной микроволновой вставки позволяет исследовать большие образцы (размером до нескольких мм) и работать с импульсами (до 10 нс) для измерений ЭСЭ парамагнитных центров с короткими временами спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации. Имеется возможность подавать на образец несколько частот для регистрации ОДМР, двойного электрон-электронного резонанса, динамической

поляризации ядер. Одна и та же микроволновая вставка может использоваться как с мостом 94 ГГц, так и с 130 ГГц. Для изменения рабочей частоты достаточно заменить микроволновый мост.

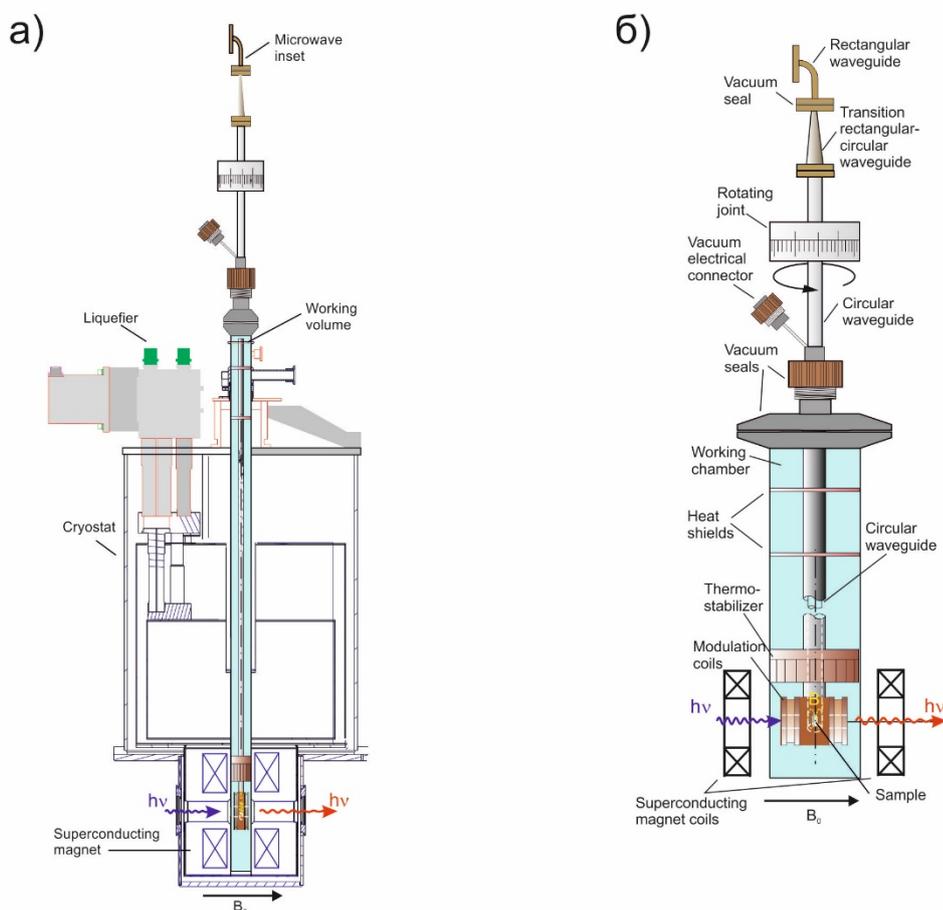


Рисунок 2.3. а) Магнитооптический криостат со сверхпроводящим магнитом и микроволновой вставкой. б) Безрезонаторная СВЧ-вставка с указанием основных узлов.

### 2.1.4 Оптическая система

Оптическая система спектрометра предназначена для облучения образца светом при регистрации ЭПР (фото-ЭПР) и для ОДМР-исследований. Ее конфигурация сильно зависит от изучаемой системы. На рисунке 2.1 показан простейший вариант оптической системы (3), в которой магнитный резонанс регистрируется по изменениям интенсивности люминесценции, возбуждаемой лазером. Изменяя конфигурацию оптической системы спектрометра, можно работать в геометрии Фарадея (продольное магнитное

поле) и Фойгта (поперечное магнитное поле) и регистрировать фото-ЭПР и ОДМР по интенсивности и поляризации люминесценции, эффект Фарадея, магнитный циркулярный дихроизм в поглощении, антипересечения уровней и т. д.

### **2.1.5 Электроника спектрометра и программное обеспечение**

В непрерывном режиме сигналы ЭПР регистрируются с низкочастотной модуляцией магнитного поля. Два синхронных детектора используются для регистрации сигналов с выходов IQ-детектора. Модуляция магнитного поля осуществляется с помощью низкочастотного генератора, подключенного к модуляционным катушкам. Этот же генератор используется для записи спектров с модуляцией рабочей частоты. В импульсном режиме для регистрации сигналов ССИ и ЭСЭ используется цифровой осциллограф.

Все электронное оборудование подключено к компьютеру. Работа спектрометра контролируется программой, которая используется для сбора данных. Программа имеет удобный интерфейс, показанный на рисунке 2.4 (а), может одновременно отображать несколько спектров. Она постоянно отслеживает все основные параметры спектрометра и криогенной системы с записью LOG файлов. Спектры сохраняются в простом и удобном формате ASCII. Используя макросы, можно выполнять некоторые рутинные операции, например, записывать ориентационные и температурные зависимости.

Интерфейс программы для настройки последовательности импульсов показан на рисунке 2.4 (б). Снимок экрана осциллографа (рисунок 2.4 (в)) показывает трехимпульсную последовательность и сигналы стимулированного ЭСЭ. Каждый из 8 каналов формирователя импульсов может содержать до 8 импульсов. Таким образом, контролируется работа микроволнового генератора, приемника и внешнего оборудования, например, лазера. Имеются predetermined схемы основных импульсных последовательностей: 1 импульс – для регистрации ССИ, 2 импульса – последовательность Хана и 3 импульса – последовательности Мимса и Дэвиса.

В последнем случае между вторым и третьим микроволновыми импульсами можно подавать радиочастотный импульс для регистрации ДЭЯР. Также имеются шаблоны импульсных последовательностей для измерения времен релаксации.

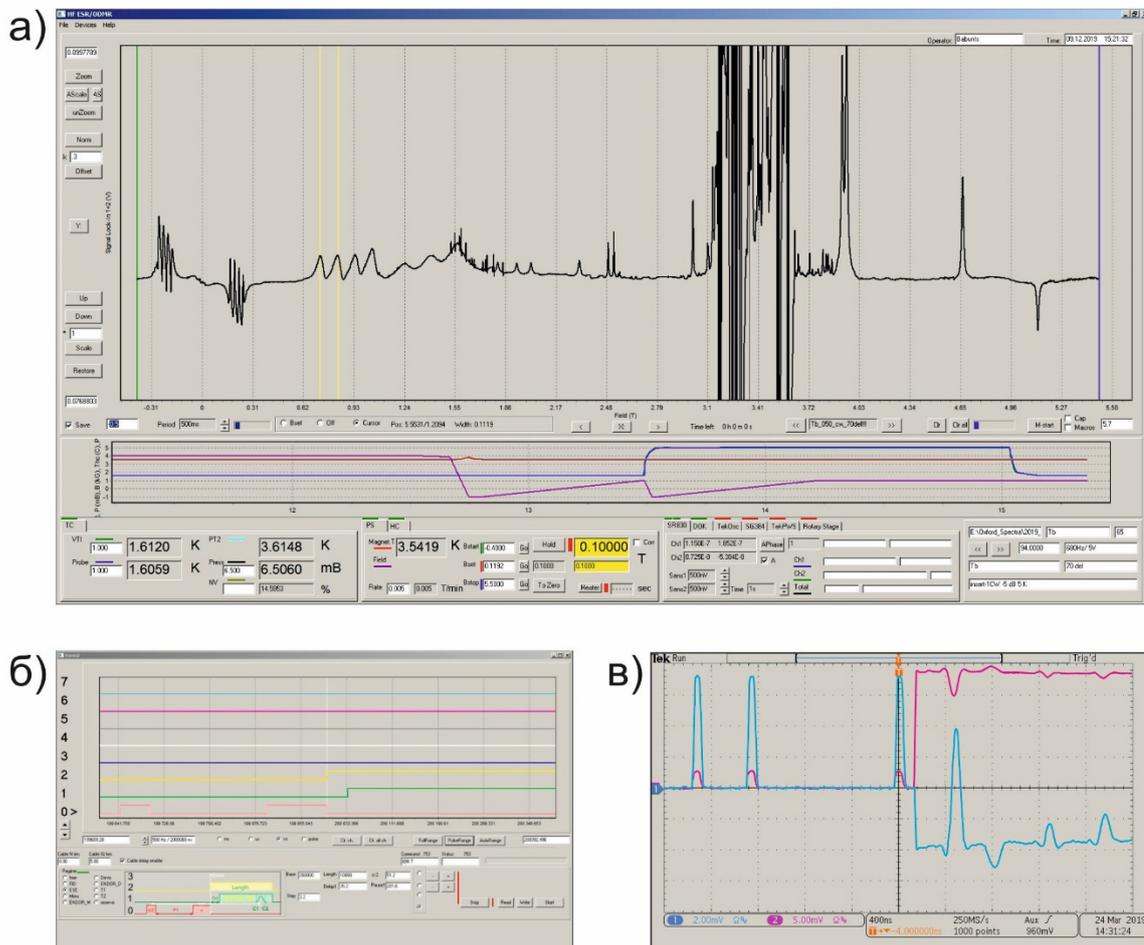


Рисунок 2.4. Интерфейс программы спектрометра: а) основное окно б) окно для работы в импульсном режиме, в) снимок экрана осциллографа при регистрации спинового эха от трехимпульсной последовательности.

Аппаратная защита предотвращает одновременное включение приемника и микроволнового моста. Программа обеспечивает дистанционное управление спектрометром. Она также предусматривает возможность записи спектров ДЭЯР, используя линейный и стохастический режимы.

Для просмотра и предварительной обработки ЭПР/ОДМР спектров в непрерывном и импульсном режимах была разработана специальная

программа [Аб]. Она позволяет одновременно отображать на экране монитора серию спектров, что дает возможность визуально их сравнивать. Серия спектров может быть нормирована и отображена с заданным смещением.

Основной особенностью программы является возможность регулировки фаз при отображении спектров, записанных с использованием квадратурного IQ-детектора. Так как в сохраненных спектрах содержится информация с обоих выходов IQ-приемника, можно регулировать фазы сигнала после записи спектра. Предусмотрена возможность сохранения спектров после обработки в виде DAT файлов в формате ASCII и вывод на печать.

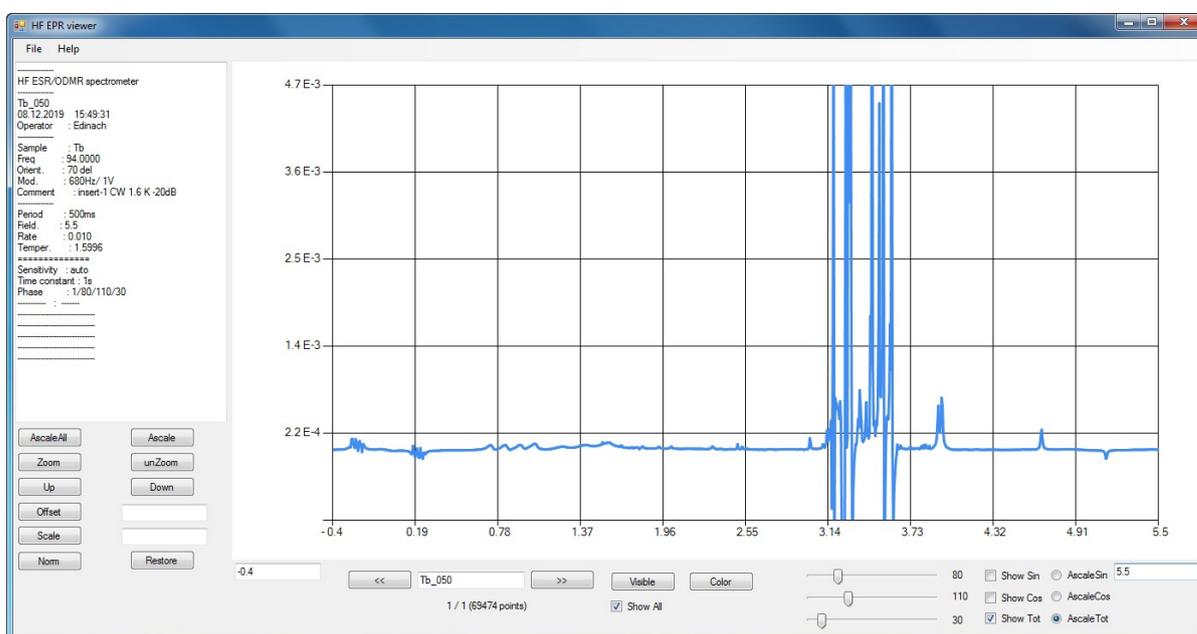


Рисунок 2.5. Окно программы просмотра и предварительной обработки спектров ЭПР/ОДМР.

Программа имеет удобный интерфейс, показанный на рисунке 2.5. Заголовок файла с информацией о параметрах спектра (режим регистрации, рабочая частота, температура, ориентация и пр.) отображается в отдельном поле.

### 2.1.6 Техническая спецификация спектрометра

Технические характеристики разработанного высокочастотного ЭПР/ОДМР-спектрометра приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Основные технические данные спектрометра

Режимы работы спектрометра	Непрерывный режим ЭПР, импульсный режим ЭПР, фото-ЭПР, ОДМР, ДЭЯР (в разработке) Низкочастотная модуляция магнитного поля или рабочей частоты	
Микроволновые диапазоны	W	D
Частота фиксированного генератора	94 ГГц	130 ГГц
Частота перестраиваемого генератора	$94 \pm 0,25$ ГГц	$130 \pm 0,25$ ГГц
Максимальная выходная мощность в импульсном режиме	100 мВт	50 мВт
Максимальное ослабление	40 дБ	40 дБ
Длительность микроволнового импульса	10 нс – 100 мс	
Шаг регулировки длительности	3,2 нс	
Частота повторения	0,1 – 10 000 Гц	
Количество каналов генератора импульсов	8	
Магнитооптическая система	Магнитооптический криостат замкнутого цикла с горизонтальным магнитным п четырьмя окнами	
Магнитное поле	-7 – +7 Тл	
Скорость изменения поля	0,1 – 0,001 Тл/мин	
Диапазон рабочих температур	1,5 – 300 К	
Диаметр рабочего объема криостата	30 мм	

## 2.2 Методика измерений

Основная часть экспериментальной работы по ЭПР и ОДМР была выполнена на описанном выше высокочастотном спектрометре, который

работает на фиксированных частотах в миллиметровом диапазоне: 94 и 130 ГГц. Температура образца может варьироваться в диапазоне 1,5 – 300 К.

Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ в W-диапазоне (94 ГГц), измерялись с применением последовательности импульсов Хана  $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ . Параметры импульсных последовательностей подбирались для каждого парамагнитного центра.

Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась полупроводниковым лазером. Спектры ФЛ измерялись при температурах 1,8 и 300 К с помощью фотоумножителя в сочетании с решеточным монохроматором и корректировались на спектральный отклик системы детектирования. Для контроля однородности образцов спектры ФЛ также регистрировались при комнатной температуре с использованием сканирующего конфокального микроскопа с ПЗС-камерой.

ОДМР регистрировался также на спектрометре 35 ГГц диапазона при температуре 1,8 – 2 К. Образец помещался в цилиндрический резонатор  $H_{011}$  с оптическим доступом для возбуждения образца и регистрации люминесценции. Люминесценция возбуждалась циркулярно-поляризованным светом лазера с длиной волны 405 нм, за которым следовала четвертьволновая пластина. Световой пучок возбуждения был направлен вдоль магнитного поля. Максимальная мощность микроволнового генератора Q-диапазона (35 ГГц) составляет около 500 мВт. В ОДМР-экспериментах также использовалась квазиоптическая микроволновая схема [75], которая позволяет проводить измерения на частоте 94 ГГц. Модуляция микроволн не применялась из-за больших времен спин-решеточной релаксации исследуемых парамагнитных центров.

Кроме того, в работе использовался серийный ЭПР-спектрометр JEOL JES-PE-3, работающий в непрерывном режиме в X-диапазоне. Гелиевый проточный криостат, изготовленный в лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе, позволяет проводить

эксперименты в интервале температур 3,5 – 300 К. В качестве хладагента может быть использован жидкий гелий или жидкий азот. Контроллер температуры позволяет стабилизировать температуру с точностью до 0,1 К.

### 2.3 Образцы и методика их изготовления

Монокристаллы иттрий-алюминиевых гранатов, активированные ионами церия, гадолиния  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Gd$  (0,1% Gd) и марганца  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$  (0,1% Mn) были выращены методом вертикально направленной кристаллизации [76] в институте физических исследований НАН Армении, (г. Аштарак, Армения). Кристаллы были выращены при температуре 1940 °С в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> с использованием контейнеров из молибдена и затравочных кристаллов, ориентированных вдоль кристаллографической оси [001]. Содержание Ce, Gd и Mn в соответствующих кристаллах составляло около 0,1% по отношению к иттрию Y. Исследуемые кристаллы граната изображены на рисунке 2.6.

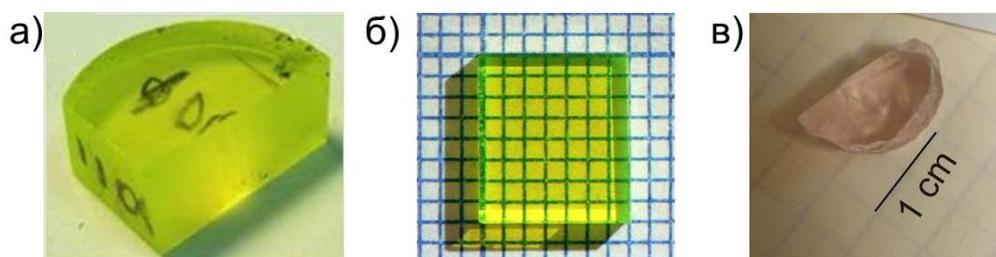


Рисунок 2.6. Фотографии исследуемых кристаллов и сцинтилляционных керамик на основе гранатов а) кристалл  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Gd$ , б) керамика  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Cr$ , в) кристалл  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$ .

Образцы были вырезаны из центральных однородных областей, не содержащих светорассеивающих включений, в форме прямоугольных параллелепипедов размером около  $1 \times 2 \times 4$  мм<sup>3</sup>.

Керамики  $YAG:Ce,Yb$ ,  $YAG:Ce,Cr$  и  $(Gd,Lu)_3(Al,Ga)_5O_{12}$  были синтезированы по методике, описанной в работах [77-80]. Керамики были получены путем смешивания порошков исходных оксидов  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с оксидами соответствующих примесей с концентрацией порядка 0,1% с добавлением связующих органических материалов. Полученные порошки формовались прессованием и термически обрабатывались для выжигания органических материалов. Затем отожженные спрессованные формы подвергались спеканию, температура синтеза подбиралась в зависимости от композиции для получения единой фазы граната. По данным электронной и конфокальной оптической микроскопии средний размер зерна составлял 5-8 мкм.

Серия образцов карбида кремния политипа 6H-SiC была выращена сублимационным сэндвич-методом [81, 82] в лаборатории Электроники полупроводников с большой энергией связи (лаборатории Е.Н. Мохова) ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Исследуемые кристаллы карбида кремния изображены на рисунке 2.7. Эпитаксиальные слои SiC выращивались в специальных высокотемпературных печах вертикального типа. На подложке кристалла карбида кремния наращивался новый кристалл с заданными свойствами. Так как наращивание нового кристалла происходит в атмосфере азота, то его примесь оказывается неизбежной.



Рисунок 2.7. Фотографии исследуемых кристаллов карбида кремния.

Были исследованы следующие кристаллы и гетероструктуры:

1. Кристаллы карбида кремния с низкой концентрацией азота ( $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), выращенные в вакууме при температуре 1700 – 1750 °С.
2. Структуры, состоящие из подложки полуизолирующего кристалла 6H-SiC толщиной 200 мкм с примесью ванадия и наращенного на подложку слоя толщиной 200 мкм карбида кремния 6H-SiC *n*-типа;
3. Эпитаксиальные слои карбида кремния политипа 6H-SiC (с удаленными подложками) *n*-типа за счет примеси доноров азота. Эти слои

выращивались в вакууме при температуре от 1700 до 1750 °С. В эти слои вводился бор (в виде изотопа  $^{11}\text{B}$ ) путем диффузии при температуре около 2000 °С, что приводило к компенсации доноров азота.

### **Глава 3. Некрамерсовы ионы Tb<sup>3+</sup> в иттрий-алюминиевом гранате**

Кристаллы гранатов, активированные ионами редких земель, находят многочисленные применения в квантовой электронике и оптоэлектронике, используются в качестве сцинтилляторов в ядерной физике и медицинской диагностике, являются перспективными системами для квантовых вычислений. В настоящей работе изучались кристаллы YAG, содержащие примесные ионы церия, гадолиния и тербия. Использование высокочастотного ЭПР/ОДМР-спектрометра позволило обнаружить ЭПР ионов Tb<sup>3+</sup> в YAG и исследовать его в непрерывном и импульсном режимах, а также зарегистрировать ОДМР.

#### **3.1 Исследование ионов Tb<sup>3+</sup> методами высокочастотных ЭПР и ЭСЭ**

##### **3.1.1 ЭПР центров Tb<sup>3+</sup> в непрерывном режиме на частотах 94 и 130 ГГц**

На рисунке 3.1 (а) показаны спектры ЭПР монокристалла YAG, легированного Ce и Gd, на частоте 94 ГГц, зарегистрированные в непрерывном режиме при температуре 1,5 К при различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Вращение осуществлялось вокруг оси, которая была отклонена от кристаллического направления <100> примерно на 10°, для получения сигналов ЭПР всех магнитно-неэквивалентных положений редкоземельных ионов.

Наблюдались сигналы ЭПР ионов церия Ce<sup>3+</sup> и гадолиния Gd<sup>3+</sup>, а также были обнаружены новые спектры ЭПР в виде четверок анизотропных линий, которые были приписаны ионам тербия Tb<sup>3+</sup>. Квартеты линий СТС ионов Tb<sup>3+</sup> отмечены на рисунке. Сигналы ЭПР разрешенных переходов ионов гадолиния Gd<sup>3+</sup> показаны с десятикратным уменьшением. Для Gd<sup>3+</sup> наблюдались также запрещенные переходы  $\Delta M = \pm 2$  и  $\Delta M = \pm 3$ .

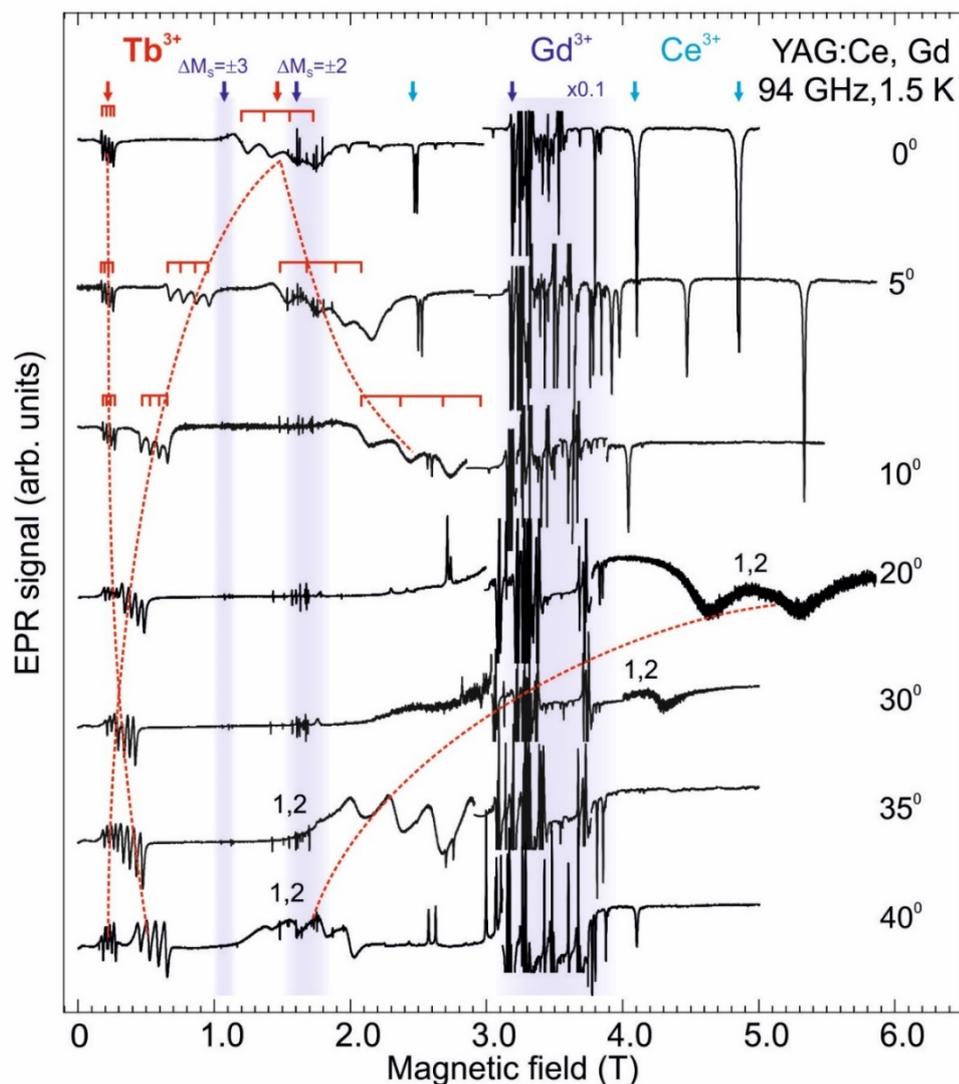


Рисунок 3.1. Спектры ЭПР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные в непрерывном режиме в монокристалле YAG:Ce,Gd, при температуре 1,5 К и различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Стрелками отмечены линии ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Сигналы ЭПР разрешенных переходов ионов  $\text{Gd}^{3+}$  (с десятикратным уменьшением) и запрещенных переходов выделены цветом.

Ион  $\text{Ce}^{3+}$  имеет только один  $4f$ -электрон и представляет собой простейший пример редкоземельного элемента. Основное состояние иона расщепляется в результате спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с кристаллическим полем. Конфигурация  $4f^1$  в основном состоянии дает два подтерма  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$ , которые разделены примерно на

2000  $\text{см}^{-1}$ , где  ${}^2F_{5/2}$  – самый низкий уровень. Для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в YAG энергии второго и третьего крамерсовых дублетов подтерма  ${}^2F_{5/2}$  отстоят от основного состояния на 228 и 587  $\text{см}^{-1}$  соответственно, и ЭПР-переходы наблюдаются между компонентами низшего дублета.

Церий имеет только четные изотопы с нулевым ядерным магнитным моментом ( $I = 0$ ). Спектры ЭПР  $\text{Ce}^{3+}$  описываются спиновым гамильтонианом орторомбической симметрии в виде

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

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\mathbf{S}$  – эффективный спин ( $S^* = 1/2$ ),  $\mathbf{B}$  – внешнее магнитное поле,  $\mathbf{g}$  – g-тензор. Параметры g-тензора для  $\text{Ce}^{3+}$ , полученные из экспериментальных ориентационных зависимостей положений линий ЭПР, имеют следующие значения:  $g_z = 2,74$ ,  $g_x = 1,87$  и  $g_y = 0,91$  [43, 44].

В спектре ЭПР, представленном на рисунке 3.1, присутствуют также интенсивные сигналы ионов гадолиния. Трехвалентный ион гадолиния  $\text{Gd}^{3+}$  имеет наполовину заполненную электронную оболочку с конфигурацией  $4f^7$ . Основной мультиплет  ${}^8S_{7/2}$  характеризуется отсутствием орбитального момента ( $L = 0$ ) и значением спина  $S = 7/2$ . Подобно ионам  $\text{Ce}^{3+}$ , ионы  $\text{Gd}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$  в YAG и занимают додекаэдрические позиции (с-положения). В кристаллах граната имеется таких шесть магнитно-неэквивалентных положений. Для изолированных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах YAG спектр ЭПР состоит из семи линий тонкой структуры для каждого из шести магнитно-неэквивалентных центров. Параметры спектров ЭПР ионов  $\text{Gd}^{3+}$  из работы [48] хорошо описывают наблюдаемые спектры. В малых магнитных полях обнаруживается ряд сигналов ЭПР, соответствующих запрещенным переходам  $\Delta M_S = \pm 2, \pm 3$ .

Электронная конфигурация иона  $\text{Tb}^{3+} - 4f^8$ , основное состояние свободного иона согласно правилу Хунда –  ${}^7F_6$  ( $L = 3, S = 3, J = 6$ ). В кристаллическом поле аксиальной симметрии основное состояние

расщепляется на шесть дублетов, характеризующихся  $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots, \pm 1$ , и синглет  $M_J = 0$ .

Значение  $g_{\parallel} - g_{\perp}$  для каждого дублета составляет  $2\Lambda M_J$ , где  $\Lambda$  – множитель Ланде  $\Lambda = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ ,  $\Lambda = 3/2$  для  $Tb^{3+}$ . Следует отметить, что для некрамеровских ионов возможен лишь эффект Зеемана второго порядка, когда магнитное поле перпендикулярно оси симметрии центра, так что  $g_{\perp} \approx 0$ . Для ионов  $Tb^{3+}$   $g_{\perp} \sim 0$  и  $g_{\parallel}$  близко к 18, что указывает на то, что самым нижним состоянием является дублет  $M_J = \pm 6$  [83]. Примесь возбужденных состояний приводит к расщеплению уровней дублета основного состояния в нулевом поле и к уменьшению  $g_{\parallel}$  относительно значения  $g_{\parallel} = 18$  для  $M_J = \pm 6$ . В пределах дублета  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  можно ввести эффективный спин  $S^* = 1/2$ . Нуль-полевое расщепление дублета зависит от степени аксиальной симметрии кристаллического поля.

Спектр ЭПР иона  $Tb^{3+}$  может быть описан спиновым гамильтонианом [35, 84, 85]:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{S}^* \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \Delta_x S_x + \Delta_y S_y + A S_z I_z + B(S_x I_x + B_y I_y), \quad (3.2)$$

где  $S^* = 1/2$ ,  $I = 3/2$  – ядерный спин изотопа  $^{159}Tb$  (100%). Первый член отражает зеемановское взаимодействие, второй и третий описывают расщепление электронных уровней в нулевом магнитном поле, а последние два – магнитное сверхтонкое взаимодействие. Расщепление между сверхтонкими компонентами квартета определяется константами сверхтонкого взаимодействия  $A$  и  $B$ .

Поскольку компонента  $g$ -тензора, перпендикулярная оси симметрии центра  $g_{\perp}$ , равна (или почти равна) нулю, переходы  $\Delta M_S = \pm 1$  имеют нулевую вероятность, когда микроволновое магнитное поле перпендикулярно оси квантования. Однако эти переходы становятся разрешенными из-за примеси возбужденных состояний к волновым функциям основного состояния. Это смешивание волновых функций, которое делает возможными электронные переходы и расщепляет дублет основного состояния, вводится в гамильтониан

с помощью членов  $\Delta_x S_x + \Delta_y S_y$ , которые могут быть связаны с недиагональными элементами потенциала кристаллического поля. Между компонентами волновых функций, для которых  $\Delta M_S = 0$ , переходы могут быть вызваны микроволновым магнитным полем, параллельным оси кристалла.

Поскольку  $g_{\perp}$  почти равен нулю, трудно получить надежную оценку константы сверхтонкого взаимодействия  $B$ . Спиновый гамильтониан (3.2), таким образом, может быть упрощен до следующего вида:

$$\hat{H} = g_{\parallel} \mu_B B \cos \theta S_x + \Delta_x S_x + \Delta_y S_y + A S_z I_z. \quad (3.3)$$

Используемые волновые функции  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  не являются собственными функциями полного гамильтониана. Для расчёта всех уровней энергии, необходимо диагонализировать матрицу энергии. Решением является

$$E = \pm \frac{1}{2} \left[ (g_{\parallel} \mu_B B \cos \theta + A m)^2 + \Delta^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.4)$$

где  $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2)^{1/2}$  – расщепление уровней в нулевом поле,  $m$  – ядерное квантовое число.

Здесь использовалась ортогональность волновых функций и соотношений  $\langle \alpha | S_z | \alpha \rangle = 1/2$ ,  $\langle \beta | S_z | \beta \rangle = -1/2$ ,  $\langle \alpha | S_x | \beta \rangle = \langle \beta | S_x | \alpha \rangle = 1/2$ ,  $\langle \alpha | S_y | \beta \rangle = -i/2$ ,  $\langle \beta | S_y | \alpha \rangle = i/2$ . Поскольку кристаллическое поле смешивает состояния, основное состояние имеет вид  $|\alpha\rangle = \sum a_{mj} |m_j\rangle$ . В данном случае основное состояние является дублетом вида  $|\alpha\rangle = a|6\rangle + b|0\rangle + c|-6\rangle$  и  $|\beta\rangle = a|-6\rangle + b|0\rangle + c|6\rangle$ , где  $b$  мало по сравнению с  $a$  и  $c$ . Теоретическую оценку значения  $g_{\parallel}$  можно сделать из выражения, если известно основное состояние  $|\alpha\rangle$ :  $g_{\parallel} = 2\Lambda \langle \alpha | M_J | \alpha \rangle = 2\Lambda M_J$ .

Собственные состояния  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  преобразуются в  $|\phi\rangle = c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle$ ;  $|\psi\rangle = c_3|\alpha\rangle + c_4|\beta\rangle$ .  $S_z$  имеет матричные элементы между ними. Это позволяет осциллирующему при резонансной частоте магнитному полю, параллельному оси  $z$ , вызывать переходы между состояниями. Вероятность перехода задается квадратом матричного элемента, значение которого определяется выражением:

$$|\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle|^2 = \frac{1}{4} g_{\parallel}^2 \mu_B^2 \left[ \frac{\Delta^2}{(h\omega)^2} \right]. \quad (3.5)$$

Главные направления локальных магнитных осей центров  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  были выбраны таким образом, чтобы ось  $z$  совпадала с одним из кристаллографических направлений  $\langle 001 \rangle$ , а направления осей  $x$  и  $y$  – с направлениями  $\langle 110 \rangle$ . Соответствующие углы Эйлера  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  для шести центров в додекаэдрическом положении следующие: (1) 0, 0, 45; (2) 0, 0, 135; (3) 0, 90, 45; (4) 0, 90, 135; (5) 90, 90, 45; (6) 90, 90, 135. Схематическое представление основных магнитных осей для шести магнитно-неэквивалентных редкоземельных ионов в кристалле YAG приведено на рисунке 3.2 (б).

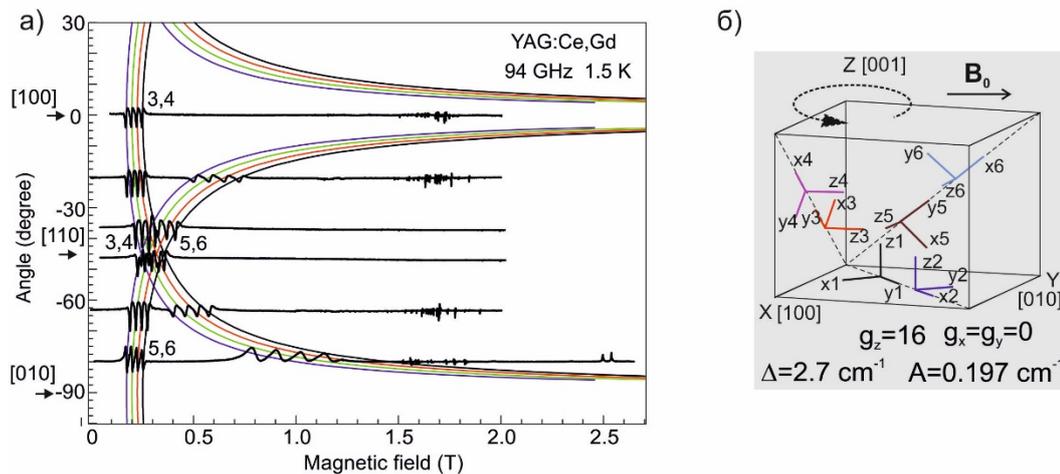


Рисунок 3.2. а) Спектры ЭПР в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц. Сплошные линии представляют рассчитанные угловые зависимости сверхтонких кватетов  $\text{Tb}^{3+}$ . б) Схематическое изображение магнитных осей для шести магнитно-неэквивалентных положений редкоземельных ионов в кристалле YAG.

В случае  $\text{Tb}^{3+}$  центры 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 магнитно-эквивалентны (рисунок 3.1 и 3.2). В отличие от ионов церия  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $g_x = g_y = g_{\perp} = 0$ . Если исключить разницу в угле  $\gamma$ , то будет следующая система углов Эйлера: (1,2) 0, 0, 0; (3,4) 0, 90, 0; (5,6) 90, 90, 0.

На рисунке 3.2 показаны спектры ЭПР  $Tb^{3+}$  в кристалле YAG, зарегистрированные на частоте 94 ГГц в непрерывном режиме при температуре 1,5 К и различной ориентации магнитного поля в плоскости  $\{001\}$ , а также рассчитанные угловые зависимости спектров ЭПР. Расчеты были выполнены с использованием уравнения (3.4) в программе EasySpin [86]. Угол 0 соответствует ориентации магнитного поля параллельной оси  $\langle 100 \rangle$  кристалла.

Видно, что при вращении в плоскости (001) наблюдаются только два квартета СТС ионов  $Tb^{3+}$ , из чего следует, что ось  $z$  центров  $Tb^{3+}$  направлена вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . Для точного определения параметров спинового гамильтониана ионов  $Tb^{3+}$  были проведены измерения ЭПР на разных частотах.

На рисунке 3.3 представлены экспериментальные угловые зависимости спектров ЭПР, зарегистрированных при 130 ГГц, и рассчитанные угловые зависимости центра  $Tb^{3+}$  в YAG для вращения кристалла в плоскости  $\{001\}$ . Небольшое (порядка нескольких градусов) отклонение оси вращения от направления  $\langle 100 \rangle$  привело к появлению третьего спектра  $Tb^{3+}$  в сильных магнитных полях.

Эти эксперименты позволили с высокой точностью измерить  $g$ -фактор и расщепление в нулевом поле:  $g_{\parallel} = 15,8$ ,  $A = 0,197 \text{ см}^{-1}$ .

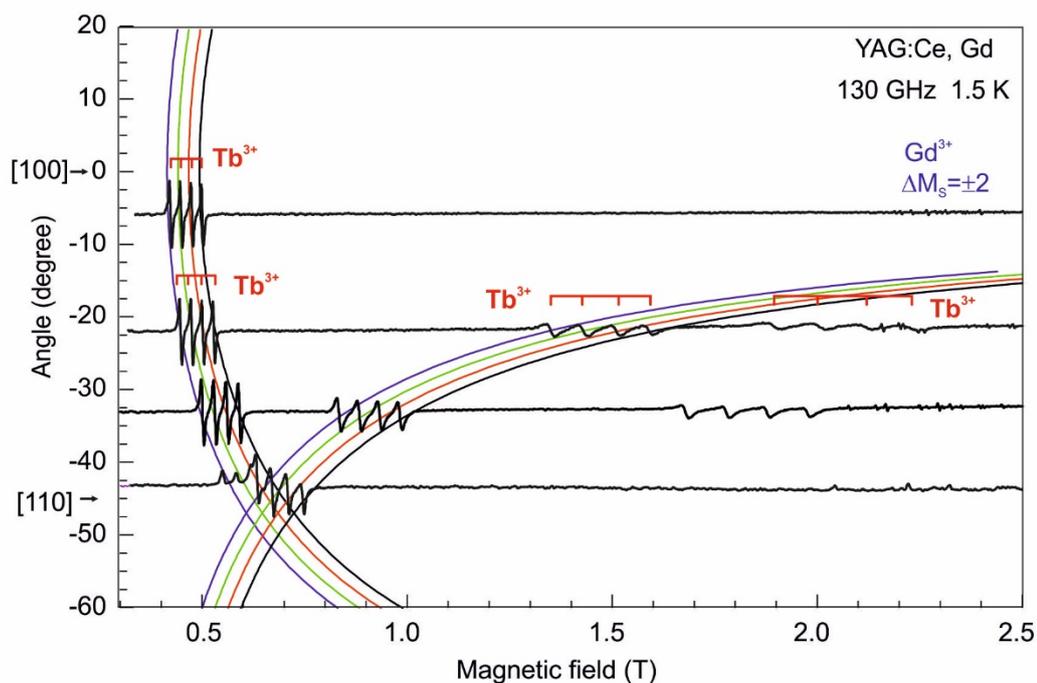


Рисунок 3.3. Спектры непрерывного ЭПР центров  $Tb^{3+}$  в YAG, измеренные на частоте 130 ГГц,  $T = 1,5$  К. Сплошные линии показывают рассчитанные угловые зависимости для вращения в плоскости (001). Угол 0 соответствует направлению [100].

На рисунке 3.4 показаны спектры ЭПР в непрерывном режиме при 94 ГГц, зарегистрированные при различных температурах в диапазоне 1,5 – 80 К. Ориентация образца соответствует  $20^\circ$  на рисунке 3.2. Сигналы ЭПР ионов  $Tb^{3+}$  не наблюдаются при  $T > 40$  К из-за быстрой спин-решеточной релаксации.

Стоит отметить, что все приведенные спектры ЭПР были получены в кристалле YAG:Ce,Gd, в который ионы тербия вошли как неконтролируемая примесь. Впоследствии также были исследованы монокристаллы YAG, легированные Ce и Tb. В них наблюдались такие же четверки линий с такой же ориентационной зависимостью, что дополнительно подтверждает правильность идентификации примеси в исследуемом кристалле.

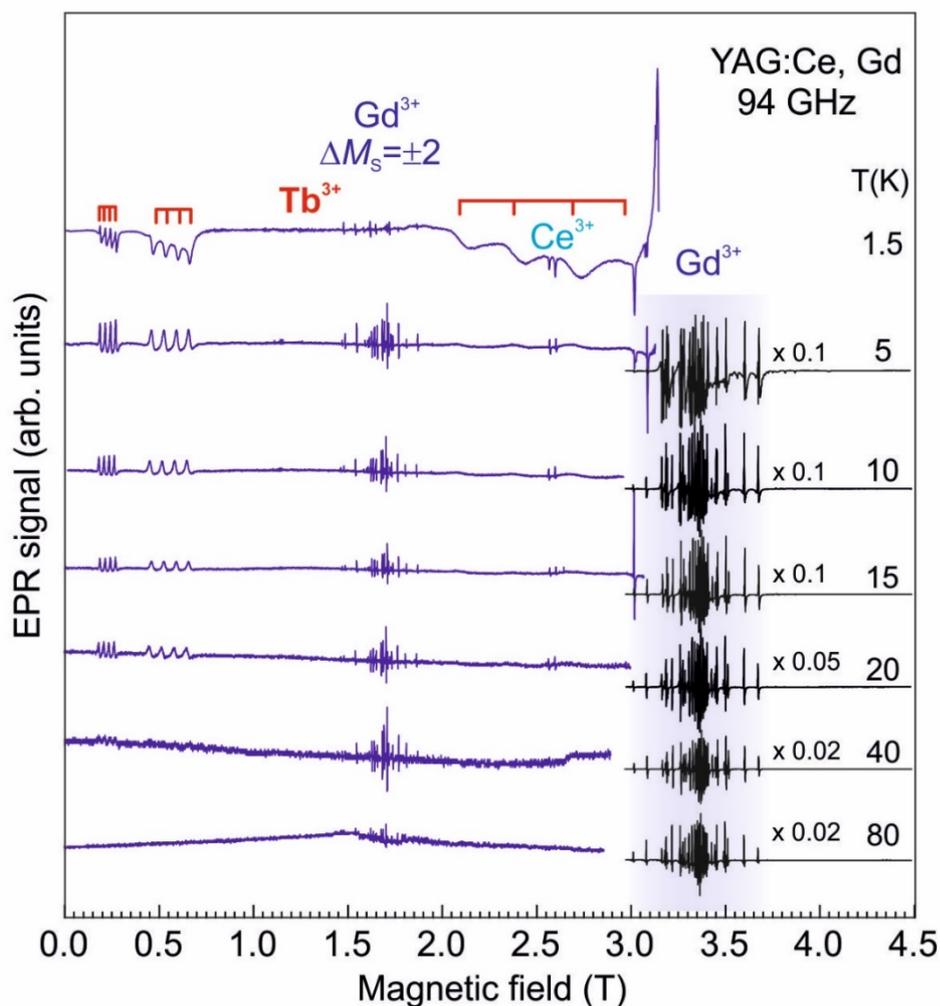


Рисунок 3.4. Спектры ЭПР при частоте 94 ГГц при различных температурах в диапазоне от 1,5 до 80 К. Спектры зарегистрированы при одинаковой ориентации. Отмечены сверхтонкие квартеты ионов  $Tb^{3+}$  и сигналы ЭПР ионов  $Gd^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ .

### 3.1.2 Центры $Tb^{3+}$ с различными расщеплениями в нулевом поле

На рисунке 3.5 представлены спектры ЭПР тербия, зарегистрированные на частотах 94 и 130 ГГц при ориентации кристалла  $[100] \parallel B$ , в которой наблюдается только одна группа линий сверхтонкой структуры  $Tb^{3+}$ . В дополнение к сигналам основного центра  $Tb^{3+}$  были обнаружены сигналы меньшей интенсивности с характерной для тербия сверхтонкой структурой,

которые можно отнести к центрам  $Tb^{3+}$ , различающимся расщеплением в нулевом поле.

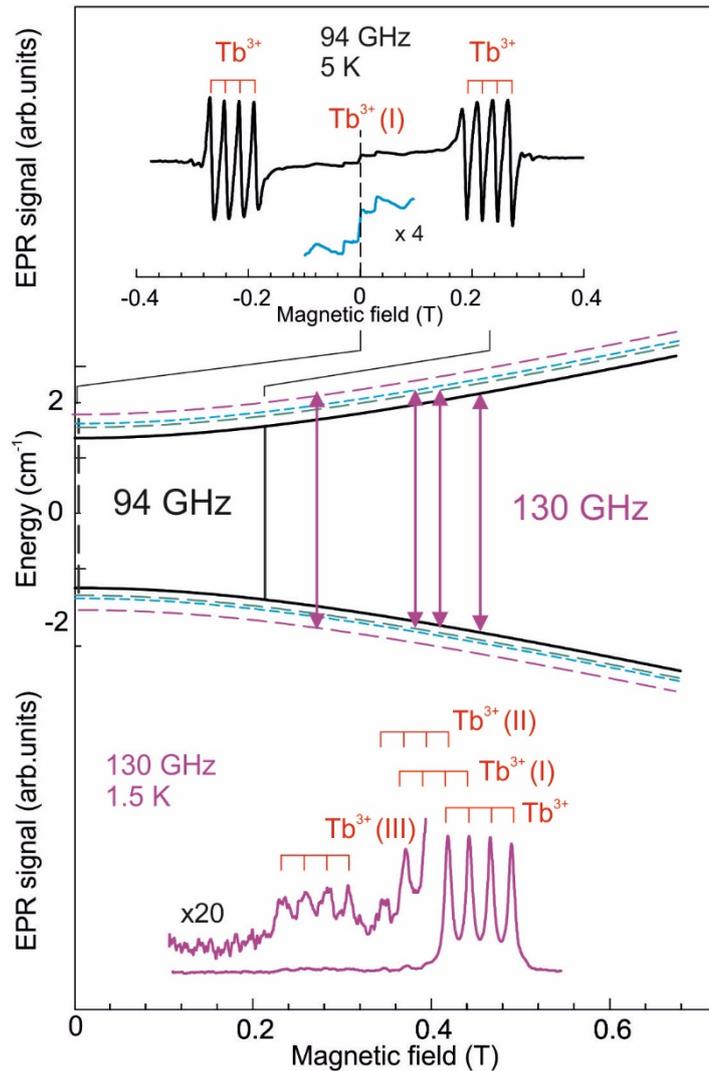


Рисунок 3.5. Рассчитанные уровни энергии (без учета сверхтонкого расщепления) и ЭПР-переходы на частотах 94 и 130 ГГц для четырех типов центров  $Tb^{3+}$  для  $B \parallel [100]$ . В верхней и нижней части рисунка показаны спектры ЭПР, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц при  $T = 5$  К и 130 ГГц при  $T = 1,5$  К.

Расчетные уровни энергии (без учета сверхтонкого расщепления) и ЭПР-переходы на частотах 94 и 130 ГГц для основного центра  $Tb^{3+}$  и трех дополнительных центров  $Tb^{3+}$  для  $B \parallel [100]$  приведены в центре рисунка 3.5. Отмечены позиции линий ЭПР для основных ( $Tb^{3+}$ ) и дополнительных

центров  $Tb^{3+}$  (I),  $Tb^{3+}$  (II) и  $Tb^{3+}$  (III). Выше и ниже схемы уровней показаны спектры ЭПР, зарегистрированные на частотах 94 и 130 ГГц соответственно.

На частоте 94 ГГц сигналы ЭПР центров  $Tb^{3+}$  (I) наблюдаются в нулевом и слабом магнитных полях (верхний спектр на рисунке 3.5). Это связано с тем, что для таких центров тербия расщепление уровней в нулевом поле близко к энергии микроволнового кванта  $\Delta \approx 3,1350 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего частоте 94 ГГц. Центры ЭПР  $Tb^{3+}$  (II) и  $Tb^{3+}$  (III) не могут наблюдаться на частоте 94 ГГц, поскольку для этих центров  $\Delta$  превышает энергию сверхвысокочастотного кванта.

На рисунке 3.6 (а) показаны спектры ЭПР  $Tb^{3+}$  на частоте 130 ГГц, зарегистрированные в непрерывном режиме при 1,5 К для ориентации кристалла, близкой к  $[100]$  ( $\theta = 0$ ) и для  $\theta = 15^\circ$  и  $45^\circ$ . Группы из четырех линий с меньшей интенсивностью и примерно одинаковым сверхтонким расщеплением принадлежат дополнительным центрам  $Tb^{3+}$  с большими расщеплениями в нулевом поле –  $Tb^{3+}$  (II) и  $Tb^{3+}$  (III).

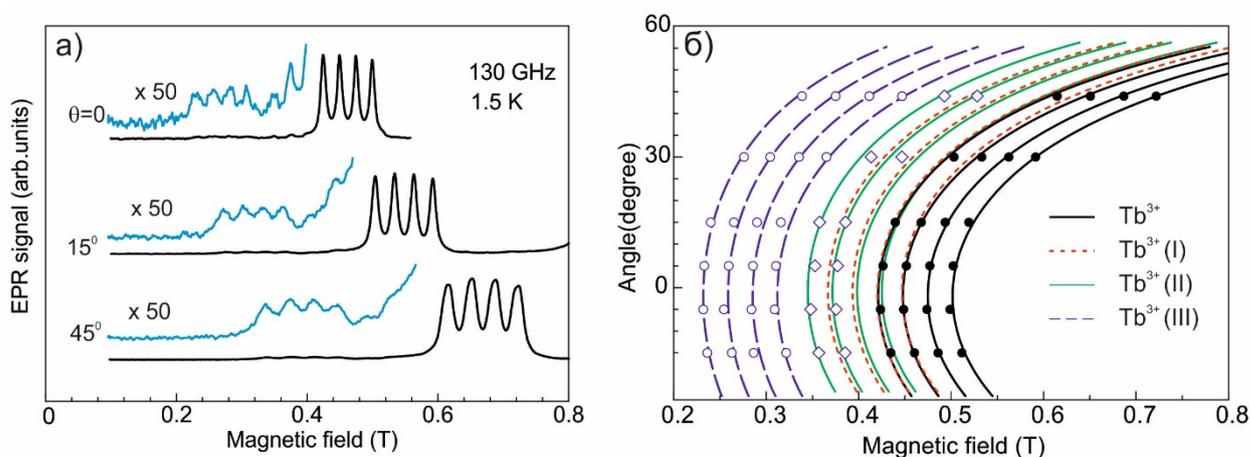


Рисунок 3.6. (а) Спектры ЭПР  $Tb^{3+}$  в непрерывном режиме на частоте 130 ГГц при 1,5 К и ориентации кристаллов, близкой к  $[100]$  ( $\theta = 0$ ) и для  $\theta = 15^\circ$  и  $45^\circ$ . (б) Экспериментальные (открытые и заполненные символы) и рассчитанные (линии) угловые зависимости спектров ЭПР при 130 ГГц четырех типов центров  $Tb^{3+}$  при вращении кристалла вокруг оси  $[001]$ .

Значения  $g$ -факторов, величины расщепления в нулевом поле и константы сверхтонкого взаимодействия, определенные из экспериментов, для всех типов центров приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Параметры спинового гамильтониана центров тербия

Центры	$g_{\parallel}$	$\Delta$ (см <sup>-1</sup> )	$A$ (см <sup>-1</sup> )
Tb <sup>3+</sup>	15,8	2,705	0,197
Tb <sup>3+</sup> (I)	15,8	3,134	0,197
Tb <sup>3+</sup> (II)	15,8	3,270	0,197
Tb <sup>3+</sup> (III)	15,6	3,840	0,197

На частоте 130 ГГц линии ЭПР центров Tb<sup>3+</sup> (I), для которых  $\Delta \approx 94$  ГГц, перекрываются с линиями центров Tb<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> (II), как показано в нижней части рисунка 3.5. На рисунке 3.6 (б) приведены экспериментальные (отмечены символами) и рассчитанные (линии) угловые зависимости спектров ЭПР при 130 ГГц четырех типов центров Tb<sup>3+</sup> при вращении в плоскости {001}. Эти зависимости одинаковы для всех центров Tb<sup>3+</sup>.

Наблюдение нескольких типов центров Tb<sup>3+</sup> свидетельствует о различном окружении этих ионов в кристалле. Наиболее интенсивные спектры относятся к ионам Tb<sup>3+</sup> в додекаэдрических позициях Y<sup>3+</sup> с регулярным окружением. Менее интенсивные центры тербия Tb<sup>3+</sup> (I), Tb<sup>3+</sup> (II) и Tb<sup>3+</sup> (III), которые демонстрируют такую же симметрию спектров ЭПР, как и основной центр Tb<sup>3+</sup>, характеризуются увеличенным расщеплением уровней в нулевом поле. Эти центры принадлежат замещающим Y<sup>3+</sup> ионам тербия, ближайшее окружение которых искажено из-за присутствия дефекта.

Несмотря на искажения ближайшего окружения парамагнитного центра Tb<sup>3+</sup> или Ce<sup>3+</sup> и изменения расщеплений уровней в нулевом поле (для Tb<sup>3+</sup>) или  $g$ -фактора (для Ce<sup>3+</sup>), направления локальных главных магнитных осей остаются практически неизменными. Это следует из угловых зависимостей

спектров ЭПР основного и дополнительных парамагнитных центров  $Tb^{3+}$ , приведенных на рисунке 3.6, и спектров ЭСЭ, которые будут описаны ниже (рисунок 3.9).

Основная часть ионов  $Tb^{3+}$  в YAG находится в додекаэдрических позициях иттрия в регулярном окружении. В монокристаллах YAG нарушения регулярной решетки могут быть вызваны замещениями ионов  $Y^{3+}$  на ионы  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях (*a*-положения) или замещениями ионов  $Al^{3+}$  на ионы  $Y^{3+}$  в додекаэдрических позициях (*c*-положения). Это так называемые дефекты перестановки. Образование таких дефектов возможно в пределах 4 – 6 % при выращивании монокристаллов YAG из расплава. Дефект перестановки вблизи иона тербия изменяет кристаллическое поле и может влиять на расщепление электронных уровней парамагнитных центров.

В исследуемом кристалле наблюдались аналогичные эффекты, что и в YAG:Ce, где были обнаружены дополнительные сигналы ЭПР ионов церия  $Ce^{3+}$  [44]. В кристаллической решетке YAG ближайшее катионное окружение ионов  $Y^{3+}$ , следовательно, и замещающих  $Y^{3+}$  ионов  $Tb^{3+}$  или  $Ce^{3+}$ , включает десять октаэдрических ионов  $Al^{3+}$ . Их можно разделить на три группы, имеющие одинаковые межионные расстояния. Существуют также два тетраэдрически координированных иона  $Al^{3+}$ , которые разделены расстоянием 3,00 Å и расположены вдоль направления [100] кристаллической решетки. Именно это обстоятельство объясняет разнообразие парамагнитных центров  $Tb^{3+}$  или  $Ce^{3+}$ , связанных с дефектами перестановки. Таким образом, число и тип дополнительных центров будет зависеть от того, какой из ближайших соседних центров ионов  $Tb^{3+}$  или  $Ce^{3+}$  занят дефектом перестановки.

Линии ЭПР различных центров церия, зарегистрированные в YAG:Ce на частоте 9,35 ГГц [44] и в YAG:Ce, Gd на частоте 130 ГГц, показаны на рисунке 3.7. Масштаб магнитных полей был выбран таким образом, чтобы в обоих диапазонах шкалы *g*-факторы были одинаковы. Группы линий, обозначенные как  $Ce^{3+}$  (I, II, III) и  $Ce^{3+}$  (VI, V), соответствуют центрам  $Ce^{3+}$  с близлежащим дефектом.

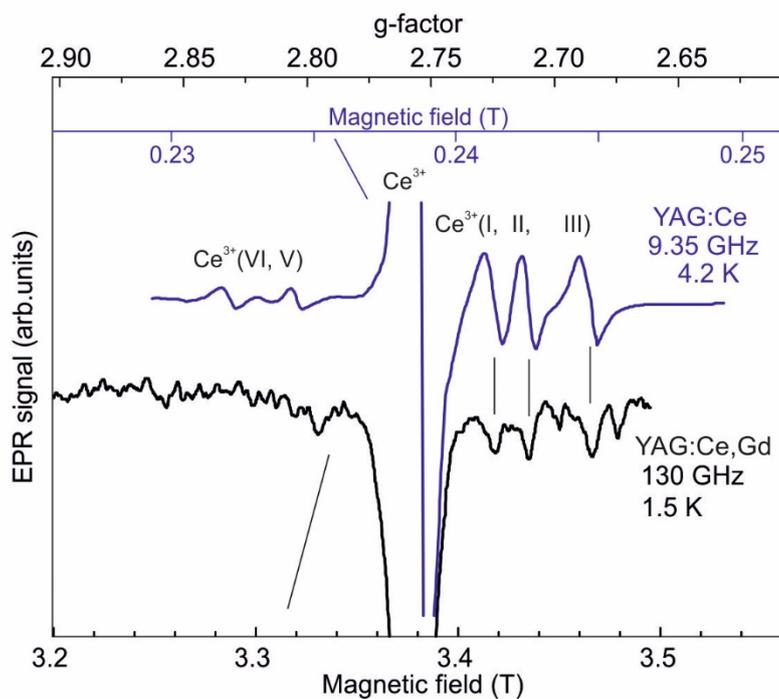


Рисунок 3.7. Линии ЭПР различных центров церия  $\text{Ce}^{3+}$ , зарегистрированные на частоте 9,35 ГГц в кристалле YAG:Ce и на частоте 130 ГГц в кристалле YAG:Ce, Gd. Шкалы были выбраны так, чтобы в обоих частотных диапазонах шкалы  $g$ -фактора были одинаковыми.

Оценки интегральных интенсивностей линий ЭПР  $\text{Ce}^{3+}$  (VI, V) и  $\text{Ce}^{3+}$  (I, II, III) и основной линии  $\text{Ce}^{3+}$  по данным работы [44] показали, что примерно 6% ионов  $\text{Ce}^{3+}$  имеют дефект перестановки  $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  в ближайшем окружении. Такое же соотношение наблюдается и для ионов тербия. Можно сделать вывод, что природа дополнительных центров  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  одинакова, и в обоих случаях редкоземельный ион имеет дефект перестановки  $\text{Y}_{\text{Al}}$  в ближайшем окружении [87].

### 3.1.3 Импульсный ЭПР $\text{Tb}^{3+}$ и ЭСЭ в нулевом поле

В кристаллах YAG:Ce, Gd спектры ЭПР были зарегистрированы и в импульсном режиме. На рисунке 3.8 представлен спектр ЭПР на частоте 94 ГГц, зарегистрированный по ЭСЭ при температуре 1,5 К. На вставке показана низкопольная часть спектра в увеличенном масштабе.

Последовательность импульсов, используемая в ЭСЭ, показана в верхней части рисунка: длительность импульса  $\pi/2 = 50$  нс,  $\tau \approx 400$  нс,  $\pi = 100$  нс. Ориентация кристалла соответствует  $-20^\circ$  на рисунке 3.2. Наблюдаются сигналы ЭПР ионов  $Gd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

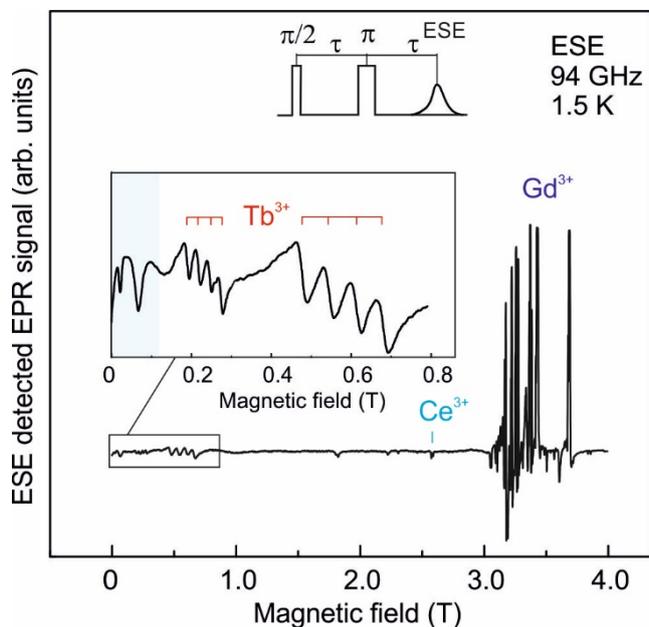


Рисунок 3.8. Спектр ЭПР на частоте 94 ГГц, зарегистрированный по ЭСЭ в кристалле YAG:Ce, Gd при температуре 1,5 К. Отмечены сигналы ЭПР ионов  $Gd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

На рисунке 3.9 (а) показаны спектры ЭПР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные по ЭСЭ, в области нулевого поля при различных ориентациях магнитного поля в плоскости  $\{100\}$ . Спектры записывались с изменением направления поля и плавным переходом через ноль. Отличительной особенностью этих спектров на рисунках 3.8 и 3.9 являются сильные сигналы спинового эха в нулевом поле.

В 3-х и 2-х миллиметровых микроволновых диапазонах, в которых проводятся исследования ЭПР и ЭСЭ, длины волн СВЧ-излучения сопоставимы с размерами исследуемых образцов. Следовательно, должна приниматься во внимание геометрия осциллирующих компонент магнитного поля  $B_1$  и электрического поля  $E_1$  в образце. Наблюдение интенсивных

сигналов ЭСЭ в нулевом магнитном поле предполагает эффективное взаимодействие микроволнового поля со спиновой системой тербия.

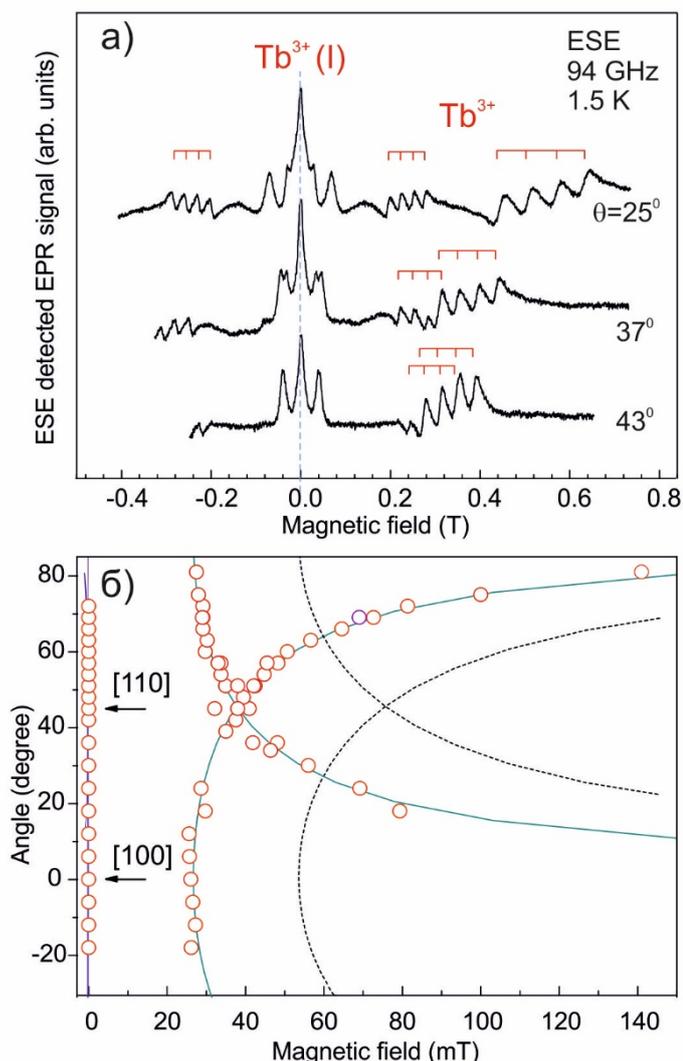


Рисунок 3.9. а) Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц при разных ориентациях магнитного поля в области нулевого поля при температуре 1,5 К. б) Угловая зависимость сигналов ЭСЭ в окрестности нулевого магнитного поля. Незакрашенные кружки являются экспериментальными точками, а сплошные линии показывают угловые зависимости, рассчитанные по формуле (3.4) с параметрами центра  $Tb^{3+} (I)$  из таблицы 3.1.

Угловая зависимость сигналов ЭСЭ вблизи нулевого магнитного поля изображена на рисунке 3.9 (б). Экспериментальные точки отмечены

символами, а линии показывают угловые зависимости, рассчитанные по формуле (3.4) с параметрами центра  $Tb^{3+}(I)$  из таблицы 3.1. Видна хорошо разрешенная сверхтонкая структура, которая позволяет однозначно определить принадлежность этих сигналов ионам тербия. Это подтверждается хорошим согласием расчетных и экспериментальных угловых зависимостей, а также корреляцией со спектрами ЭПР на частоте 130 ГГц.

Рассмотрим структуру спектра в области нулевого магнитного поля более детально. Наблюдение интенсивного сигнала ЭСЭ при  $B = 0$  означает, что он принадлежит центрам с  $\Delta \approx 94$  ГГц. На рисунке 3.10 (а) показаны энергетические уровни центра  $Tb^{3+}(I)$ . Экспериментальный спектр приведен на рисунке 3.10 (б). Поскольку ядерный спин тербия равен  $3/2$ , каждый электронный уровень расщеплен на четыре сверхтонких уровня. В нулевом магнитном поле уровни  $|\pm 1/2\rangle$  и  $|\pm 3/2\rangle$  дважды вырождены, расщепление между ними – приблизительно 200 МГц. На рисунке показаны резонансные переходы между сверхтонкими уровнями ионов тербия  $Tb^{3+}(I)$ , причем один из этих переходов совпадает с нулевым магнитным полем. YAG:Tb – уникальная система, потому что она позволяет регистрировать спиновое эхо в нулевом магнитном поле с разрешением сверхтонких взаимодействий, то есть позволяет наблюдать электронное и ядерное спиновое эхо в одной системе в нулевом магнитном поле.

ЭСЭ в нулевом магнитном поле не может быть описано с использованием стандартной методики, применяющейся для описания движения магнитного момента в магнитном поле с учетом анизотропного  $g$ -фактора. Важным свойством неаксиальных некрамерсовых систем (включая триплетные состояния) является то, что ожидаемое значение магнитного момента в нулевом поле обращается в ноль. Это эквивалентно утверждению, что магнитный момент гасится: в результате переходы между подуровнями линейно поляризованы в отличие от ситуации в магнитном поле, где они циркулярно-поляризованы.

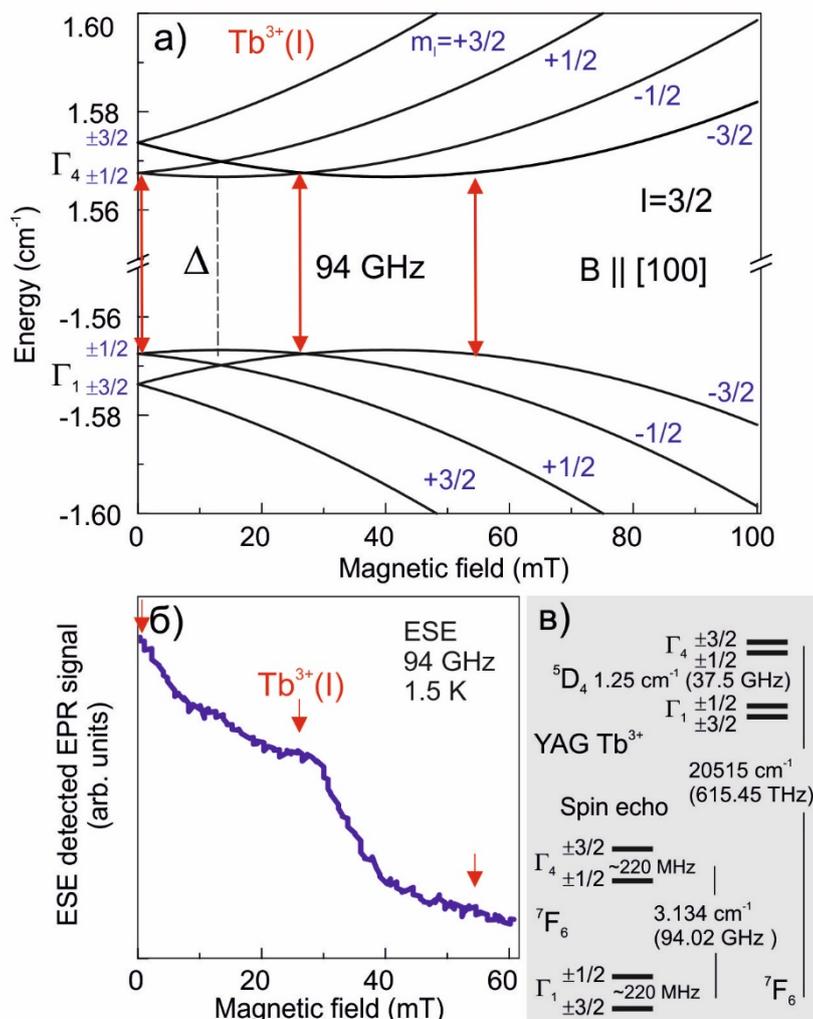


Рисунок 3.10. а) Уровни энергии центра  $Tb^{3+}(I)$  в YAG; б) Спектр ЭПР, зарегистрированный по ЭСЭ при частоте 94 ГГц, измеренный в слабых полях при температуре 1,5 К. в) Структура энергетического уровня  $Tb^{3+}$  в соответствии с [88], показывающая переходы для электронного спинового эха.

Подавление магнитного момента можно снять, приложив магнитное поле. Априори не ясно, возможно ли описать сигнал ЭСЭ в нулевом магнитном поле, используя модель прецессии магнитного момента в магнитном поле. Простое строгое геометрическое представление для уравнения Шредингера было использовано в [89] для описания поведения ансамбля двух невзаимодействующих двухуровневых квантовых систем, которые находятся под воздействием возмущения. Это так называемое

«преобразование Фейнмана-Вернона-Хеллварта» имеет несколько преимуществ. Во-первых, можно наглядно представить эволюцию двухуровневой системы. Во-вторых, можно применить методику, используемую в ядерном магнитном резонансе для описания аналогичных экспериментов с когерентными источниками СВЧ или света.

Можно показать, что эволюция двухуровневой системы, образованной, например, подуровнями  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$  при взаимодействии с резонансным микроволновым полем  $V(t) = g\mu_B \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{S} \cos \omega t$  ( $g\mu_B = \gamma\hbar$ ), может быть описана уравнением движения в виде вещественного трехмерного векторного уравнения. По форме оно идентично уравнению движения магнитного момента в магнитном поле  $\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{B} \times \mathbf{M}$  (при необходимости могут быть добавлены условия релаксации), которое является идентичным уравнению Блоха:  $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{\Omega} \times \mathbf{r}$ , где компоненты вектора  $\mathbf{r}$  однозначно определяют волновую функцию  $\Psi(t) = a(t)\psi_a + b(t)\psi_b$  данной двухуровневой системы, а компоненты  $\mathbf{\Omega}$  представляют возмущение.

$\psi_a$  и  $\psi_b$  – два собственных состояния гамильтониана для отдельной системы ( $\psi_a = \Gamma_1$ ,  $\psi_b = \Gamma_4$  для основного состояния иона  $Tb^{3+}$ ), соответствующие энергиям  $+\hbar\omega_0/2$  и  $-\hbar\omega_0/2$  соответственно. Вектор  $\mathbf{r}$  можно рассматривать как «псевдо-намагниченность», прецессирующую вокруг «псевдо-поля»  $\mathbf{\Omega}$ . Тогда  $r_1 = ab^* + ba^*$ ;  $r_2 = i(ab^* - ba^*)$ ;  $r_3 = aa^* - bb^*$  и  $\Omega_1 = (V_{ab} + V_{ba})/\hbar$ ;  $\Omega_2 = (V_{ab} - V_{ba})/\hbar$ ;  $\Omega_3 = \omega_0$ ;  $V_{ab} = -V_{ba} = \langle \Gamma_1 | V(t) | \Gamma_4 \rangle$ .

В случае сильного магнитного резонанса частиц со спином 1/2 пространство « $\mathbf{r}$ » сводится к физическому пространству;  $\Omega_3$  оказывается пропорциональным статическому полю, в то время как  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  пропорциональны колебательным компонентам магнитного поля, перпендикулярным статическому полю. В двухуровневой системе с нулевым полем (например,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$  – уровни некрамерсова иона)  $\Omega_3$  – это частота  $\omega_0$ , которая соответствует расщеплению нулевого поля  $\Delta = \hbar\omega_0$ , а  $\Omega_2$  пропорциональна микроволновому возмущению.  $\Omega_1$  оказывается равной нулю

просто потому, что матричные элементы для магнитного дипольного перехода являются чисто мнимыми. Таким образом, вектор  $\Omega$  связан с эффективным полем:  $\Omega_1 = 0$ ,  $\Omega_2 = -2\gamma V_1 \cos \omega t$ ,  $\Omega_3 = \omega_0$ . Важно, что  $r_2$  является усредненным по ансамблю значением оператора переходного магнитного дипольного момента, осциллирующего на частоте  $\omega_0$ , и что  $r_3$  представляет разность населенностей подуровней  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$ . Методы, разработанные для анализа модели прецессии магнитного момента, могут быть адаптированы для использования в любых двухуровневых задачах. Эта модель также может быть применена к оптической области спектра и может служить основой для понимания методов оптической когерентности, таких как фотонное эхо. В случае оптического перехода с реальным электрическим дипольным моментом вероятность перехода с частотой  $\Omega_1$  будет отлична от нуля, а с  $\Omega_2$  – будет равна нулю.

В нулевом магнитном поле зеемановское взаимодействие отсутствует, и анизотропия взаимодействий спиновой системы с микроволновым полем определяется симметрией кристаллического поля, вызывающего расщепление уровней в нулевом магнитном поле. В таком случае резонанс обусловлен ненулевым матричным элементом перехода между уровнями  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$ , вызванным взаимодействием с резонансным микроволновым полем. Поскольку предполагается, что два основных состояния  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$  имеют одинаковые волновые функции электронов, переход не может быть вызван электрической составляющей поля излучения. Однако возможен магнитный дипольный переход в  $z$ -поляризованном магнитном поле, где локальные оси  $z$  определены как параллельные осям кубической элементарной ячейки.

### 3.2 Регистрация ОДМР Tb<sup>3+</sup> по фотолюминесценции Ce<sup>3+</sup>

На рисунке 3.11 (а) показана зависимость интенсивности ФЛ кристалла YAG:Ce,Gd на длине волны 580 нм от магнитного поля, измеренная при температуре 1,8 К в присутствии микроволнового поля 94 ГГц. ФЛ возбуждалась  $\sigma^+$ -поляризованным светом полупроводникового лазера на длине волны 405 нм. Ориентация кристалла была  $B \parallel [100]$ . В спектре ФЛ [вставка на рисунке 3.11 (а)] наблюдаются широкие полосы, характерные для излучения Ce<sup>3+</sup>, обусловленного  $5d-4f$  переходами. Эти переходы вызывают излучение с квантовой эффективностью, близкой к единице. Спектр ФЛ также содержит относительно узкие слабые линии, которые, по-видимому, относятся к внутрицентровым  $4f-4f$  переходам  $^5D_3, ^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J = 6, 5)$  ионов Tb<sup>3+</sup>. Спектр излучения Tb<sup>3+</sup> показан ниже для сравнения. По интенсивности люминесценции были обнаружены резонансные сигналы, соответствующие ЭПР Tb<sup>3+</sup>, в дополнение к сигналам, соответствующим ЭПР Ce<sup>3+</sup> и сигналам от запрещенных ЭПР-переходов Gd<sup>3+</sup>. На рисунке 3.11 (б) сигнал ОДМР Tb<sup>3+</sup> в увеличенном масштабе сравнивается со спектром ЭПР Tb<sup>3+</sup>. Сигналы ОДМР и ЭПР Ce<sup>3+</sup> в увеличенном масштабе показаны на рисунке 3.11 (в).

ОДМР ионов Ce<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup> в YAG:Ce,Gd изучался ранее в работе [79], где было показано, что интенсивность ФЛ, возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом в полосах поглощения Ce<sup>3+</sup>, может быть использована для мониторинга населенностей одного из спиновых подуровней основного состояния Ce<sup>3+</sup>. Обнаружение сигналов ОДМР Gd<sup>3+</sup> по интенсивности ФЛ Ce<sup>3+</sup> объяснялось эффектами кросс-релаксации.

Наблюдение ОДМР ионов Tb<sup>3+</sup> по ФЛ Ce<sup>3+</sup> показывает, что населенность спиновых подуровней основного состояния Ce<sup>3+</sup> зависит от спиновой поляризации Tb<sup>3+</sup>. Кросс-релаксация для системы Tb–Ce не может работать из-за большого расщепления электронных уровней Tb в нулевом поле. В работе [90] ОДМР в легированном церием гадолиниевом гранате изучался по магнитному циркулярному дихроизму в поглощении примеси церия.

Наблюдаемые сигналы ОДМР были отнесены к ионам  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в результате корреляции с оптическими полосами этих центров.

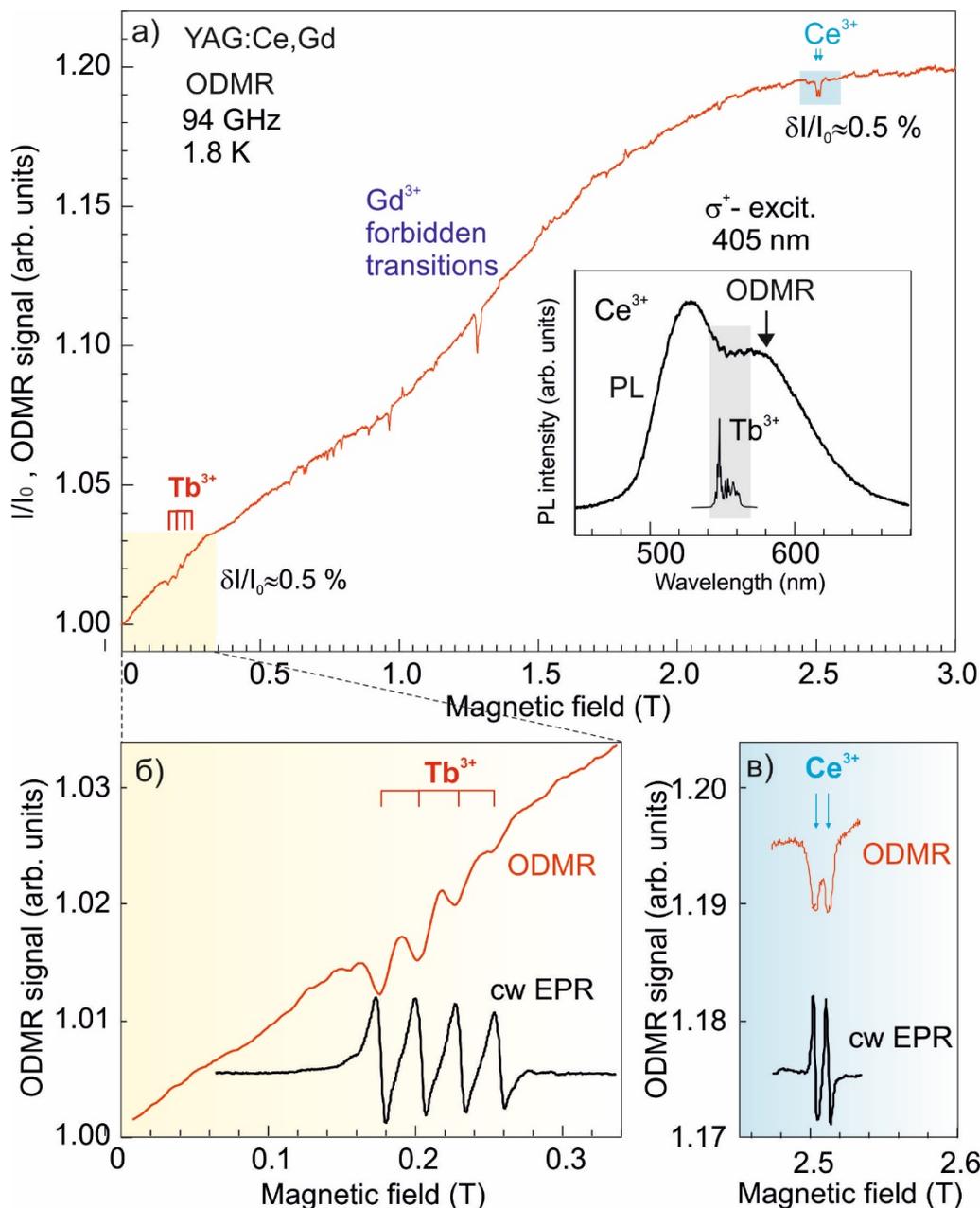


Рисунок 3.11. а) Зависимость интенсивности ФЛ  $Ce^{3+}$  на длине волны 580 нм от магнитного поля при температуре 1,8 К в присутствии микроволнового поля 94 ГГц. Сигналы ОДМР соответствуют ЭПР  $Tb^{3+}$ . Наблюдаются сигналы ОДМР  $Ce^{3+}$  и запрещенные переходы  $Gd^{3+}$ . Спектр ФЛ (вставка) показывает излучение  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ . б) Спектры ОДМР и ЭПР в непрерывном режиме  $Tb^{3+}$  в увеличенном масштабе. в) Спектры ОДМР и ЭПР в непрерывном режиме  $Ce^{3+}$  в увеличенном масштабе,  $B \parallel [100]$ .

Диаграмма энергетических уровней  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в гранате  $Y_3Al_5O_{12}$  изображена на рисунке 3.12. Происходят как излучательные, так и безызлучательные процессы резонансной передачи энергии  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ .

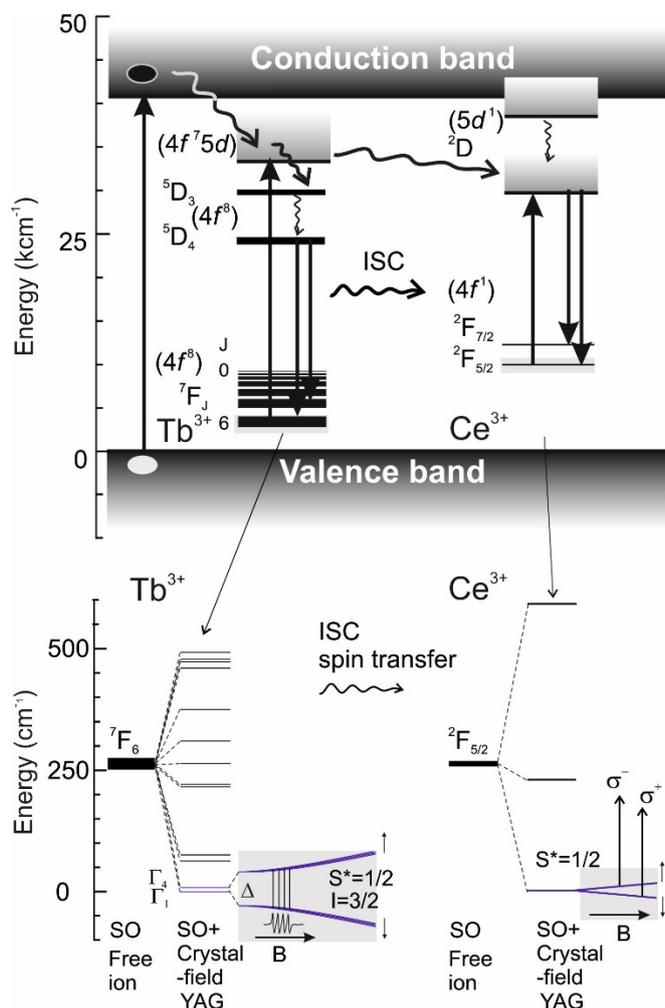


Рисунок 3.12. Диаграмма энергетических уровней и схема передачи энергии между  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в гранате  $Y_3Al_5O_{12}$ .

Перенос энергии от донора к акцептору играет важную роль в твердотельных лазерах и биологических системах. Наиболее очевидным примером является процесс фотосинтеза, при котором световая энергия, поглощенная антенными пигментами, передается в реакционный центр [88]. Явления и механизмы переноса энергии  $Tb^{3+}$  в  $Ce^{3+}$  широко исследовались во многих соединениях (см. [91] и ссылки в них).

При изучении флуоресцентных свойств  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в YAG передача энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Ce^{3+}$  наблюдалась при коротковолновом возбуждении [91]. В

спектре возбуждения  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{YAG:Ce}$ ,  $\text{Tb}$  имеется полоса, соответствующая  $4f \rightarrow 5d$  переходу  $\text{Tb}^{3+}$ . При излучательном переносе энергии фотоны, испускаемые донором (D), например  $\text{Tb}^{3+}$ , перепоглощаются любым акцептором-коактиватором (A) –  $\text{Ce}^{3+}$ . Вероятность  $P_{DA}$  для такого переноса определяется по формуле

$$P_{DA} = \left[ \frac{\sigma_A}{4R^2\tau_0} \right] \int f_D(E)f_A(E) dE, \quad (3.6)$$

где  $\sigma_A$  – сечение поглощения акцептора,  $R$  – расстояние между ионами D и A,  $\tau_0$  – время жизни акцептора, а  $f_D(E)$  и  $f_A(E)$  – нормированный спектр флуоресценции донора и нормированный спектр поглощения акцептора соответственно.

Существует перекрытие линий излучения  $\text{Tb}^{3+} \ ^5D_3, \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_J$  ( $J = 6, 5, \dots, 0$ ) с полосой поглощения  $\text{Ce}^{3+}$ , то есть  $4f^1$  ( $\ ^2F_J$  ( $J = 5/2, 7/2$ ))  $\rightarrow 5d$  переходы. Это перекрытие может вызвать излучательную передачу энергии путем перепоглощения. Однако в случае перепоглощения состояние спина, скорее всего, будет потеряно, поэтому этот механизм не очень эффективен в данном случае, так как ОДМР демонстрирует, что спиновое состояние тербия  $\text{Tb}^{3+}$  с высокой эффективностью переносится в церий  $\text{Ce}^{3+}$ .

Теория безызлучательного переноса энергии для  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в гранатах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  обсуждалась в работе [91]. Было показано, что диполь-дипольное взаимодействие является механизмом, регулирующим безызлучательный перенос энергии с уровней  $\ ^5D_3$  и  $\ ^5D_4$  в низшее  $5d$  состояние ( $\ ^2D_{3/2}$ )  $\text{Ce}^{3+}$ . Критическое расстояние для передачи энергии ( $R_0$ ) рассматривалось как регулируемый параметр, среднее критическое расстояние было определено как  $R_0 = 15,1 - 15,4 \text{ \AA}$ .

Спектры ОДМР  $\text{Tb}^{3+}$  были зарегистрированы по интенсивности ФЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что является прямым доказательством существования межсистемного спинового переноса (Intersystem crossing, ISC) в кристаллах  $\text{YAG}$ , содержащих ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ . Зависимость ФЛ от магнитного поля при

возбуждении циркулярно-поляризованным светом отражает больцмановскую населенность нижнего зеемановского уровня церия  $\text{Ce}^{3+}$ . Сигналы ОДМР обусловлены выравниванием населенностей зеемановских уровней при насыщении ЭПР-переходов. Важно отметить, что появление сигнала ОДМР ионов тербия  $\text{Tb}^{3+}$ , а также очевидная пропорциональность величины этих сигналов для тербия  $\text{Tb}^{3+}$  и церия  $\text{Ce}^{3+}$  указывают на то, что происходит перенос спинового состояния от иона тербия к иону церия. В области слабого поля, в котором обнаружен сигнал ОДМР  $\text{Tb}^{3+}$ , зависимость уровней энергии тербия  $\text{Tb}^{3+}$  от магнитного поля очень слабая (см. рисунок 3.11), то есть больцмановское распределение населенностей этих уровней практически не зависит от магнитного поля. Однако интенсивность ФЛ увеличивается с увеличением магнитного поля, что характерно для церия [79].

Таким образом, исследована электронная структура некрамерсовых ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната и получены доказательства переноса энергии и спина от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Ce}^{3+}$ . Использование высокочастотного ЭПР/ОДМР-спектрометра позволило зарегистрировать ЭПР, электронное спиновое эхо и ОДМР.

Обнаружены спектры ЭПР некрамерсовых ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в иттриево-алюминиевом гранате, которые занимают додекаэдрические позиции, а также как минимум трех типов центров  $\text{Tb}^{3+}$ , отличающихся расщеплением в нулевом поле. Определены основные параметры спинового гамильтониана всех обнаруженных центров тербия.

Расщепление уровней энергии в нулевом поле для одного из дополнительных центров тербия  $\text{Tb}^{3+}$  (I) очень близко к энергии микроволнового кванта 94 ГГц. Наблюдались сильные сигналы спинового эха при нулевом магнитном поле, совпадающим с расщеплением между сверхтонкими компонентами, обусловленными взаимодействием с ядром Tb. ОДМР центров  $\text{Tb}^{3+}$  с разрешенной сверхтонкой структурой был обнаружен путем мониторинга интенсивности люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ , возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом.

## Глава 4. Примесные переходные и редкоземельные ионы в кристаллах и керамиках на основе гранатов

Кристаллы и керамики на основе гранатов, легированные ионами переходных и редкоземельных элементов, широко используются в качестве оптических материалов и сцинтилляторов в ядерной физике и медицинской диагностике. В настоящей работе изучались кристаллы и керамики YAG, содержащие примесные ионы марганца, церия, хрома, иттербия и гадолиния. Использование высокочастотного ЭПР/ОДМР-спектрометра позволило идентифицировать тип примесей и определить их зарядовое состояние в сцинтилляционных керамиках.

### 4.1 ЭПР и спин-зависимая фотолюминесценция $Mn^{2+}$ в иттрий-алюминиевом гранате, легированном марганцем

На рисунке 4.1 показаны экспериментальные и расчетные спектры ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в монокристалле YAG:Mn в X-диапазоне, измеренные при комнатной температуре с различной ориентацией магнитного поля в плоскости близкой к (001). Электронная конфигурация иона  $Mn^{2+}$  имеет наполовину заполненную 3d-оболочку  $3d^5$ , основное состояние  ${}^6S$ . В результате аксиального искажения уровни в нулевом поле расщепляются, и образуются три Крамерсовы дублета с  $M_S = |\pm 1/2\rangle$ ,  $|\pm 3/2\rangle$  и  $|\pm 5/2\rangle$ , где  $M_S$  – магнитное квантовое число электрона. В окружении, имеющем симметрию, близкую к октаэдрической, такое расщепление отсутствует.

В спектре ЭПР  $Mn^{2+}$  наблюдается пять разрешенных переходов  $M_S = -5/2 \leftrightarrow -3/2$ ,  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ ,  $3/2 \leftrightarrow 5/2$ , соответствующих пяти компонентам тонкой структуры. Сверхтонкая структура возникает в результате взаимодействия неспаренных электронов  $Mn^{2+}$  с ядрами  ${}^{55}Mn$  (естественное содержание 100%) со спином  $I = 5/2$ . Каждый уровень тонкой структуры расщепляется на шесть сверхтонких компонентов, и в спектрах ЭПР наблюдаются шесть разрешенных переходов с  $\Delta m_I = 0$ , соответствующих  $m_I = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ .

Спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  в YAG может быть описан спиновым гамильтонианом:

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad 4.1$$

где  $B$  – магнитное поле,  $g$  – изотропный  $g$ -фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $D$  и  $E$  – параметры тонкой структуры,  $A$  – постоянная изотропного сверхтонкого взаимодействия,  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ .

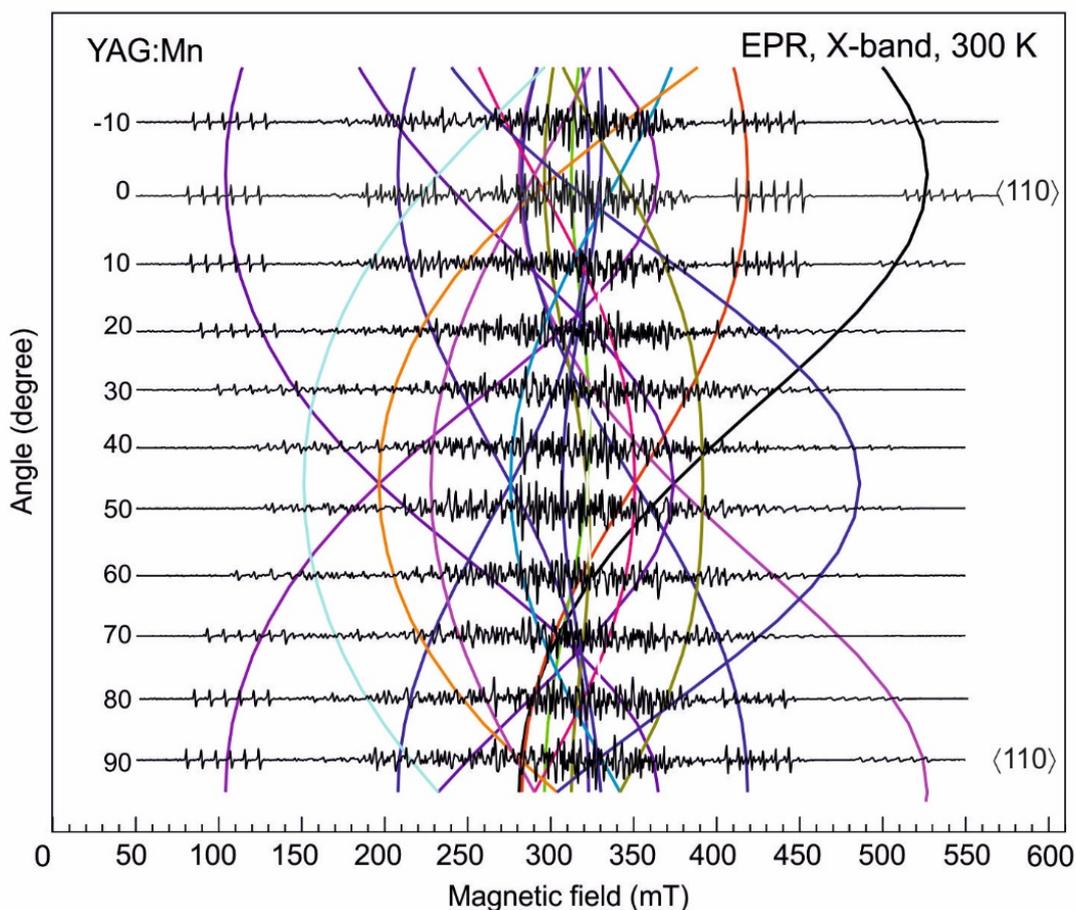


Рисунок 4.1. Спектры ЭПР в X-диапазоне (9,3 ГГц) кристалла YAG, легированного Mn, измеренные при комнатной температуре с различной ориентацией магнитного поля. Сплошными линиями показаны рассчитанные угловые зависимости для ионов  $Mn^{2+}$  в додекаэдрических положениях.

В кристаллах YAG ионы  $Y^{3+}$  координируются восемью ионами кислорода с локальной симметрией  $D_2$ , и для ионов  $Mn^{2+}$  в позициях  $Y^{3+}$  образуются шесть магнитно-неэквивалентных центров  $Mn^{2+}$ . Основные

направления локальных магнитных осей были выбраны таким же образом, как и для центров Ce и Gd, описанных в главе 3.

Результаты расчетов угловых зависимостей ЭПР для трех возможных положений  $Mn^{2+}$  в кристаллической решетке YAG представлены на рисунках 4.1 и 4.2. Расчеты проводились с помощью компьютерной программы, разработанной В.Г. Грачевым [92] с использованием параметров спинового гамильтониана из [64, 65]. Цветные линии на рисунке 4.1 являются результатом расчетов (без учета СТС) для  $Mn^{2+}$  в додекаэдрической позиции со следующими параметрами:  $g = 2,001$ ,  $D = -292 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $E = -147 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Расхождение расчетных и экспериментальных зависимостей связано с отклонением оси вращения кристалла от направления  $\langle 100 \rangle$  примерно на  $5^\circ$ . Сравнение рассчитанных угловых зависимостей с экспериментальными спектрами ЭПР на рисунке 4.1, показывает, что ионы  $Mn^{2+}$  в исследуемом кристалле занимают додекаэдрические (иттриевые) позиции.

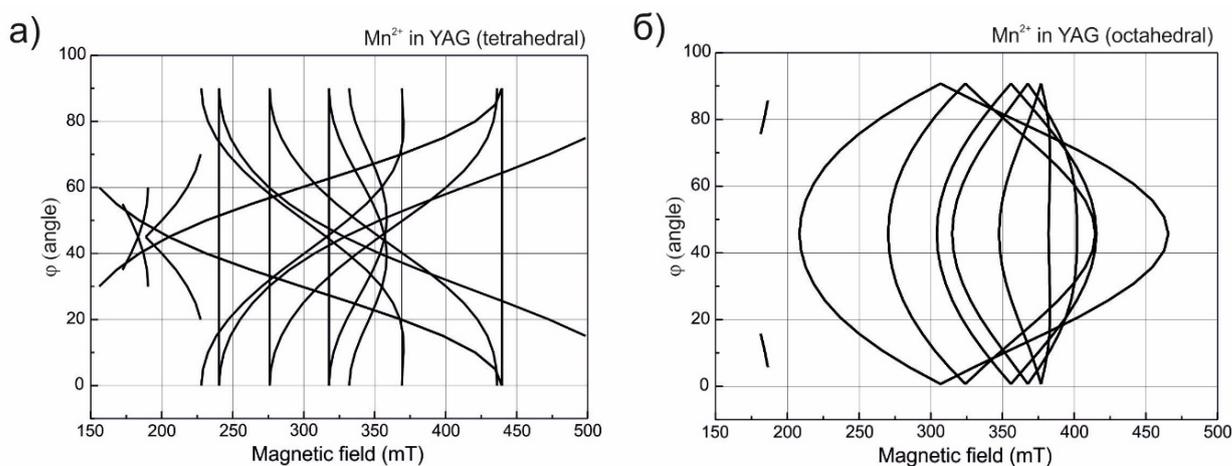


Рисунок 4.2. Рассчитанные угловые зависимости ионов  $Mn^{2+}$  в кристалле граната: а) в тетраэдрическом положении, б) в октаэдрическом положении.

Возможность наблюдать сверхтонкую структуру  $^{55}Mn$  дает два преимущества: во-первых, позволяет однозначно приписать спектры ЭПР марганцу; во-вторых, величина константы сверхтонкого расщепления характеризует меру ионной связи между ионом  $Mn^{2+}$  и окружающими его лигандами [93, 94]. Константа СТС  $Mn^{2+}$  зависит от кристаллической решетки.

Для ионных кристаллов константа  $A$  больше, чем для ковалентно-связанных [64, 65, 95]. Это естественный результат, поскольку при полной ковалентности два электрона от лигандов могут переходить в незаполненные  $4s^2$  оболочки. Константа СТС для атомов  $Mn^0$  ( $4s^2$ -конфигурация) составляет около 20 Гс, т.е. значительно меньше, чем для иона  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ -конфигурация). Это результат механизма поляризации остова, обусловленного взаимодействием  $ns$ -электронов с полузаполненной  $3d$ -оболочкой. Поляризация остова внешней оболочкой  $4s^2$  приводит к положительной спиновой плотности на ядре Mn, а поляризация остова внутренними оболочками Mn приводит к отрицательной спиновой плотности [96]. Добавление электронов в атом марганца (или, как следствие, ковалентного переноса электронов от лигандов к внешней оболочке  $4s^2$ ) приводит к частичной компенсации отрицательной спиновой плотности и уменьшению константы СТС. Поскольку значение константы СТС в исследуемом кристалле относительно велико ( $A \approx 90$  Гс), можно утверждать, что связь между ионами  $Mn^{2+}$  и окружением в YAG является ионной.

Так как ионы  $Mn^{2+}$  замещают ионы  $Y^{3+}$ , должна происходить компенсация заряда в кристалле. Она не приводит к образованию новых парамагнитных центров, поэтому можно утверждать, что в данном кристалле существует нелокальная компенсация заряда, которая проходит по объему кристалла.

На рисунке 4.3 (а) показан спектр ФЛ (1) кристалла  $Y_3Al_5O_{12}:Mn$  при комнатной температуре и возбуждении светом длиной волны 532 нм, зарегистрированный на сканирующем конфокальном оптическом микроскопе. Форма спектра ФЛ (1), регистрируемого с пространственным разрешением, не изменялась при локальной фокусировке света на разные области образца, что доказывает его однородность. Спектр ФЛ (2), измеренный при 1,8 К и возбуждении светом с длиной волны 405 нм со спектральным разрешением 2 нм, получен на ОДМР спектрометре Q-диапазона. Спектры ФЛ представляют собой широкие неразрешенные полосы. Ряд относительно узких линий принадлежит примеси хрома  $Cr^{3+}$ .

На рисунке 4.3 (б) показан спектр ФЛ YAG:Mn (1), записанный с более низким спектральным разрешением (16 нм), с которым были зарегистрированы спектры ОДМР. Кружками показана спектральная зависимость ОДМР сигналов Mn<sup>2+</sup>. Для сравнения показана полоса ФЛ (2) из работы [63], которая была приписана Mn<sup>2+</sup>.

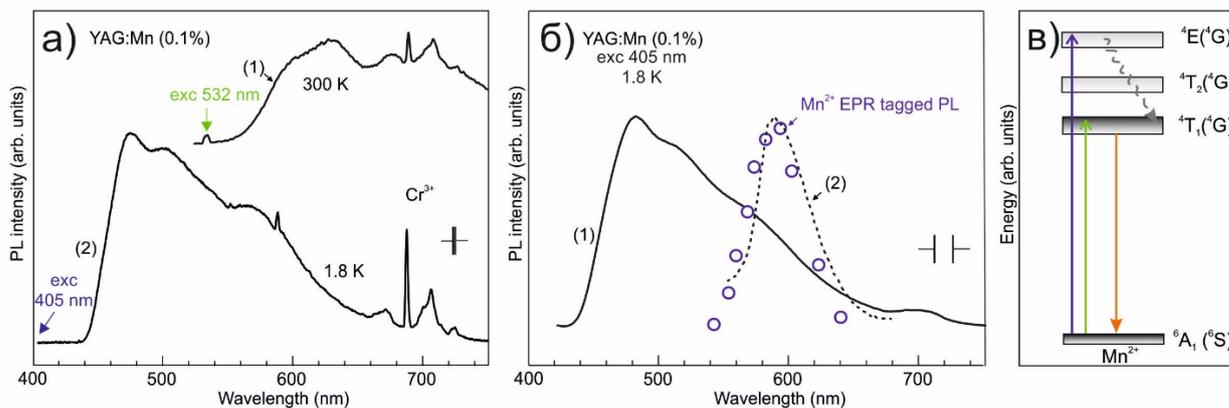


Рисунок 4.3. а) Спектры ФЛ (1, 2) кристалла Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Mn (0,1% Mn). Спектр ФЛ (2) измерен со спектральным разрешением 2 нм. б) ФЛ YAG:Mn (1), измеренная со спектральным разрешением 16 нм. Полоса ФЛ (2) из работы [63]. Незакрашенные кружки – спектральная зависимость сигнала ОДМР Mn<sup>2+</sup>. в) Уровни энергии ионов Mn<sup>2+</sup>, излучение и возбуждение обозначены стрелками.

В [63] излучение в этой полосе (~ 590 нм) было приписано переходу  ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$  ионов Mn<sup>2+</sup>, которые занимают положение Al<sup>3+</sup> (с шестью координационными числами). Этот вывод был сделан только на основе оценки энергии оптических переходов и не был однозначно доказан. Таким образом, сохранялась неопределенность в положениях ионов Mn<sup>2+</sup> в кристаллической решетке и полосах свечения, приписываемых этим позициям. В работе [63] показано, что спектры возбуждения ФЛ ионов Mn<sup>2+</sup> состоят из нескольких полос в диапазоне длин волн 300 – 550 нм. Эти полосы были отнесены к переходам из основного состояния  ${}^6A_1 ({}^6S)$  в расщепленные кристаллическим полем компоненты возбужденных состояний  ${}^4T_1 ({}^4G)$ ,  ${}^4T_2 ({}^4G)$ ,  ${}^4E ({}^4G)$  ионов Mn<sup>2+</sup>, как показано на рисунке 4.3 (в).

Для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в YAG было обнаружено [79], что в магнитном поле при 1,8 К интенсивность ФЛ около 580 нм увеличивается или уменьшается в зависимости от направления циркулярной поляризации возбуждающего света, то есть,  $\sigma^+$  или  $\sigma^-$  соответственно. В отсутствие СВЧ-поля зависимости находятся в согласии с больцмановской населенностью уровней основного состояния  $\text{Mn}^{2+}$ . Включение СВЧ-поля приводит к появлению резонансных сигналов. На рисунке 4.4 (а) представлен спектр ОДМР в кристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ , зарегистрированный по интенсивности ФЛ на длине волны 600 нм при  $T = 1,8$  К и воздействии СВЧ-поля 35,1 ГГц (мощность микроволнового излучения  $\sim 500$  мВт).

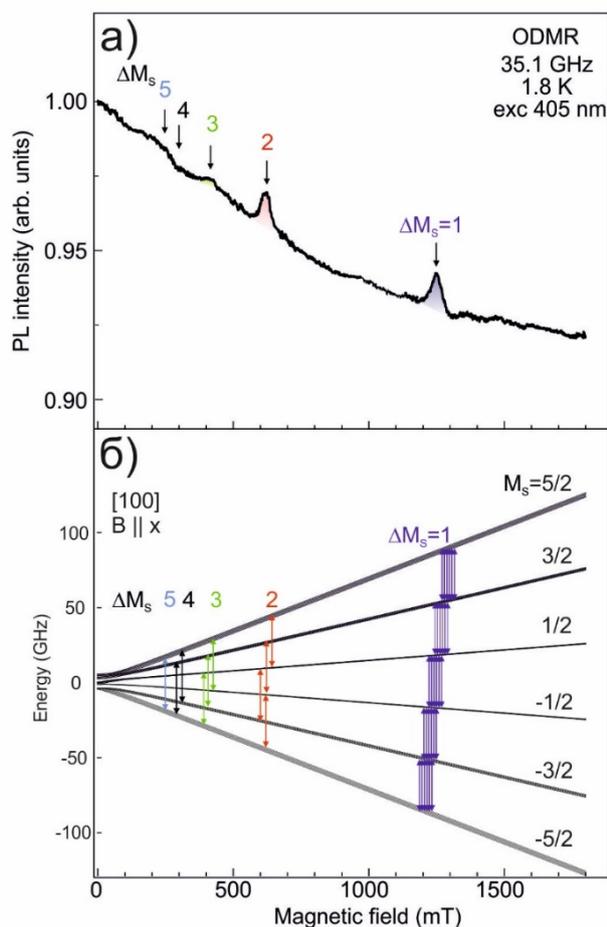


Рисунок 4.4. а) Спектр ОДМР  $\text{Mn}^{2+}$  кристалла YAG:Mn, при  $T = 1,8$  К по интенсивности ФЛ, возбуждаемой  $\sigma^-$ -поляризованным светом 405 нм, в присутствии СВЧ-поля 35,1 ГГц. б) Расчетные уровни энергии  $\text{Mn}^{2+}$  в магнитном поле и ЭПР-переходы.

ФЛ возбуждалась  $\sigma^-$ -поляризованным светом, ориентация кристалла была близка к  $[100] \parallel B$ . Возбуждение  $\sigma^+$  приводило к увеличению интенсивности ФЛ в магнитном поле и к отрицательным ОДМР сигналам. Резонансные сигналы на рисунке 4.4 (а) можно отнести к ЭПР-переходам в основном состоянии  $Mn^{2+}$ . Поскольку  $Mn^{2+}$  имеет электронный спин  $5/2$ , при высокой микроволновой мощности вместе с сигналами ОДМР при  $g = 2$ , которые соответствуют разрешенным переходам  $\Delta M_S = 1$ , можно наблюдать запрещенные переходы  $\Delta M_S = 2, 3, 4, 5$ . Разрешенные и запрещенные переходы показаны стрелками. На рисунке 4.4 (б) показаны уровни энергии  $Mn^{2+}$ , рассчитанные с помощью [92], сверхтонкая структура представлена только для разрешенных переходов.

Наблюдаемые сигналы ОДМР представляют собой широкие линии без разрешенной структуры. В ОДМР, как правило, линии сильно уширены по сравнению с обычным ЭПР из-за электрон-фононных взаимодействий и необходимости использования высокой микроволновой мощности. Предполагается, что усреднение по всем возможным ориентациям магнитно-неэквивалентных центров  $Mn^{2+}$  для переходов между уровнями, отличными от  $M_S = \pm 1/2$ , приводит к суперпозиции различных переходов (например,  $+5/2 \leftrightarrow +3/2, -3/2 \leftrightarrow -5/2$  и т. д.), которые могут оказывать противоположное влияние на интенсивность ФЛ, возбуждаемой одной из циркулярно-поляризованных компонент. В результате только переходы между уровнями с  $M_S = \pm 1/2$  будут суммироваться с одним и тем же знаком.

Сильные запрещенные переходы могут наблюдаться в спектрах ОДМР, поскольку метод ОДМР основан на регистрации разности населенностей зеемановских уровней, то есть намагниченности вдоль направления магнитного поля. Сигналы ОДМР пропорциональны разнице в населенностях уровней, что соответствует двум ситуациям: микроволновое излучение включено и выключено. В отличие от обычного ЭПР, интенсивность сигналов ОДМР увеличивается с увеличением мощности микроволнового излучения и достигает своего максимального (насыщенного) значения. При высокой

микроволновой мощности запрещенные переходы могут быть даже сопоставимы по амплитуде с разрешенными переходами, которые сильно насыщены. В измерениях применялась довольно высокая микроволновая мощность (~500 мВт), и образец находился внутри микроволнового резонатора. При небольшой СВЧ-мощности запрещенные переходы не могут быть обнаружены. Наблюдение сигналов ОДМР, соответствующих запрещенным переходам  $\Delta M_S = 2, 3, 4, 5$ , подтверждает, что они принадлежат изолированным ионам  $Mn^{2+}$ .

Как видно из рисунка 4.4 (а), интенсивность ФЛ, возбуждаемой  $\sigma^-$ -поляризованным светом, уменьшается в магнитном поле. То есть в соответствии с результатами из [79] для ионов  $Ce^{3+}$  интенсивность фотолюминесценции отражает населенности верхних зеемановских уровней в магнитном поле. Под воздействием резонансного микроволнового поля ЭПР-переходы выравнивают населенности зеемановских уровней. В результате интенсивность фотолюминесценции увеличивается, стремясь к начальному значению в нулевом магнитном поле.

Поскольку анализ спектров ЭПР подтвердил, что ионы  $Mn^{2+}$  в исследуемых кристаллах  $YAG:Mn$  занимают додекаэдрические позиции, полученная спектральная зависимость ОДМР выявила полосу ФЛ  $Mn^{2+}$  в позициях  $Y^{3+}$ . Оранжевая полоса ФЛ ионов  $Mn^{2+}$  может повысить эффективность излучения системы  $YAG:Ce,Mn$  на более длинных волнах по сравнению с  $YAG:Ce$ .

Таким образом, кристаллы  $YAG:Mn$  исследованы методами ЭПР, ФЛ и ОДМР. Сравнение экспериментальных спектров ЭПР и расчетов угловых зависимостей ЭПР для трех возможных положений  $Mn^{2+}$  в кристаллической решетке  $YAG$  показали, что в исследуемом образце ионы  $Mn^{2+}$  занимают преимущественно додекаэдрические позиции иттрия.

Обнаружено влияние микроволнового поглощения как при разрешенных, так и при запрещенных ЭПР-переходах в спиновой системе  $Mn^{2+}$  на интенсивность фотолюминесценции в кристалле иттрий-

алюминиевого граната, легированного марганцем. Изменения интенсивности ФЛ были объяснены вариациями населенностей спиновых уровней иона  $Mn^{2+}$  в магнитном поле вследствие распределения Больцмана и ЭПР-переходов. Наблюдение запрещенных переходов методом ОДМР подтверждает, что сигналы ОДМР принадлежат  $Mn^{2+}$ . ОДМР позволил напрямую связать фотолюминесценцию на длине волны около 580 нм с ионами марганца, которые занимают додекаэдрические позиции в решетке YAG. Излучение  $Mn^{2+}$  можно использовать для оптимизации спектрального состава светодиодов белого света путем расширения излучения люминофоров YAG: Ce, Mn в длинноволновом диапазоне посредством передачи энергии  $Ce^{3+} - Mn^{2+}$ .

## 4.2 Идентификация примесного состава сцинтилляционных керамик на основе гранатов методом высокочастотного ЭПР

В настоящей части приведены результаты ЭПР исследований керамик на основе гранатов с разным составом:  $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Yb$ ;  $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Cr$ ;  $Gd_{2.7}Lu_{0.3}Ga_{2.5}Al_{2.5}O_{12}:Ce$  (0,4%).

Для образцов в виде порошковых материалов или керамик, представляющих собой набор случайно ориентированных в пространстве микрокристаллов, спектры ЭПР имеют ряд особенностей, обусловленных случайной ориентацией этих микрокристаллов в магнитном поле.

Важным преимуществом использования высокочастотного диапазона для систем с анизотропными параметрами спинового гамильтониана является возможность разделения в порошковом материале сигналов с разной ориентацией парамагнитного центра в магнитном поле.

Например, для парамагнитных центров со спином  $S = 1/2$  и анизотропным  $g$ -фактором (именно такими центрами являются ионы  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ ) в заданном магнитном поле для каждого парамагнитного центра должно выполняться условие  $B = \frac{h\nu}{g(\theta)\mu_B}$ , где  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и осью  $z$ .

На рисунке 4.5 показан спектр ЭПР в керамике  $YAG:Ce, Yb$ , зарегистрированный в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц при температуре 1,5 К. Обозначены сигналы ЭПР, принадлежащие ионам  $Ce^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ . В исследуемые керамики гадолиний входит как неконтролируемая примесь.

Как уже было описано в главе 3, ион  $Ce^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $4f^1$ . Как и большинство ионов редкоземельных элементов, иттербий в  $YAG$  замещает иттрий в додекаэдрических позициях в трехвалентном зарядовом состоянии  $Yb^{3+}$  ( $4f^{13}$ ). С конфигурацией электронов  $4f^{13}$  (один отсутствующий электрон в заполненной  $4f$ -оболочке)  $Yb$  является «дырочным эквивалентом»  $Ce^{3+}$  с электронной конфигурацией  $4f^1$  (один электрон в пустой  $4f$ -оболочке). Оба иона характеризуются одинаковым

термом  ${}^2F$ , но с противоположным порядком расположения подтермов  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$ , образующихся в результате СО взаимодействия с параметром противоположного знака СО связи  $\lambda$ . При этом абсолютная величина СО взаимодействия у иттербия с атомным номером  $Z = 70$  существенно больше аналогичной величины для церия с  $Z = 58$  [97], что приводит к значительному расщеплению подтермов для иттербия  $Yb^{3+}$ . Расстояние между двумя подтермами составляет примерно  $10000\text{ см}^{-1}$ , при этом  ${}^2F_{7/2}$  является нижним мультиплетом в соответствии со вторым правилом Хунда. В результате переходы  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в основном состоянии  ${}^2F$  [98, 99] наблюдаются в ближней инфракрасной области спектра.

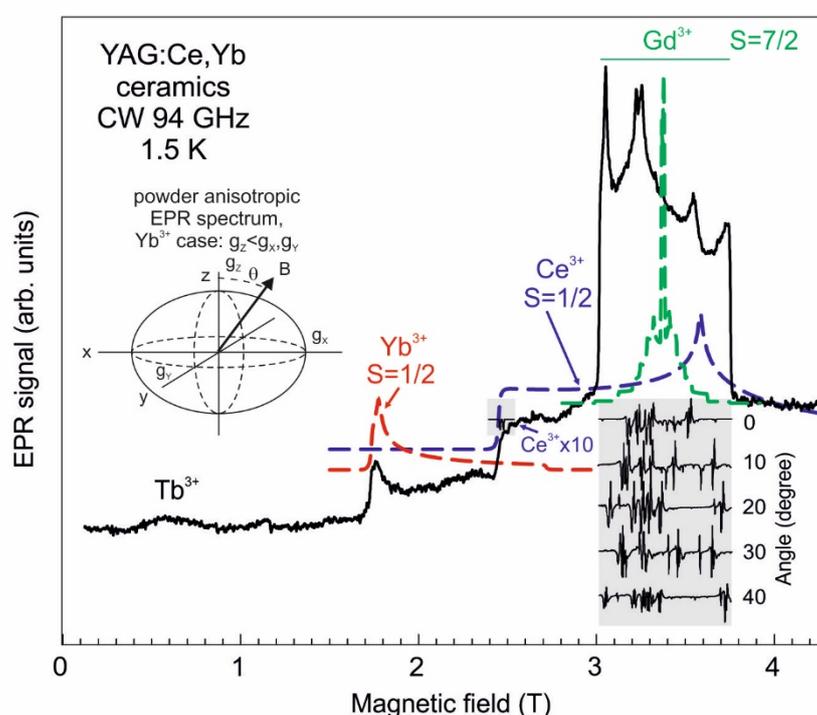


Рисунок 4.5. Спектр ЭПР в керамике YAG:Ce,Yb, зарегистрированный в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц при температуре 1,5 К. Результат моделирования спектров ЭПР в порошковом материале показан цветными пунктирными линиями. На вставке справа приведены спектры ЭПР ионов гадолиния  $Gd^{3+}$  в кристалле YAG:Ce,Gd при нескольких ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла.

Следует отметить, что иттербий наряду с четным изотопом с нулевым ядерным магнитным моментом ( $I = 0$ , обогащение 69,4%) содержит изотопы с ненулевыми ядерными моментами:  $^{171}\text{Yb}$ :  $I = 1/2$ , 14,4%,  $^{173}\text{Yb}$ :  $I = 5/2$ , 16,2%, которые характеризуются сверхтонкими взаимодействиями. Эти взаимодействия можно не учитывать при моделировании спектров ЭПР, поскольку они вносят вклад на уровне шумов, тем не менее, в кристаллах эти взаимодействия могут быть разрешены. Для ионов с незаполненной  $4f$ -оболочкой константы сверхтонких взаимодействий слабо зависят от кристаллической матрицы, например, для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  варьируются в пределах  $800 - 900 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Оптические переходы между уровнями основного состояния  $^2F \text{Yb}^{3+}$  в YAG хорошо изучены и надежно идентифицированы [100, 101]. В частности, переход 1,03 мкм интересен для применения в мощных лазерах [102] и для реализации светодиодов с ИК-излучением. Изменение постоянной решетки YAG:Ce и, следовательно, свойств кристаллического поля в местах расположения центров церия путем замены иттрия иттербием в YAG:Ce может быть интересным для точной регулировки длины волны излучения церия.

Предполагается, что в порошках и керамиках гранатов с примесью ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) и  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) образуются диамагнитные пары, состоящие из церия в четырехвалентном зарядовом состоянии  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ) и иттербия в двухвалентном зарядовом состоянии  $\text{Yb}^{2+}$  ( $4f^{14}$ ). Этим объясняется резкое падение люминесценции церия  $\text{Ce}^{3+}$  при кодировании гранатов церием и иттербием [103].

На вставке рисунка 4.5 слева приведен слегка искаженный эллипсоид, демонстрирующий принцип усреднения сигнала ЭПР для  $\text{Yb}^{3+}$  с анизотропным  $g$ -фактором в порошковом материале  $g_x \approx g_y = g_{\perp}$ , тогда  $g_z = g_{\parallel}$  и выполняется условие  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ . Результат моделирования спектра ЭПР  $\text{Yb}^{3+}$  с использованием программы SimFonia показан красной пунктирной линией.

Использованы величины  $g$ -факторов, полученные в работе [104] для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{YAG: Yb}$ :  $g_z = 2,47$ ,  $g_x = 3,78$ ,  $g_y = 3,87$ .

Асимметричная форма спектра определяется тем, что число спиновых пакетов, вносящих вклад в спектр, намного больше в плоскости  $xy$ , чем вдоль оси  $z$ . При моделировании использовались спиновые пакеты с шириной линии  $\Delta B = 1$  мТл. Форма линии моделированного спектра ЭПР рассчитывается в приближении большого числа парамагнитных центров в разных микрокристаллах с произвольной ориентацией их кристаллических осей по отношению к статическому магнитному полю  $B$ . Отчетливо проявляются резонансные линии, которые коррелируют с экстремальными значениями угловой зависимости парамагнитных центров в монокристалле. Крайние позиции линий ЭПР порошкового спектра получены путем подстановки значений  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  в выражение для резонансного магнитного поля. При  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  получается  $B(g_{\perp}) < B(g_{\parallel})$  из-за обратной пропорциональности  $g$  и  $B$ . Моделирование спектров ЭПР в непрерывном режиме для порошковых образцов можно сделать относительно легко, поскольку интенсивность сигнала пропорциональна количеству центров в выбранном объеме.

На рисунке 4.5 также приведен результат моделирования спектра ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в порошковом материале. Для церия выполняется обратная ситуация по сравнению с  $\text{Yb}^{3+}$ , когда  $g_z > g_x, g_y$ , при этом  $g_x$  и  $g_y$  существенно отличаются друг от друга, поэтому приведена только низкополевая часть симулированного спектра.

На вставке справа приведены спектры ЭПР ионов гадолиния  $\text{Gd}^{3+}$  в монокристалле  $\text{YAG: Ce, Gd}$ , зарегистрированных в нескольких ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла для иллюстрации совпадения линий ЭПР в кристалле и в керамике, в которой присутствуют все возможные ориентации. В кристалле граната имеется шесть магнитно-неэквивалентных положений  $\text{Gd}^{3+}$ , поэтому при произвольной ориентации кристалла в магнитном поле наблюдается суперпозиция шести спектров ЭПР.

Исследование порошковых материалов и керамик демонстрирует результат природного усреднения по всем возможным ориентациям.

В спектре ЭПР, приведенном на рисунке 4.5, присутствует сигнал в низких магнитных полях, который принадлежит, по-видимому, некрамерсовым ионам  $Tb^{3+}$ , описанным в главе 3.

На рисунке 4.6 представлен спектр ЭПР в керамике  $YAG:Ce,Cr$ , зарегистрированный в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц при двух температурах: 1,5 К и 5 К. Приведен результат моделирования спектра ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  в порошковом материале, повторяющий зависимость, представленную на рисунке 4.5. Также представлены моделированные спектры ЭПР в керамике для ионов хрома  $Cr^{3+}$  и гадолиния  $Gd^{3+}$ .

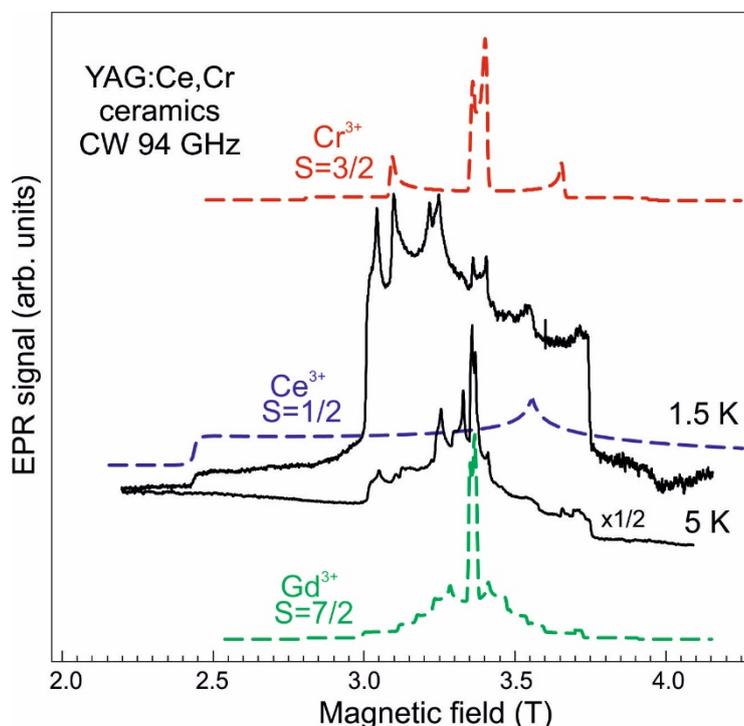


Рисунок 4.6. Спектр ЭПР в керамике  $YAG:Ce,Cr$ , зарегистрированный в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц при температурах 1,5 К и 5 К. Цветным пунктиром отмечен результат моделирования спектров ЭПР ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ .

При повышении температуры (5 К) спектр ЭПР ионов  $Cr^{3+}$  не виден из-за уменьшения времени спин-решеточной релаксации. Хром входит в  $YAG$  в

состоянии  $\text{Cr}^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^3$ ), занимает в основном октаэдрические позиции алюминия ( $a$ -позиция) и имеет квадруплетное основное состояние (спин  $S = 3/2$ ) с аксиальной симметрией. Спиновый гамильтониан для такого центра представляется в виде:

$$H = g_{\parallel}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad 4.2$$

Локальные оси  $x, y, z$  обозначают здесь кислородные октаэдры, где ось  $z$  выбирается вдоль локальных компонент тригонального кристаллического поля октаэдра (симметрия  $C_{3i}$ ). Значения параметров  $g_{\parallel} = 1,9776$ ,  $g_{\perp} = 1,9772$  и  $D = 7,856$  ГГц для  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ) были определены в работах [54-56].

На рисунке 4.6 цветным пунктиром также приведено моделирование порошкового спектра ЭПР для ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S = 7/2$ ,  $g = 1,991$ ), в котором использовались параметры для ромбической симметрии кристаллического поля  $D = 2,275$  ГГц,  $E = 0,240$  ГГц [48], остальные параметры спинового гамильтониана, вносящие незначительный вклад в усредненный спектр, не учитывались.

Хром в YAG характеризуется излучением в красном спектральном диапазоне, соответствующем переходу  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в YAG на длине волны 687 нм [105, 106]. При этом в YAG:Ce,Cr происходит эффективная передача энергии от возбужденных центров церия к хрому [107]. Таким образом, совместное легирование люминофоров на основе YAG:Ce хромом является перспективным способом увеличения количества красного излучения люминесцентных диодов на основе YAG:Ce. Хром  $\text{Cr}^{3+}$  является распространенной примесью и загрязнителем в кристаллах и порошках  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Его взаимодействие с собственными дефектами решетки и их влияние на электронную рекомбинацию и компенсацию носителей заряда в YAG широко изучены [108, 109].

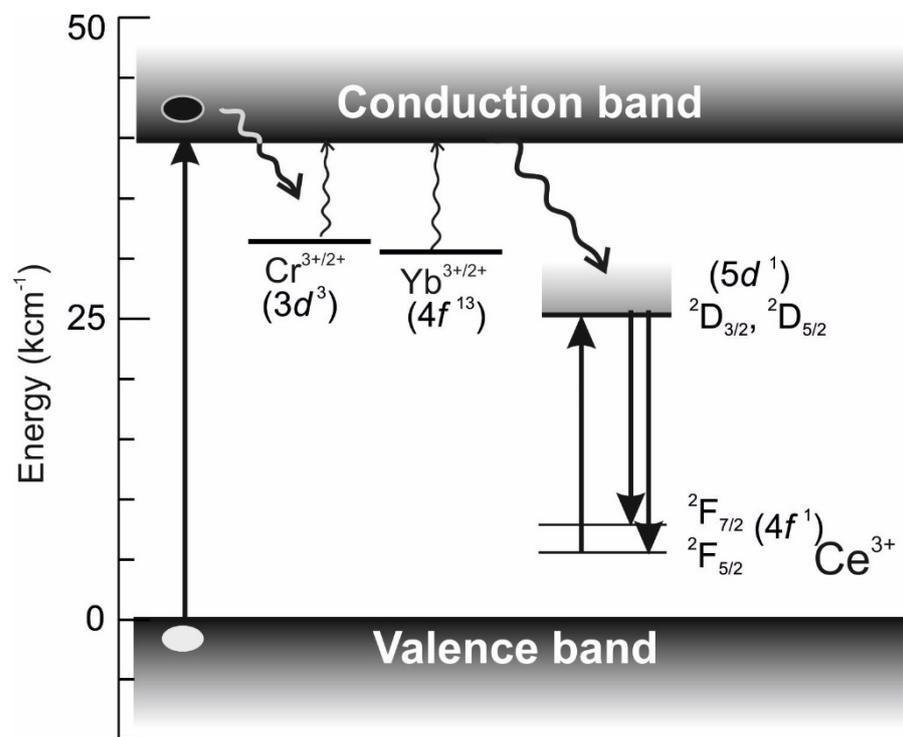


Рисунок 4.7 Диаграмма запрещенной зоны YAG: Ce, Yb. Показаны глубины залегания ловушек Cr<sup>3+/2+</sup> и Yb<sup>3+/2+</sup> относительно дна зоны проводимости.

На диаграмме запрещенной зоны (рисунок 4.7) YAG: Ce, Yb, показаны глубины залегания ловушек Cr<sup>3+/2+</sup> и Yb<sup>3+/2+</sup> относительно дна зоны проводимости. Эти данные получены в работе [77] на основе результатов по термостимулированной люминесценции и послесвечению в исследованных керамиках. Наличие неконтролируемых примесей хрома и иттербия в керамиках гранатов могут существенно изменить динамику излучательных процессов ионов Ce<sup>3+</sup>, поэтому контроль этих примесей важен для применений данных материалов.

На рисунке 4.8 показаны спектры ЭПР, зарегистрированные на частоте 94 ГГц в мультикомпонентной керамике Gd<sub>2.7</sub>Lu<sub>0.3</sub>Ga<sub>2.5</sub>Al<sub>2.5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (0,4%) при разных температурах. Для сравнения в верхней части рисунка красным цветом приведен спектр ЭПР в керамике с малой концентрацией гадолиния, в которой наблюдается сигнал ЭПР одиночных ионов Gd<sup>3+</sup>, представленный выше на рисунке 4.5; g-фактору  $g = 2,00$  соответствует магнитное поле  $\approx 3,3$  Тл.

Цветным пунктиром показан спектр ЭПР, зарегистрированный по электронному спиновому эху при 1,5 К.

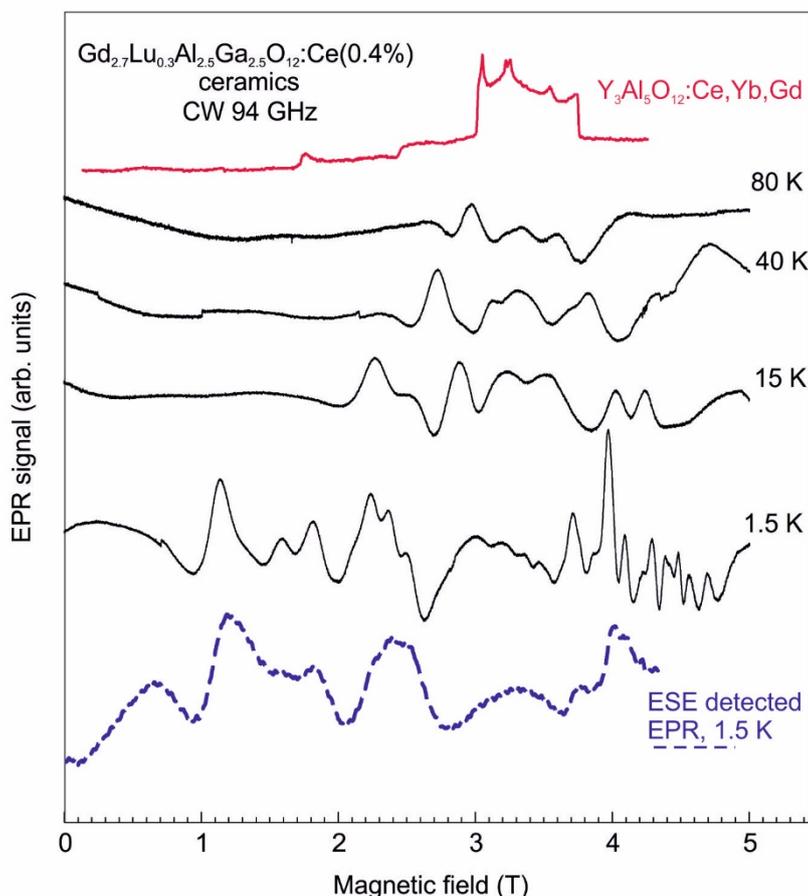


Рисунок 4.8. Спектры ЭПР, зарегистрированные на частоте 94 ГГц в керамике  $\text{Gd}_{2.7}\text{Lu}_{0.3}\text{Ga}_{2.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (0,4%) при разных температурах. Красным цветом для сравнения приведен спектр ЭПР в керамике с малой концентрацией гадолиния. Пунктиром показан спектр ЭПР, зарегистрированный по электронному спиновому эху при 1,5 К.

При таком высоком содержании Gd ожидается образование комплексов Gd, включающих несколько ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , связанных спин-спиновым взаимодействием, начиная с парных центров  $\text{Gd}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$  и заканчивая образованием четверок взаимодействующих ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Например, для парных центров Gd – Gd ЭПР-переходы можно описать спиновым гамильтонианом:  $H = H_{\text{Gd1}} + H_{\text{Gd2}} + S_1JS_2$ , где  $H_{\text{Gd1}}$  и  $H_{\text{Gd2}}$  – спиновые гамильтонианы обоих ионов  $\text{Gd}^{3+}$  пары, а  $J$  – тензор спин-спинового

взаимодействия, включающий вклад как диполь-дипольного, так и обменного взаимодействий.

Вычисления данных переходов являются трудоемкими даже для магнитно-эквивалентных ионов гадолиния, для которых и  $g$ -тензоры, и параметры расщепления уровней в нулевом поле имеют те же главные оси, что и тензор спин-спинового взаимодействия. Для пар, которые образуются магнитно-неэквивалентными ионами, ожидаются малые недиагональные члены в спиновом гамильтониане, что еще больше усложняет вычисления. Ранее [79] с использованием метода ОДМР значение спин-спинового взаимодействия для пар  $Gd^{3+} - Gd^{3+}$  было приблизительно оценено как  $1 \text{ см}^{-1}$ , что близко к параметрам спин-спинового взаимодействия пар  $Ce - Ce$  в  $YAlO_3:Ce$ .

Линии ЭПР с тонкой структурой сильно анизотропны, поэтому в керамиках усреднение по всем возможным ориентациям и всем магнитно-неэквивалентным одиночным  $Gd^{3+}$ -центрам и их кластерам приводит к сглаживанию анизотропных линий ЭПР и увеличению интенсивности линий со слабой угловой зависимостью. На рисунке 4.9 представлены спектры ЭПР керамик с различной концентрацией гадолиния из работы [79]. Видно, что уширение линий ЭПР увеличивается с увеличением концентрации гадолиния.

В керамике  $Gd_{2.7}Lu_{0.3}Ga_{2.5}Al_{2.5}O_{12}:Ce$  (0,4%) наблюдается очень широкая линия ЭПР, а расщепление кристаллического поля (тонкая структура) проявляется в широких крыльях линии. Форма линии ЭПР в гадолиниевых гранатах при увеличении температуры объясняется с помощью модели Кубо-Тоябе с шириной линии, ожидаемой для диполь-дипольных взаимодействий [110]. Было показано [111], что при низкой температуре линия уширяется с увеличением намагниченности, а ширина линии обусловлена широким распределением локальных статических полей.

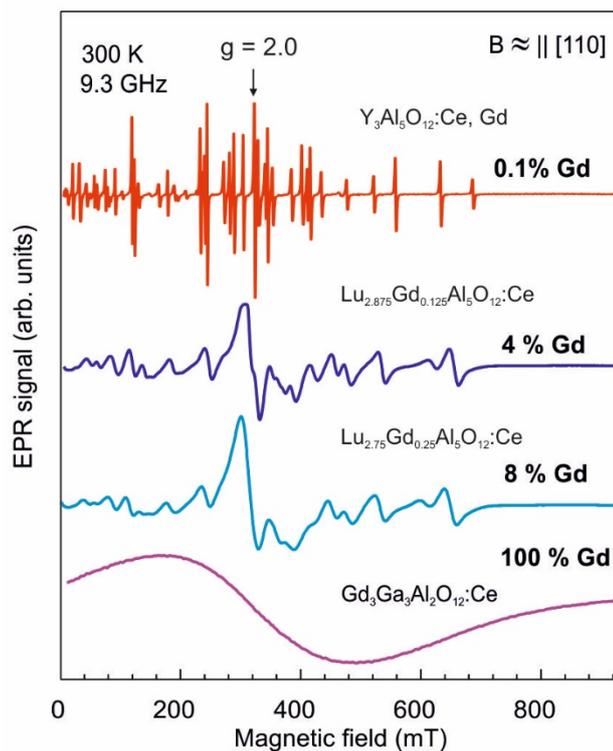


Рисунок 4.9 Спектры ЭПР керамик с различной концентрацией гадолиния из [79].

Интенсивность сигналов растет при понижении температуры вплоть до 1,5 К, что свидетельствует о ферромагнитной природе обменного взаимодействия [112]. Обменные кластеры могут содержать как пары одинаковых парамагнитных центров (ионов гадолиния), так и более сложные комбинации этих ионов. Обменные кластеры, содержащие три иона гадолиния, являются простейшими после димеров многоцентровыми обменными структурами, среди которых особое место занимают кластеры, в которых магнитные ионы образуют равносторонний треугольник. Так как в гранатах существует только один тип ионов  $O^{2-}$ , тетраэдрически связанный с двумя ионами  $Al^{3+}$  и двумя ионами  $Y^{3+}$ , косвенный обмен между ионами гадолиния  $Gd^{3+}$ , занимающими позиции иттрия, может осуществляться через соседние ионы кислорода.

Важным результатом является наблюдение электронного спинового эха в таких системах, поскольку это дает возможность исследовать

релаксационные процессы в магнитно-разбавленных материалах. Следует отметить, что интенсивность сигналов ЭПР, зарегистрированных по ЭСЭ, на несколько порядков превышает интенсивность сигналов, зарегистрированных в непрерывном режиме.

На рисунке 4.10 приведены графики для концентраций изолированных ионов  $Gd^{3+}$  ( $n = 0$ ), пар ( $n = 1$ ), троек ( $n = 2$ ) и четверок ( $n = 3$ ) в зависимости от содержания гадолиния ( $x$ ) в кристалле.  $P_{4n}$  – концентрация ионов  $Gd^{3+}$  ( $Lu^{3+}$ ), имеющих  $n$  соседних ионов  $Gd^{3+}$  ( $Lu^{3+}$ ) в ближайшей координационной сфере додекаэдрической позиции ( $c$ -позиции),  $x$  концентрация ионов  $Gd^{3+}$  ( $Lu^{3+}$ ). Для  $Gd^{3+}$   $x = 0,9$ , для  $Lu^{3+}$   $x = 0,1$ . Ионы церия  $Ce^{3+}$  не рассматриваются ввиду их малой концентрации ( $x < 0,005$ ). При расчетах использовалась стандартная формула для расчета вероятностей образования одиночных и сложных центров [113]:

$$P_{4n} = \frac{4!}{n!(4-n)!} x^n (1-x)^{4-n} \quad 4.3$$

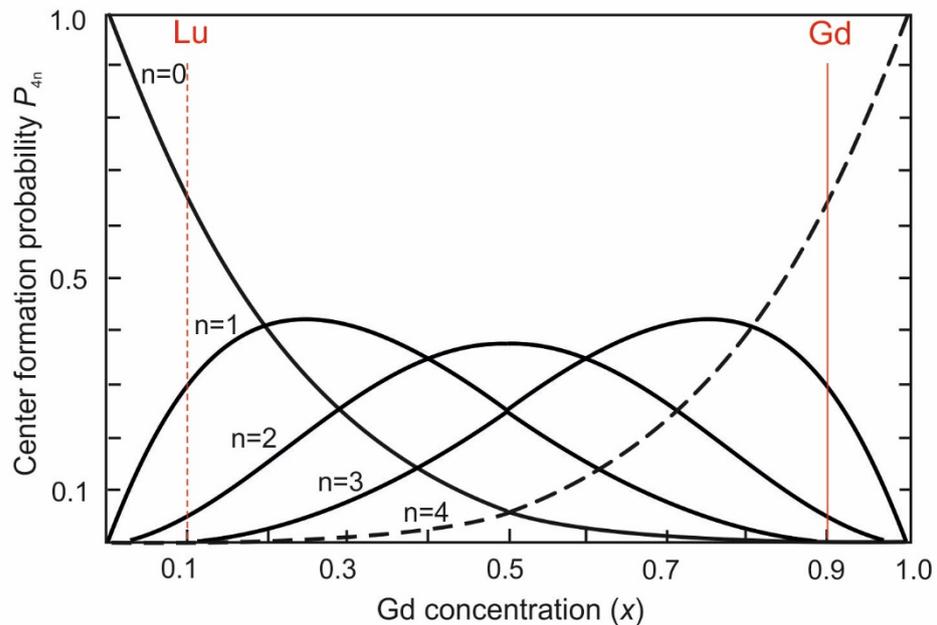


Рисунок 4.10. Графики для концентраций изолированных ионов  $Gd^{3+}$  ( $n = 0$ ), пар ( $n = 1$ ), троек ( $n = 2$ ) и четверок ( $n = 3$ ) в зависимости от содержания гадолиния ( $x$ ) в кристалле.

Видно, что для приведенной концентрации гадолиния наиболее вероятно образование троек и четверок ионов гадолиния, причем для четверок, ввиду целого спина  $S = 4 \cdot 7/2 = 14$ , на основании вида температурных зависимостей интенсивности спектров ЭПР, реализуется ферромагнитное упорядочение спинов ионов  $Gd^{3+}$ .

Таким образом, были обнаружены и идентифицированы спектры ЭПР примесных ионов церия  $Ce^{3+}$ , иттербия  $Yb^{3+}$ , хрома  $Cr^{3+}$  и гадолиния  $Gd^{3+}$  в керамиках иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  на частоте 94 ГГц. Проведено моделирование анизотропных спектров ЭПР в порошковых материалах путем усреднения этих спектров по различным ориентациям. Показано преимущество измерения спектров ЭПР в высокочастотном диапазоне по сравнению со стандартной техникой ЭПР, позволяющее разделить спектры ЭПР, характеризующиеся разными анизотропными  $g$ -факторами, а также выделить сигналы ЭПР, обусловленные расщеплением тонкой структуры для центров с высоко-спиновыми состояниями. В керамиках с высоким содержанием магнитных ионов  $Gd^{3+}$  наблюдались спектры ЭПР многоионных комплексов гадолиния, при этом сделано предположение, что при низких температурах видны спектры ЭПР комплексов с максимальным количеством обменно-связанных ионов гадолиния (четыре иона), и по мере повышения температуры последовательно становятся видны сигналы от трех- и двух-частичных комплексов и изолированных ионов гадолиния. Исследования температурных зависимостей спектров ЭПР свидетельствуют о ферромагнитном упорядочении обменно-связанных комплексов гадолиния.

## Глава 5. Применение высокочастотной ЭПР спектроскопии для идентификации и разделения позиций основных электрически активных примесей в карбиде кремния

Основными электрически активными примесями в карбиде кремния являются азот, который создает доноры с мелкими уровнями в запрещенной зоне (мелкие доноры), бор, создающий мелкие акцепторы, и ванадий, создающий уровни в середине запрещенной зоны и являющийся основной примесью для получения полуизолирующих подложек карбида кремния. Все эти примеси используются в приборных структурах, и ЭПР является неразрушающим методом диагностики и контроля этих примесей. В отличие от других методов диагностики, например, вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), в ЭПР контролируется не вся примесь, а именно только та ее часть, которая и создает электрически активные свойства, то есть, *n*- и *p*- тип проводимости.

### 5.1 Мелкие доноры азота в кристаллах SiC

В кристаллах карбида кремния основных политипов мелкие доноры азота обеспечивают создание проводимости *n*-типа, при этом один неспаренный электрон, не участвующий в молекулярных связях, имеет электронный спин  $S = 1/2$ .

На рисунке 5.1 представлены спектры ЭПР мелких доноров азота N в кристалле 6H-SiC, зарегистрированные в непрерывном режиме. Измерения были проведены в трех диапазонах (X, W и D) на частотах 9,4, 94, 130 ГГц для двух ориентаций магнитного поля в кристалле  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ . Спектры ЭПР доноров азота описываются спиновым гамильтонианом (5.1) со спином  $S = 1/2$  и аксиальной симметрией:

$$H = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y), \quad (5.1)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора, первые два слагаемых описывают зеемановское взаимодействие, последние два – сверхтонкое взаимодействие. СТС в спектрах ЭПР обусловлена взаимодействием с ядром азота  $^{14}\text{N}$  с ядерным спином  $I = 1$ , природное содержание этого изотопа – 99,63 %.

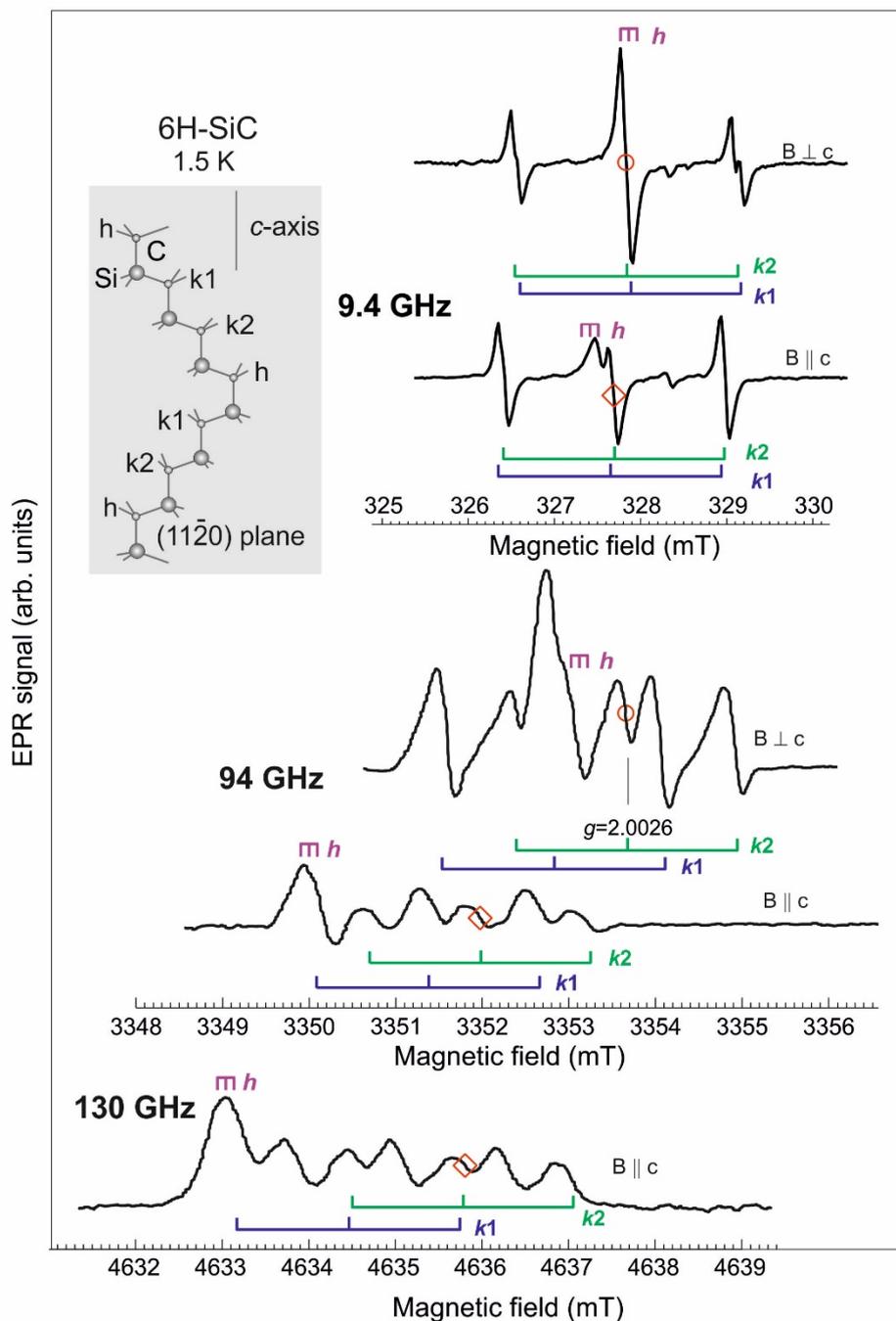


Рисунок 5.1. Спектры ЭПР мелких доноров азота N в кристалле 6H-SiC, зарегистрированные в непрерывном режиме в трех диапазонах (X, W и D) для двух крайних ориентаций магнитного поля в кристалле  $B \parallel c$  и  $B \perp c$  и трех неэквивалентных позиций азота в кристалле – гексагональной ( $h$ ) и квазикубических ( $k1, k2$ ).

На вставке рисунка 5.1 схематически представлена кристаллическая структура 6H-SiC. Обозначены три неэквивалентные позиции азота в кристалле – гексагональная (*h*) и квазикубические (*k1*, *k2*).

В таблице 5.1 приведены экспериментально определенные характеристики мелких доноров N в кристалле 6H-SiC, занимающих различные кристаллографические позиции атомов кремния [74, 114-116]: энергия ионизации  $E_N$  в запрещенной зоне, *g*-факторы при магнитном поле параллельно оси *c* кристалла  $g_{||}$  и перпендикулярно этой оси  $g_{\perp}$ , изотропные (*a*) и анизотропные (*b*) константы сверхтонкого взаимодействия, которые вычисляются согласно выражениям:  $A_{||} = a + 2b$ ;  $A_{\perp} = a - b$ .

Таблица 5.1. Экспериментально определенные характеристики мелких доноров N в кристалле 6H-SiC из работ [74, 114-116], занимающих различные кристаллографические позиции атомов кремния.

	$E_N$ , мэВ	$g_{  }$	$g_{\perp}$	<i>a</i> , МГц	<i>b</i> , МГц
<i>h</i> -позиция	81	2,0048	2,0028	2,52	0,12
<i>k1</i> -позиция	137,6	2,0040	2,0026	33,221	0,004
<i>k2</i> -позиция	142,4	2,0037	2,0030	33,564	0,009

Рисунок 5.1 наглядно демонстрирует не только анизотропию *g*-факторов, но и увеличивающееся разрешение линий в спектрах ЭПР с увеличением частоты регистрации.

На рисунке 5.2 приведены ориентационные зависимости сигналов ЭПР мелких доноров азота в кристалле 6H-SiC, рассчитанные с помощью спинового гамильтониана (1) с использованием приведенных выше параметров для W- (рисунок 5.2 (а)) и D- (рисунок 5.2 (б)) диапазонов. Масштаб магнитных полей выбран одинаковым, показаны *g*-факторы для гексагонального положения азота в ориентациях магнитного поля относительно оси *c* кристалла,  $B \parallel c$  ( $\theta = 0^\circ$ ) и  $B \perp c$  ( $\theta = 90^\circ$ ).

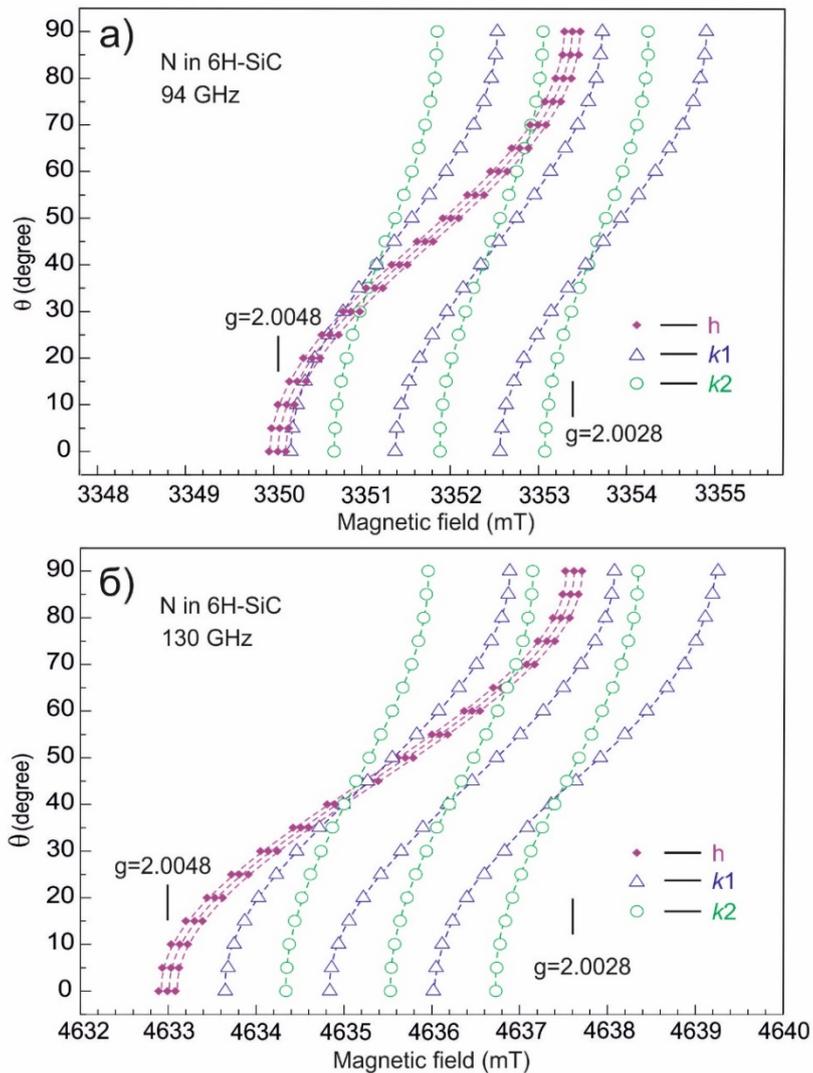


Рисунок 5.2. Рассчитанные ориентационные зависимости сигналов ЭПР мелких доноров азота в кристалле 6H-SiC для: а) W- и б) D-диапазонов. Масштаб магнитных полей выбран одинаковым, показаны  $g$ -факторы для гексагонального положения азота в ориентациях магнитного поля относительно оси  $c$  кристалла,  $B \parallel c$  ( $\theta = 0^\circ$ ) и  $B \perp c$  ( $\theta = 90^\circ$ ).

Видно, что с увеличением частоты разрешение сигналов ЭПР в магнитном поле существенно увеличивается, что дает возможность регистрировать даже малые изменения  $g$ -факторов, при этом величины сверхтонких взаимодействий не зависят от выбранного диапазона, что следует из приведенного спинового гамильтониана (5.1).

В образцах *n*-типа были проведены измерения общей концентрации примесей методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Результирующая концентрация некомпенсированных мелких доноров азота N согласно ВИМС составляла  $(1 \pm 0,03) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для определения концентрации некомпенсированных доноров азота необходимо из общей концентрации азота вычесть концентрацию акцепторов бора и алюминия, которые обычно входят в кристалл как неконтролируемые примеси. В ВИМС измеряется полная концентрация примеси азота или бора в образце независимо от их зарядового состояния. Более того, включения этих примесей в других фазах, например, в связанном химическом состоянии, также не могут быть выделены этим методом. Метод ЭПР позволяет однозначно идентифицировать доноры и акцепторы и устанавливать их электронную структуру в кристалле, а также разделять различные кристаллографические позиции этой примеси.

ЭПР может дать также количественную информацию о концентрации мелких доноров азота, для этого необходимо проводить сравнение интенсивностей сигналов ЭПР с реперным сигналом. Важно также отметить, что в самом виде сверхтонкой структуры в спектре ЭПР заложена информация о концентрации доноров азота, так как отношение интенсивностей сверхтонких компонент от ядер азота зависит от обменных взаимодействий между близко расположенными донорами азота. В спектре ЭПР, представленном на рисунке 5.1, интенсивности сверхтонких компонент от ядер азота примерно одинаковы, что подтверждает нашу оценку концентрации мелких доноров азота в пределах  $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [117].

Измерения относительных интенсивностей сигналов азота, принадлежащих ионам, находящимся в различных позициях, и исследование температурных зависимостей этих сигналов дают информацию о населенностях разных уровней доноров в кристалле, например, глубина уровней мелких доноров N, находящихся в гексагональной позиции (*h*),

существенно меньше глубины уровней, находящихся в квазикубических позициях ( $k_1, k_2$ ).

## 5.2 Мелкие акцепторы бора в кристаллах SiC

Мелкие акцепторы бора используются в кристаллах карбида кремния основных политипов для создания проводимости  $p$ -типа. Бор создает в запрещенной зоне SiC мелкие и глубокие уровни [118]. Центры бора с мелкими акцепторными уровнями (мелкий бор) с энергией активации 0,30 – 0,39 эВ обычно наблюдаются эффектом Холла [119]. На рисунке 5.3 приведены схема акцепторных уровней, наблюдающихся в запрещенной зоне 6H-SiC, и модель мелкого В для гексагональной и квазикубической позиций в SiC. Атом В сдвинут из центральной позиции вдоль локальной оси  $z$ . Двойная стрелка показывает сдвиг атома С, несущего основную спиновую плотность [71].

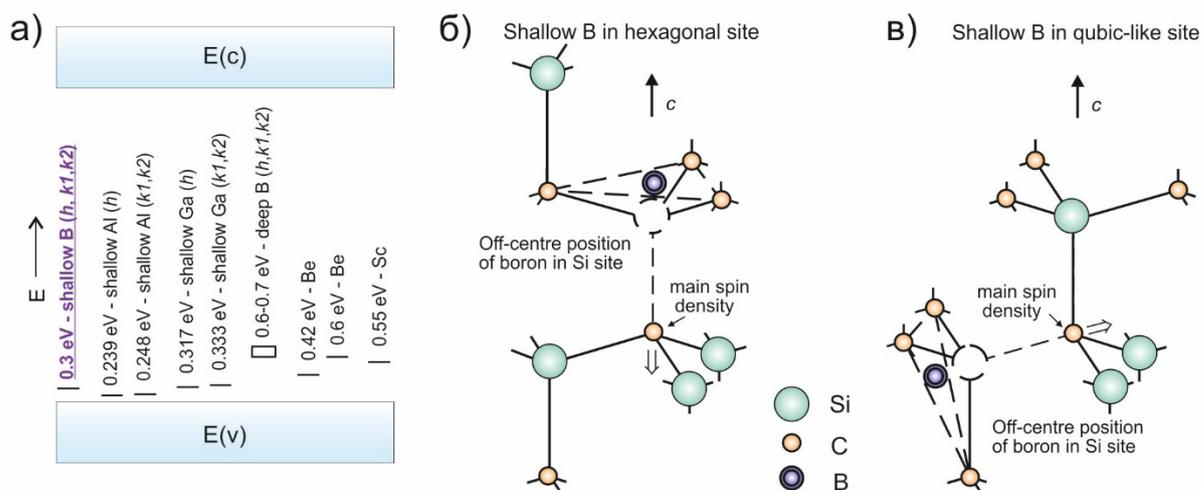


Рисунок 5.3. а) Схема акцепторных уровней, наблюдающихся в запрещенной зоне 6H-SiC [71]. Модель мелкого бора б) для гексагональной и в) квазикубической позиций в SiC. Атом В сдвинут из центральной позиции вдоль локальной оси  $z$ . Двойная стрелка показывает сдвиг атома С, несущего основную спиновую плотность.

Спектры ЭПР акцепторов с мелкими уровнями (мелкие акцепторы) в кубических полупроводниках (например, в кремнии) обычно наблюдаются

при приложении аксиального давления для снятия четырехкратного вырождения основного состояния акцептора, которое очень чувствительно к случайным напряжениям в кристалле. В некубических политипах карбида кремния (например, 6H-SiC) это вырождение уже снято кристаллическим полем, и спектры ЭПР акцепторов могут наблюдаться без приложения аксиального давления.

Бор имеет два стабильных изотопа:  $^{10}\text{B}$  ( $I = 3$ , естественная распространенность 19,8%) и  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ , 80,2%). Отношение ядерных  $g$ -факторов  $g_I(^{11}\text{B})/g_I(^{10}\text{B}) = 3$ , где  $g_I(^{11}\text{B})$  и  $g_I(^{10}\text{B})$  – ядерные  $g$ -факторы изотопов  $^{11}\text{B}$  и  $^{10}\text{B}$ .

Спектры ЭПР мелких акцепторов  $^{11}\text{B}$  состоят из трех наборов по четыре линии, которые принадлежат трем кристаллографически неэквивалентным позициям в решетке 6H-SiC: гексагональной ( $h$ ) и двум квазикубическим ( $k1$ ,  $k2$ ), и могут быть описаны обычным спиновым гамильтонианом:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I}, \quad (5.2)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора, первое слагаемое описывает зеемановское взаимодействие, второе слагаемое – сверхтонкое взаимодействие.

Для мелкого бора в  $h$ -позиции главная ось  $g$ -тензора параллельна оси  $c$  кристалла, поэтому этот центр обозначается как «аксиальный» бор. Для мелкого бора в  $k1$  (или  $k2$ ) позиции главная ось  $z$   $g$ -тензора лежит в плоскости симметрии  $\{11\bar{2}0\}$  кристалла, и эта ось параллельна одному из неаксиальных направлений связи Si–C (таких направлений шесть, так как в структуре вюрцита есть два типа тетраэдров). Соответствующие дефекты обозначаются как «неаксиальный» бор. Таким образом,  $h$ -позиция соответствует парамагнитному центру с симметрией  $C_{3v}$ , квазикубические позиции ( $k1$  или  $k2$ ) соответствуют центрам с симметрией  $C_s$ .

В ЭПР экспериментах образцов 6H-SiC, обогащенных изотопом  $^{13}\text{C}$  [120], было обнаружено большое анизотропное суперсверхтонкое взаимодействие с одним ядром  $^{13}\text{C}$ . Показано, что В занимает узел Si, а

основная спиновая плотность локализована на оборванной связи соседнего атома С вдоль связи С–В. Наблюдаемое суперсверхтонкое взаимодействие с  $^{29}\text{Si}$  было приписано трем атомам кремния, соседствующим с С, несущим основную спиновую плотность.

На рисунке 5.4 приведены экспериментальные и расчетные ориентационные зависимости линий ЭПР мелкого акцептора бора в кристалле 6H-SiC без учета СТ взаимодействия.

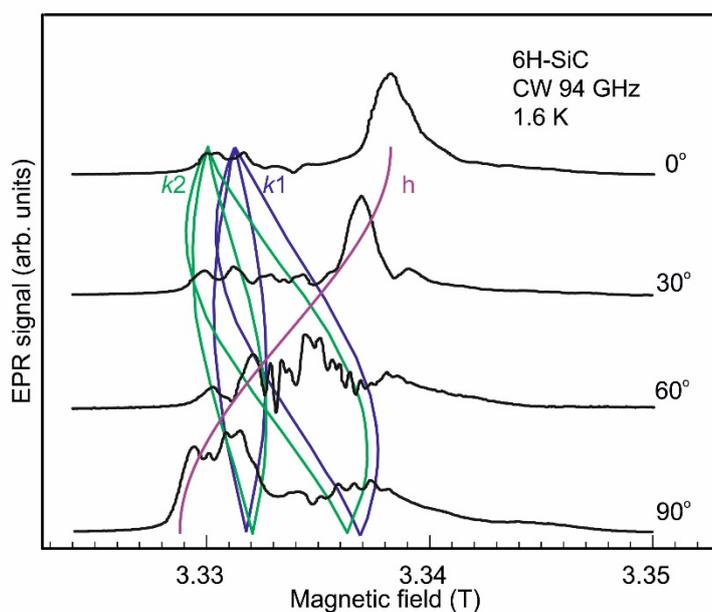


Рисунок 5.4 Экспериментальные и рассчитанные ориентационные зависимости линий ЭПР кристалла 6H-SiC на частоте 94 ГГц при температуре 1,6 К.

Спектры ЭПР были зарегистрированы в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц при температуре 1,6 К для четырех ориентаций магнитного поля относительно гексагональной оси  $c$ . Также представлены расчетные ориентационные зависимости для гексагонального ( $h$ ) и двух квазикубических ( $k_1$ ,  $k_2$ ) центров без учета сверхтонкой структуры. Параметры, использованные при расчете, приведены в [121].

Значения  $g$ -тензоров вдоль главных осей были измерены в различных политипах SiC [120, 121]:  $g_z$  ( $g_{\parallel}$ ) = 2,0020 ( $\pm 0,0002$ ) и  $g_x$ ,  $g_y$  ( $g_{\perp}$ ) = 2,006 ( $\pm 0,0005$ ), где локальная ось  $z$  соответствует одному из направлений Si–C (для

позиции  $h$  – это ось  $c$  кристалла, для  $k1$  или  $k2$  – одно из шести неэквивалентных направлений Si–C, не совпадающих с осью  $c$ ). Оси  $x$  и  $y$  лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $z$ , при этом ось  $x$  лежит в одной из плоскостей  $\{11\bar{2}0\}$  в 6H-SiC.

Важно отметить, что спектры ЭПР мелких акцепторов бора, зарегистрированные в стандартном диапазоне ЭПР, перекрываются, и нет возможности их однозначного разделения, так как сдвиги линий из-за различия в  $g$ -факторах находятся в пределах ширины линий.

### 5.3 Глубокая компенсирующая примесь ванадия в гетероструктурах карбида кремния

Были исследованы структуры, состоящие из подложки полуизолирующего кристалла 6H-SiC с примесью ванадия и наращенного на подложку слоя карбида кремния 6H-SiC. Было установлено [122], что ванадий замещает кремний в решетке SiC в одном из трех зарядовых состояний:  $V^{3+}(3d^2)$ ,  $V^{4+}(3d^1)$  и  $V^{5+}(3d^0)$ . Поскольку нейтральное состояние представляет собой  $V^{4+}$ , ванадий является амфотерным в SiC, выступая в качестве донора  $V^{4+/5+}$  или акцептора  $V^{3+/4+}$ , в зависимости от положения уровня Ферми.

На рисунке 5.5 показаны спектры ЭПР некрамеровских ионов  $V^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^2$ ), замещающих кремний в кристалле 6H-SiC. Их основное состояние  $^3A_2$  – спиновый триплет  $S = 1$ . Спектры измерены на частоте 94 ГГц при температуре 1,5 К для четырех ориентаций магнитного поля относительно гексагональной оси  $c$ . Видны три набора спектров с характерной сверхтонкой структурой, которая вызвана сверхтонким взаимодействием с ядерным спином  $I = 7/2$  доминирующего (99,75%) изотопа  $^{51}V$ .

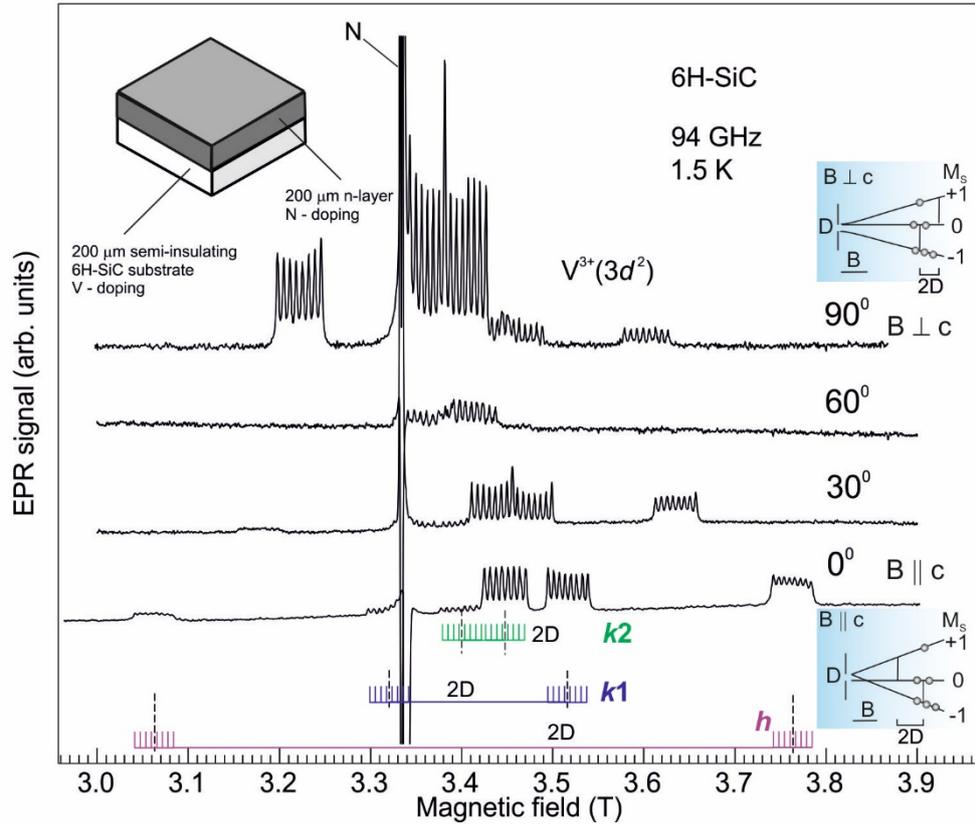


Рисунок 5.5. Спектры ЭПР ионов  $V^{3+}$  в кристалле 6H-SiC, измеренные на частоте 94 ГГц при температуре 1,5 К для четырех ориентаций магнитного поля. На вставках показаны энергетические уровни для двух крайних ориентаций магнитного поля  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ , кружками показано больцмановское распределение населенностей триплетных уровней в приближении сильных магнитных полей и низких температур; обозначены три различные позиции ванадия в кристалле – гексагональная ( $h$ ) и две квазикубические ( $k1, k2$ ).

Спектры ЭПР ионов ванадия описываются стандартным спиновым гамильтонианом с аксиальной симметрией и спином  $S = 1$ :

$$H = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y). \quad (5.3)$$

$S_z, S_x$  и  $S_y$  являются проекциями оператора спина  $S$  на оси симметрии центра (в случае центров ванадия ось  $z$  совпадает с осью  $c$  кристалла 6H-SiC, симметрия

центров  $C_{3v}$ ),  $D$  – параметр тонкой структуры в аксиальном кристаллическом поле, характеризующий аксиальный градиент электрического поля, действующего на ион  $V^{3+}$ . В нулевом магнитном поле ( $B = 0$ ) основное состояние для  $S = 1$  расщеплено на два вырожденных подуровня  $M_S = \pm 1$  и подуровень  $M_S = 0$ . Расстояние между этими спиновыми подуровнями равно расщеплению тонкой структуры в нулевом магнитном поле  $\Delta$ , для спина  $S = 1$  имеет вид:  $\Delta = D$ . Величина этого расщепления различна для разных центров и зависит от политипа и положения спинового центра в решетке кристалла. Последнее слагаемое описывает анизотропное сверхтонкое взаимодействие электронного спинового магнитного момента с магнитным моментом ядра ванадия  $^{51}V$ . Видны две группы из  $2I + 1 = 8$  линий для каждой позиции ванадия в кристалле 6H-SiC.

На вставках (рисунок 5.5) приведены энергетические уровни для двух ориентаций магнитного поля:  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ , кружками условно показано больцмановское распределение населенностей триплетных уровней в приближении сильных магнитных полей и низких температур; обозначены три различные позиции ванадия в кристалле – гексагональная ( $h$ ) и две квазикубические ( $k1, k2$ ).

Измерения в высокочастотном диапазоне позволяют с большей точностью определить параметры спинового гамильтониана, при этом эффекты высших порядков минимизируются. Также видно, что знак параметра тонкой структуры  $D$  для всех позиций ванадия  $V^{3+}$  положителен, в более ранних работах была измерена только абсолютная величина  $|D|$  [123].

В таблице 5.2 приведены экспериментально определенные характеристики ионов  $V^{3+}$  в кристалле 6H-SiC (при температуре 1,5 К), занимающих различные кремниевые позиции:  $g$ -факторы при магнитном поле параллельно оси  $c$  кристалла  $g_{\parallel}$  и перпендикулярно этой оси  $g_{\perp}$ , величины  $D$ , константы сверхтонкого взаимодействия при магнитном поле параллельно оси  $c$  кристалла  $A_{\parallel}$  и перпендикулярно этой оси  $A_{\perp}$ .

Эти величины, в общем, согласуются с данными, полученными в работе [122] при исследованиях в низкочастотном X-диапазоне и температуре 77 К. Обнаружена значительная анизотропия константы сверхтонкого взаимодействия для  $h$ -позиции, при этом для квазикубических позиций  $k1$  и  $k2$  анизотропия существенно меньше. Для компенсирующей примеси ванадия, как и для доноров азота, сверхтонкие взаимодействия в  $h$ -позиции сильно отличаются по сравнению с квазикубическими позициями.

Таблица 5.2. Экспериментально определенные характеристики ионов  $V^{3+}$  в кристалле 6H-SiC (при температуре 1,5 К), занимающих различные кремниевые позиции.

	$D$ , мТл	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ , мТл	$A_{\perp}$ , мТл
$h$ -позиция	+ 381	1,9682	1,9683	5,85	6,85
$k1$ -позиция	+ 107,5	1,9648	1,9679	6,23	6,37
$k2$ -позиция	+ 26,7	1,9616	1,9653	6,48	6,4

На рисунке 5.6 (а) представлены спектры ЭПР ионов  $V^{3+}$ , зарегистрированные на частоте 94 ГГц при трех температурах 2, 5 и 10 К и при ориентации магнитного поля относительно гексагональной оси  $B \parallel c$ . СТС линий для высокопольных переходов показана для каждой кристаллической позиции ванадия.

Видно, что с повышением температуры интенсивности высокопольного и низкопольного переходов для каждого из трех центров  $V^{3+}$  выравниваются вследствие изменения фактора Больцмана. На рисунке 5.6 (б) показаны спектры ЭПР ионов  $V^{3+}$ , зарегистрированные на частоте 94 ГГц по ЭСЭ в двух крайних ориентациях  $B \parallel c$  ( $\theta = 0^{\circ}$ ) и  $B \perp c$  ( $\theta = 90^{\circ}$ ) при температуре 2 К. В центре виден интенсивный сигнал, обусловленный нескомпенсированными донорами азота в слое  $n$ -типа с концентрацией  $N_d - N_a \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [117]. На вставке приведен спектр мелких доноров азота в измененном масштабе,

зарегистрированный по ЭСЭ. При записи использовалась последовательность импульсов  $\pi/2 = 202$  нс,  $\tau = 300$  нс,  $\pi = 404$  нс.

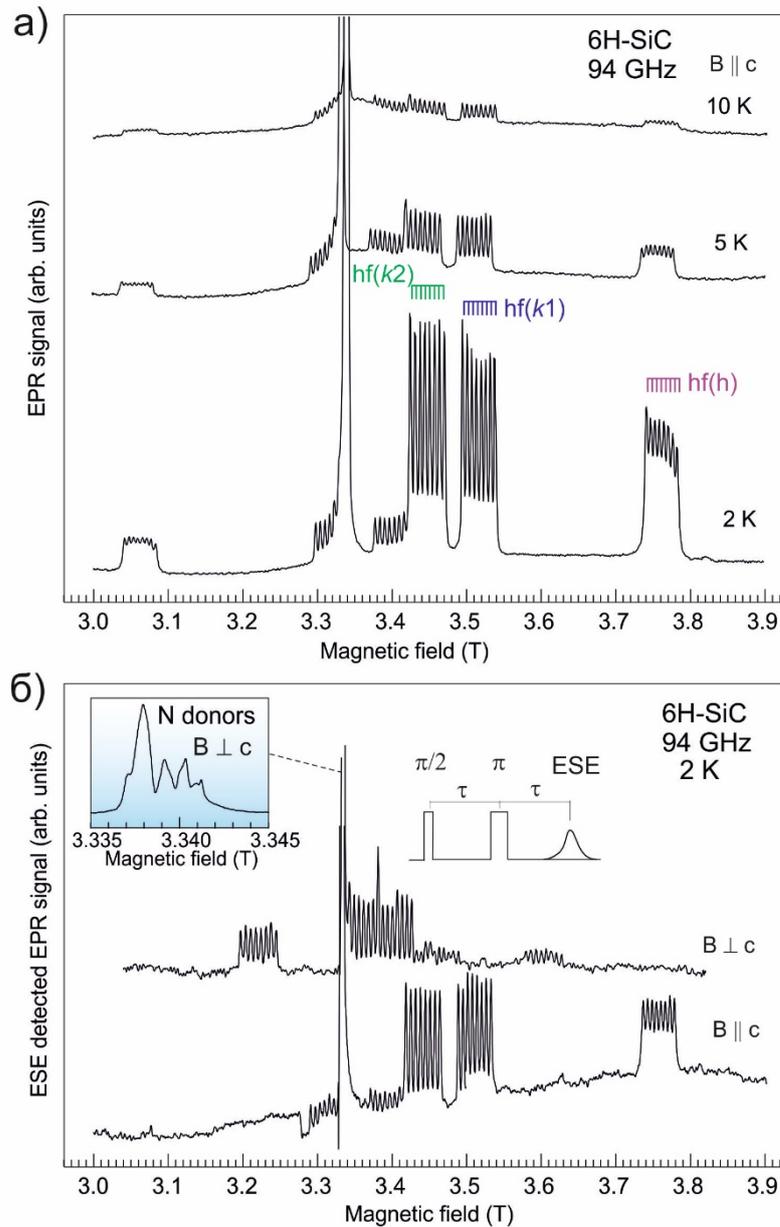


Рисунок 5.6. (а) Спектры ЭПР ионов  $V^{3+}$ , зарегистрированные на частоте 94 ГГц при температурах 2, 5 и 10 К и при ориентации магнитного поля относительно гексагональной оси  $B \parallel c$ . (б) Спектры ЭПР ионов  $V^{3+}$ , зарегистрированные на частоте 94 ГГц по ЭСЭ в двух крайних ориентациях  $B \parallel c$  ( $\theta = 0^\circ$ ) и  $B \perp c$  ( $\theta = 90^\circ$ ) при температуре 2 К. На вставке приведен спектр мелких доноров азота, зарегистрированный по ЭСЭ.

Также исследовалась структура после удаления подложки полуизолирующего кристалла 6H-SiC с примесью ванадия. Спектры ЭПР ионов ванадия исчезают и остаются только сигналы ЭПР некомпенсированных доноров азота.

Таким образом, методом ЭПР были исследованы основные электрически активные примеси в карбиде кремния. Наглядно продемонстрировано, что высокочастотный ЭПР в непрерывном и импульсном режимах в W- (94 ГГц) и D- (130 ГГц) диапазонах позволяет идентифицировать и разделять позиции мелких доноров азота, мелких акцепторов бора и глубокой компенсирующей примеси ванадия. Видно, что с увеличением частоты разрешение сигналов ЭПР в магнитном поле существенно увеличивается, что дает возможность регистрировать даже малые изменения  $g$ -факторов. Были уточнены параметры спиновых гамильтонианов основных электрически активных примесей. Для некрамерсовых ионов ванадия, которые являются компенсирующей примесью, для каждой кристаллографической позиции были определены знаки параметра  $D$  (расщепление энергетических уровней в нулевом магнитном поле).

## Заключение

1. В кристаллах иттрий-алюминиевого граната обнаружены и идентифицированы по сверхтонкой структуре некрамеровы ионы  $Tb^{3+}$ , которые входят в кристалл в виде семейства центров, различающихся расщеплением уровней в нулевом магнитном поле. Существование нескольких типов центров тербия обусловлено как наличием ионов  $Tb^{3+}$  в регулярной иттриевой позиции в кристалле, так и образованием структур в виде ионов  $Tb^{3+}$ , в ближайшем окружении которых находятся нейтральные дефекты перестановки. В связи с гигантским расщеплением уровней в нулевом магнитном поле спектры ЭПР не могли быть зарегистрированы на спектрометрах с рабочей частотой ниже 94 ГГц.
2. В кристаллах YAG, легированных ионами  $Ce^{3+}$ , которые являются идеальными излучателями, по интенсивности люминесценции  $Ce^{3+}$ , возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом, был зарегистрирован ОДМР центров  $Tb^{3+}$  с разрешенной сверхтонкой структурой. Этот эффект однозначно указывает на передачу энергии и спина от центров  $Tb^{3+}$  к излучателям  $Ce^{3+}$ .
3. Обнаружено влияние микроволнового поглощения в области разрешенных и запрещенных переходов ионов  $Mn^{2+}$  на интенсивность фотолюминесценции в кристалле YAG, легированном марганцем. Регистрация сигналов ОДМР запрещенных переходов показала, что эти сигналы принадлежат изолированным ионам  $Mn^{2+}$ . Метод ОДМР позволил непосредственно связать полосу фотолюминесценции с максимумом интенсивности при 580 нм с ионами марганца, которые занимают додекаэдрические позиции в решетке YAG.
4. Обнаружены и идентифицированы спектры ЭПР переходных и редкоземельных примесных ионов в сцинтилляционных керамиках иттрий-алюминиевого граната на частоте 94 ГГц. Проведено моделирование анизотропных спектров ЭПР в порошковых материалах путем усреднения этих спектров ЭПР по различным ориентациям.

5. Продемонстрированы возможности применения высокочастотного ЭПР в непрерывном и импульсном режимах в W- (94 ГГц) и D- (130 ГГц) диапазонах для диагностики основных электрически активных примесей в карбиде кремния. Идентифицированы и разделены позиции мелких доноров азота, мелких акцепторов бора и глубокой компенсирующей примеси ванадия.

## Список сокращений и условных обозначений

ЭПР, EPR – электронный парамагнитный резонанс

ОДМР, ODMR – оптически детектируемый магнитный резонанс

YAG – иттрий-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$

ИК – инфракрасное излучение

ПЭТ – позитронно-эмиссионная томография

КТ – компьютерная томография

SiC – карбид кремния

ЭСЭ, ESE – электронное спиновое эхо

ФЛ, PL – фотолюминесценция

СТС – сверхтонкая структура

ДЭЯР – двойной электронно-ядерный резонанс

ССИ – спад свободной индукции

СВЧ – сверхвысокочастотный

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РЗ – редкоземельные элементы

СО – спин-орбитальное взаимодействие

ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия

## **Благодарности**

Выражаю глубокую благодарность научному руководителю Роману Андреевичу Бабунцу за идеи, советы и помощь во время проведения исследований и при работе над диссертацией.

Отдельно выражаю благодарность коллективу лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе, особенно Павлу Георгиевичу Баранову, Гайку Рафаеловичу Асатрян и Николаю Георгиевичу Романову за помощь в экспериментальной работе, оказание всесторонней поддержки во время работы над диссертацией, за полезные обсуждения и плодотворную работу в коллективе.

Особую благодарность выражаю своей коллеге Юлии Александровне Успенской за поддержку и помощь в решении организационных и административных вопросов.

Я очень благодарна моей маме, брату и мужу за огромную поддержку, критику черновых вариантов диссертации, за их ценные советы и замечания.

### Список публикаций по теме диссертации

- A1. **Единач, Е.В.** Применение высокочастотного ЭПР/ЭСЭ для идентификации примесного состава и электронной структуры керамик на основе гранатов / **Е.В. Единач**, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин, и др. // *ФТТ*. – 2019. – Т. 61, Вып. 10. – С. 1864.
- A2. **Edinach, E.V.** Electronic structure of non-Kramers Tb<sup>3+</sup> centers in garnet crystals and evidence of their energy and spin transfer to Ce<sup>3+</sup> emitters / **E.V. Edinach**, Yu.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, et al. // *Phys. Rev. B*. – 2019. – Vol. 100. – P. 104435.
- A3. **Edinach, E.V.** Evidence of the Excitation of Mn<sup>2+</sup> spin-dependent photoluminescence in manganese-doped yttrium aluminum garnets / **E.V. Edinach**, D.D. Kramushchenko, A.S. Gurin, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2019. – Vol. 50. – P. 1315.
- A4. **Единач, Е.В.** Применение высокочастотной ЭПР спектроскопии для идентификации и разделения позиций азота и ванадия в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния / **Е.В. Единач**, А.Д. Криворучко, А.С. Гурин, и др. // *ФТТ*. – 2020. – Т. 54, Вып. 1. – С. 103.
- A5. Пат. 2711345 Российская Федерация. Высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного резонанса / Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, **Е.В. Единач**, А.С. Гурин, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов. – № 2019118133; заявл. 11.06.2019; опубл. 16.01.2020.
- A6. Свид. 2020660966 Российская Федерация. Программа для просмотра и предварительной обработки ЭПР/ОДМР спектров / Р.А. Бабунц, А.С. Гурин, **Е.В. Единач**, М.В. Музафарова, Ю.А. Успенская. – № 2020660028; заявл. 04.09.2020; опубл. 15.09.2020.
- A7. Романов, Н.Г. ОДМР исследования кристаллов YAG с примесью Ce, Gd, Mn / Н.Г. Романов, А.С. Гурин, **Е.В. Единач**, и др. // *Сборник тезисов XXII международной конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред – ОСКС 2016” (Россия, 18 – 24 сентября)*, Краснодар, 2016. – С. 76.

- A8. Бабунц, Р.А. Высокочастотные спектрометры нового поколения для ЭПР и ОДМР исследований биологических объектов / Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, **Е.В. Единач** и др. // *Сборник тезисов* второй российской конференции с международным участием «Физика – наукам о жизни» (Россия, 18-22 сентября) – Санкт-Петербург, 2017. – С. 113.
- A9. Бабунц, Р.А. Высокочастотные спектрометры нового поколения для ЭПР и ОДМР исследований полупроводников и их наноструктур / Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, **Е.В. Единач**, и др. // *Сборник тезисов XIII Российской конференции по физике полупроводников* (Россия, 2 – 6 октября), Екатеринбург, 2017. – С. 334.
- A10. **Единач, Е.В.** Диагностика некрамерсовых ионов  $Tb^{3+}$  в иттрий-алюминиевом гранате методом высокочастотного электронного парамагнитного резонанса / **Е.В. Единач**, Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, и др. // *Сборник тезисов международной молодежной конференции «Физика.СПб»* (Россия, 24 – 26 октября) – Санкт-Петербург, 2017. <http://physica.spb.ru/data/uploads/physica2017theses.html>
- A11. Анисимов, А.Н. Высокочастотные спектрометры нового поколения для ЭПР и ОДМР исследований полупроводников и наноструктур / А.Н. Анисимов, Р.А. Бабунц, **Е.В. Единач**, и др. // *Сборник тезисов XXIII симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника»* (Россия, 11 – 14 марта) – Нижний Новгород, 2018. – С. 542.
- A12. Бабунц, Р.А. Разработка линейки ЭПР/ОДМР спектрометров высокочастотного диапазона / Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, **Е.В. Единач**, и др. // *Сборник тезисов II-й Всероссийской научно-практической конференции "Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития"* (Россия, 4 – 7 июня), Казань, 2018. – С. 59.
- A13. Babunts, R.A. High-frequency magnetic resonance study of non-Kramers  $Tb^{3+}$  ions in yttrium aluminum garnet crystals / R.A. Babunts, A.G. Badalyan, **E.V. Edinach**, et al. // *Book of abstract “The 2018 Europhysical Conference on*

Defects in Insulating Materials – Eurodim 2018” (Poland, July 8 – 13) – Bydgoszcz, 2018. – P. 105.

- A14. Асатрян, Г.Р. ЭПР ионов Tb<sup>3+</sup> в кристаллах иттрий-алюминиевого граната / Г.Р. Асатрян, Р.А. Бабунц, **Е.В. Единач**, и др. // *Сборник тезисов XXIV международной конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред – ОСКС 2018”* (Россия, 17 – 23 сентября), Краснодар, 2018. – С. 47.
- A15. Uspenskaya, Yu. Optically detected spin transfer from Gd<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions to Ce<sup>3+</sup> emitters in garnet crystals / Yu. Uspenskaya, **E. Edinach**, A. Gurin, et al. // *Book of abstract “A European Magnetic Resonance Meeting – EUROMAR/ISMAR 2019”* (Germany, August 25 – 30) – Berlin, 2019. – P. 689.
- A16. Babunts, R. High-frequency EPR-ESE non-Kramers Tb<sup>3+</sup> centers in garnet crystals / R. Babunts, Yu. Uspenskaya, **E. Edinach**, et al. // *Book of abstract “A European Magnetic Resonance Meeting – EUROMAR/ISMAR 2019”* (Germany, August 25 – 30) – Berlin, 2019. – P. 234.
- A17. Асатрян, Г.Р. Влияние антисайт дефектов на спектры парамагнитного резонанса ионов Ce<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / Г.Р. Асатрян, Р.А. Бабунц, **Е.В. Единач**, и др. // *Сборник тезисов XXV международной конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред – ОСКС 2019”* (Россия, 22 – 28 сентября), Краснодар, 2019. – С. 274.
- A18. **Единач, Е.В.** Исследования методом высокочастотного ЭПР сцинтилляционных материалов для ПЭТ и КТ на основе гранатов / **Е.В. Единач**, Ю.А. Успенская и др. // *Сборник тезисов третьей российской конференции с международным участием «Физика – наукам о жизни»* (Россия, 14 – 18 октября) – Санкт-Петербург, 2019. – С. 146.
- A19. **Единач, Е.В.** Свидетельство возбуждения спин-зависимой фотолюминесценции Mn<sup>2+</sup> в легированных марганцем иттрий-алюминиевых гранатах / **Е.В. Единач**, Д.Д. Крамущенко, А.С. Гурин, и др. // *Сборник тезисов международной молодежной конференции*

«Физика.СПб» (Россия, 22 – 24 октября) – Санкт-Петербург, 2019. – С. 284.

- A20. **Edinach, E.V.** Application of high-frequency EPR spectroscopy for the identification and separation position of electrically active impurities of nitrogen, boron and vanadium in silicon carbide crystals and heterostructures / **E.V. Edinach** // *Сборник тезисов 17 международной молодежной школы-конференции «Spinus-2020. Magnetic resonance and its applications»* (Россия, 29 марта – 03 апреля) – Санкт-Петербург, 2020. – С.170.
- A21. Uspenskaya, Yu. A. Specific Features and Application Examples of a High-Frequency Electron Spin Resonance Spectrometer with Frequency Modulation / Yu. A. Uspenskaya, R. A. Babunts, **E. V. Edinach**, et al. // *Сборник тезисов международной конференции «Modern Development of Magnetic Resonance – MDMR 2020»* (Россия, 28 сентября – 2 октября) – Казань, 2020. – С. 149.

## Список литературы

1. Schlotter, P. Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider // *J. Appl. Phys.* – 1997. Vol. 64. – P. 417.
2. Bachmann, V. Temperature Quenching of Yellow Ce<sup>3+</sup> Luminescence in YAG:Ce / V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink // *Chem. Mater.* – 2009. Vol. 21. – P. 2077.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Zavoisky, E.K. Paramagnetic Relaxation of Liquid Solutions for Perpendicular Fields / E.K. Zavoisky // *J. Phys. – USSR.* – 1945. – Vol. 9. – P. 211.
7. Möbius, K. High-Field EPR Spectroscopy on Proteins and their Model Systems: Characterization of Transient Paramagnetic States / K. Möbius, A. Savitsky // Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008. – 392 p.
8. Goldfarb, D. Pulse EPR in biological systems – Beyond the expert's courtyard / D. Goldfarb // *J. Magn. Reson.* – 2019. – Vol. 306. – P.102.
9. Blok, H. A new step in high-frequency EPR of defects in semiconductors / H. Blok, J.A.J.M. Disselhorst, S.B. Orlinskii, et al. // *Physica B.* – 2003. – Vol. 340. – P. 1147.
10. Lebedev, Y.S. Very High-field EPR / Y.S. Lebedev // in *Foundations of Modern EPR*, ed. by S.S. Eaton, K.M. Salikhov. World Scientific, Singapore, 1998. – 731 p.
11. Lebedev, Y.S. Very High-field EPR / Y.S. Lebedev // in *Modern Pulsed and Continuous Wave Electron Spin Resonance*, ed. by L. Kevan, M.K. Bowman. Wiley, New York, 1990. – 365 p.
12. Jelezko, F. Read-out of single spins by optical spectroscopy / F. Jelezko, J. Wrachtrup // *J. Phys. – Condens. Matter.* – 2004. Vol. 16. – N. 30. – P. R1089.

13. Baranov, P.G. *Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures: Basic and Advanced Applications* / P.G. Baranov, H.J. von Bardeleben, F. Jelezko, et al. Springer, Vienna, 2017. – 524 p.
14. Fuchs, M.R. A high-field/high-frequency heterodyne induction-mode EPR spectrometer operating at 360 GHz / M.R. Fuchs, T.F. Prisner, K. Möbius // *Rev. Sci. Instrum.* – 1999. – Vol. 70. – P. 3681.
15. Tarasov, V.F. Submillimetre EPR spectrometer / V.F. Tarasov, G.S. Shakurov // *Appl. Magn. Reson.* – 1991. – Vol. 2. – P. 571.
16. Freed, J.H. New technologies in electron spin resonance / J.H. Freed // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 51. – P. 655.
17. Hassan, A.K. Ultrawide band multifrequency high-field emr technique: a methodology for increasing spectroscopic information / A.K. Hassan, L.A. Pardi, J. Krzystek, et al. // *J. Magn. Reson.* – 2000. – Vol. 142. – P. 300.
18. Nagy, K.L. Multipurpose High-Frequency ESR Spectrometer for Condensed Matter Research / K.L. Nagy, D. Quintavalle, T. Fehér, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2011. – Vol. 40. – P. 47.
19. Шакуров, Г.С. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия примесных парамагнитных ионов в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Шакуров Гильман Султанович. – Казань, 2015. – 253 с.
20. Babunts, R.A. Capabilities of Compact High-Frequency EPR/ESE/ODMR Spectrometers Based on a Series of Microwave Bridges and a Cryogen-Free Magneto-optical Cryostat / R.A. Babunts, A.G. Badalyan, A.S. Gurin, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2020. – Vol. 51. – P. 1125.
21. Brossel, J. A new “double resonance” method for investigating atomic energy levels. Application to Hg  $^3P_1$  / J. Brossel, F. Bitter // *Phys. Rev.* – 1952. – Vol. 86. – P. 308.
22. Cavenett, B.C. Optically detected magnetic resonance (ODMR) investigations of recombination processes in semiconductors / B.C. Cavenett // *Adv. Phys.* – 1981. – Vol. 30. – N. 4. – P. 475.

23. Nicholls, J.E. Spin-dependent donor-acceptor pair recombination in ZnS crystals showing the self-activated emission / J.E. Nicholls, J.J. Davies, B.C. Cavenett, et al. // *J. Phys. C. Solid State*. – 1979. – Vol. 12. – P. 361.
24. Черная, Т.С. Нейтронографическое уточнение атомной структуры  $Y_{2,25}Lu_{0,75}Al_5O_{12}$  / Т.С. Черная, Т.М. Горева, С.Ф. Ахметов // *Кристаллография*. – 1989. – Т. 34. – С. 323.
25. Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники / Н.Г. Рябцев. – М.: Советское радио, 1972. – 384 с.
26. Euler, F. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure / F. Euler, J.A. Bruce // *Acta Crystallogr.* – 1965. – Vol. 19. – P. 971.
27. Багдасаров, Х.С. Выращивание кристаллов итрий-алюминиевого граната / Х.С. Багдасаров, И.И Карпов, Б.Н. Гречушников – М: ЦНИИ "Электроника", 1976. –96 с.
28. Cockayne, B. The uses and enigmas of the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  phase system / B. Cockayne // *J. Less-Common. Met.* – 1985. – Vol. 114. – P. 199.
29. 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.
30. Nikl, M. Scintillation detectors for x-rays / M. Nikl // *Meas. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 17. – P. R37.
31. Гаранин, С.Г. Лазерная керамика. 1. Методы получения / С.Г. Гаранин, А.В. Дмитриук, А.А. Жилин, и др. // *Оптический журнал*. – 2010. – Т. 77. – С. 52.
32. Dieke, G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals / G.H. Dieke, InterScience, New York, 1968 – 401 p.
33. Вертц, Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон. – М: Мир, 1975. – 550 с.
34. Shakurov, G.S High-frequency EPR of  $Tb^{3+}$  -doped  $KPb_2Cl_5$  crystal / G.S Shakurov, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2004. –Vol. 26. – P. 579.

35. Konovalov, A.A. High-Frequency EPR Spectroscopy of Tb<sup>3+</sup> Ions in Synthetic Forsterite / A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2014. – Vol. 45. – P. 193.
36. Löw, U. Magnetization, magnetic susceptibility and ESR in Tb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/ U. Löw, S. Zvyagin, M. Ozerov, et al. // *Eur. Phys. J. B.* – 2013. – Vol. 86. – P. 87.
37. Koningstein, J.A. Energy Levels and Crystal-Field Calculations of Europium and Terbium in Yttrium Aluminum Garnet / J.A. Koningstein // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 137. – P. AB3.
38. 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.
39. Ogiegło J.M. Luminescence and Energy Transfer in Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Scintillators Co-Doped with Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> / J.M. Ogiegło, A. Zych, K.V. Ivanovskikh, et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116. – P. 8464.
40. Wolfowicz, G. Vanadium spin qubits as telecom quantum emitters in silicon carbide / G. Wolfowicz, C.P. Anderson, B. Diler, et al. // *Sci. Adv.* – 2020. Vol. 6. – P. eaaz1192.
41. Zvanut, M.E. The acceptor level for vanadium in 4H and 6H SiC / M.E. Zvanut, W. Lee, W.C. Mitchel, et al. // *Physica B.* – 2006. – Vol. 376–377. – P. 346.
42. Racka-Dzietko, K. Characterization of Vanadium Doped 4H- and 6H-SiC Grown by PVT Method Using the Open Seed Backside / K. Racka-Dzietko, E. Tymicki, K. Graszka, et al. // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – Vol. 645 – 648. – P. 21.
43. Lewis, H.R. Paramagnetic Resonance of Ce<sup>3+</sup> in Yttrium Aluminum Garnet / H. R. Lewis // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37. – P. 739.
44. Asatryan, G.R. Family of paramagnetic centers of Ce<sup>3+</sup> ions in yttrium aluminum garnet / G.R. Asatryan, D.D. Kramushchenko, Yu. A. Uspenskaya, et al. // *Phys. Solid State.* – 2014. – Vol. 56. – P. 1150.
45. 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 (1–10).
46. Prusa, P. Light yield of (Lu,Y,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce garnets / P. Prusa, K. Kamada, M. Nikl, et al. // *Radiat. Meas.* – 2013. – Vol. 56. – P. 62.

47. Romanov, N.G. The Gd–Ce Cross-Relaxation Effects in ODMR via  $\text{Ce}^{3+}$  Emission in Garnet Crystals. / N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2016. – Vol. 47. – P. 737.
48. Vazhenin, V.A. High-spin europium and gadolinium centers in yttrium–aluminum garnet / V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, G.R. Asatryan, et al. // *Phys. Solid State.* – 2016. – Vol. 58. – P. 1627.
49. Laguta, V.V. Paramagnetic impurity defects in LuAG:Ce thick film scintillators / V.V. Laguta, A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, et al. // *Radiat. Meas.* – 2007. – Vol. 42. – P. 835.
50. Buryi, M. Rare-earth ions incorporation into  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  scintillator crystals: Electron paramagnetic resonance and luminescence study / M. Buryi, V. Laguta, V. Babin, et al. // *Opt. Mater.* – 2020. – Vol. 106. – P. 109930.
51. Тарасов, В.Ф. Димерная самоорганизация примесных ионов иттербия в монокристаллах синтетического форстерита / В.Ф. Тарасов, А.А. Суханов, В.Б. Дудникова // *Письма в ЖЭТФ.* – 2017. – Т. 106. – С. 78.
52. Vorona, I.O. 1532 nm sensitized luminescence and up-conversion in Yb,Er:YAG transparent ceramics / I.O. Vorona, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, et al. // *Opt. Mater.* – 2018. – Vol. 77. – P. 221.
53. Ueda, J. Visible to near infrared conversion in  $\text{Ce}^{3+}$ – $\text{Yb}^{3+}$  Co-doped YAG ceramics / J. Ueda, S. Tanabe // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 043101.
54. Carson, J.W. Zero-Field Splitting of the  $\text{Cr}^{3+}$  Ground State in YGa and YAl Garnet / J.W. Carson, R.L. White // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32. – P. 1787.
55. Schwee, L.J. Paramagnetic Resonance of  $\text{Cr}^{3+}$  in Yttrium Aluminum Garnet / L.J. Schwee, J.R. Cunningham // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37. – P. 449.
56. Valentin, R. Hyperfine and transferred hyperfine interaction of  $\text{Cr}^{3+}$  in yal and lual garnets / R. Valentin, H. Luft, K. Baberschke // *Phys. Status Solidi B.* – 1971. – Vol. 48. – P. 763.
57. Ueda, J. Control of electron transfer between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in the  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  host via conduction band engineering / J. Ueda, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 5642. – P. 5642.

58. Важенин, В.А. Парамагнитные ионы в легированном европием искаженном перовските  $YAlO_3$  / В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Г. Петросян, и др. // *ФТТ*. – 2019. – Т. 61. – С. 1143.
59. Шакуров, Г.С. Широкополосная ЭПР-спектроскопия кристалла  $YAG:Cr$  / Г.С. Шакуров, В.А. Важенин, А.П. Потапов, и др. // Материалы XXIII Международной конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред – ОСКС 2017”. Россия, Краснодар. – 2017. – С. 207.
60. Caldino, U. Energy transfer in  $CaF_2$  doped with  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  ions / U. Caldino // *J. Phys. - Condens. Mat.* – 2003. – Vol. 15. – P. 7127.
61. Zorenko, Yu. Luminescent properties of Mn-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  single crystalline films / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, et al. // *Opt. Mater.* – 2014. – Vol. 36. – P. 1680.
62. Singh, V. Green luminescence and EPR studies on Mn-activated yttrium aluminum garnet phosphor / V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, et al. // *Appl. Phys. B*. – 2010. – Vol. 98. – P. 407.
63. Shi, Y. Tunable luminescence  $Y_3Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ,  $xMn^{2+}$  phosphors with different charge compensators for warm white light emitting diodes // Y. Shi, Y. Wang, Y. Wen, et al. // *Opt. Express*. – 2012. – Vol. 20. – P. 21656.
64. Hodges, J.A. Electron paramagnetic resonance of  $Mn^{2+}$  at the three sites of yttrium aluminium garnet / J.A. Hodges, J.L. Dormann, H. Makram // *Phys. Stat. Sol.* – 1969. – Vol. 35. – P. 53.
65. Hodges, J.A. Temperature dependent epr measurements of  $Mn^{2+}$  in diamagnetic garnets / J.A. Hodges // *J. Chem. Solids*. – 1974. – Vol. 35. – P. 1385.
66. Воротынов, А. ЭПР ионов марганца  $Mn^{2+}$  в монокристалле иттрий-алюминиевого бората  $YAl_3(BO_3)_4$  / А. Воротынов, Г. Петраковский, Я. Шиян, и др. // *ФТТ*. – 2007. – Т. 49. – С. 446.
67. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/>
68. Верма, А. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А. Верма, П. Кришна. – М.: Мир, 1969. – 274 С.
69. Авров, Д.Д. Политипные включения и политипная стабильность кристаллов карбида кремния / Д.Д. Авров, А.О. Лебедев, Ю.М. Таиров // *ФТП*. – 2016. – Т. 50. – С. 501.

70. Woodbury, H.H. Electron Spin Resonance Studies in SiC / H.H. Woodbury, G.W. Ludwig // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 124. – P. 1083.
71. Ильин, И.В. Акцепторы III группы с мелкими и глубокими уровнями в карбиде кремния: исследования методами ЭПР и ДЭЯР / И.В. Ильин, Ю.А. Успенская, Д.Д. Крамущенко, и др. // *ФТТ.* – 2018. – Т. 60. – Вып. 4. – С. 641.
72. Baranov, P.G. Acceptor Impurities in Silicon Carbide: Electron Paramagnetic Resonance and Optically Detected Magnetic Resonance Studies / P.G. Baranov // *Defect. Diffus. Forum.* – 1997. – Vol. 148-149. – P. 129.
73. van Duijn-Arnold, A. Spatial distribution of the electronic wave function of the shallow boron acceptor in 4H- and 6H-SiC / A. van Duijn-Arnold, J. Mol, R. Verberk, et al. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – P. 15829.
74. Savchenko, D.V. Electronic structure of the nitrogen donors in 6H SiC as studied by pulsed ENDOR and TRIPLE ENDOR spectroscopy / D.V. Savchenko, E.N. Kalabukhova, A. Poppl, et al. // *Phys. Status Solidi B.* – 2012. – Vol. 249. – P. 2167.
75. 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. – В. 19. – С. 37.
76. Petrosyan, A. Crystal growth of laser oxides in the vertical Bridgman configuration / A. Petrosyan // *J. Crystal Growth.* – 1994. – Vol. 139. – P. 372.
77. Khanin, V. A new method for unambiguous determination of trap parameters from afterglow and TSL curves connection: Example on garnets / V. Khanin, I. Venevtsev, S. Spoor, et al. // *Opt. Mater.* – 2017. – Vol. 72. – P. 161.
78. Badalyan, A.G. Pulsed electron-nuclear double resonance diagnostics of Ce<sup>3+</sup> emitters in scintillating garnets / A.G. Badalyan, G.V. Mamin, Yu.A. Uspenskaya et al. // *Phys. Status Solidi B.* – 2017. – Vol. 254. – P. 1600631.
79. Tolmachev, D.O. Paramagnetic Ce<sup>3+</sup> 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.
80. 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. – P. 035001.

81. Vodakov, Yu.A. Epitaxial Growth of Silicon Carbide Layers by Sublimation “Sandwich Method” (I) / Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, et al. // *Krist. Techn.* – 1979. – Vol. 5. – P. 729.

82. Радованова, Е.И. Определение концентрации примеси в карбиде кремния *n*-типа с помощью локального пробоя контакта металл–полупроводник / Е.И. Радованова, Р.Г. Веренчикова, Ю.А. Водаков // *ФТП.* – 1983. – Т. 17. – С. 1115.

83. Forrester, P.A. Paramagnetic Resonance of Tb<sup>3+</sup> Ions in CaWO<sub>4</sub> and CaF<sub>2</sub> / P.A. Forrester, C.F. Hempstead // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 126. – P.923.

84. Jewett, J.W. EPR of Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, and Eu<sup>3+</sup> ions in single crystal La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S / J.W. Jewett, P.E. Wigen // *J. Chem. Phys.* – 1974. – Vol. 61. – P. 2991.

85. Baker, J.M. Electron Paramagnetic Resonance of Tm<sup>3+</sup> Ions in Lanthanide Nicotinate Dihydrates / J.M. Baker, C.A. Jr. Hutchison, P.M. Martineau // *Proc. R. Soc.* – 1986. – Vol. A403. – P. 221.

86. <https://www.easyspin.org/>

87. Асатрян, Г.Р. Влияние антисайт-дефектов в иттрий-алюминиевом гранате на парамагнитные центры Ce<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> / Г.Р. Асатрян, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская и др. // *ФТТ.* – 2020. – Т.54, Вып. 1. – С. 103.

88. Brenner, H.C. Energy transfer and coherence effects by ODMR / H.C. Brenner // *in Triplet State ODMR Spectroscopy: Techniques and Applications to Biophysical Systems*, ed. by R.H. Clarke. Wiley-Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1982. – 185 p.

89. Feynman, R.P. Geometrical Representation of the Schrödinger Equation for Solving Maser Problems / R. P. Feynman, F.L. Vernon, R.W. Hellwarth // *J. Appl. Phys.* – 1957. – Vol. 28. – P. 49.

90. 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.

91. X. Liu, Selectively excited emission and  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  energy transfer in yttrium aluminum garnet / X. Liu, X. Wang, Zh. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39. – P. 10633.
92. Grachev, V.G. Correct expression for the generalized spin Hamiltonian for a noncubic paramagnetic center / V.G. Grachev // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1987. – Vol. 92. – P. 1834 [*Sov. Phys.–JETP.* – 1987. Vol. 65. – P. 1029].
93. van Wieringen, J.S. Paramagnetic resonance of divalent manganese incorporated in various lattices / J.S. van Wieringen // *Discuss. Faraday Soc.* – 1955. – Vol. 19. – P. 118.
94. Šimánek, E. Covalency and hyperfine structure constant A of iron group impurities in crystals / E. Šimánek, K. Müller // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1970. – Vol. 31. – P. 1027.
95. Henning, J.C.M. Covalency and hyperfine structure of  $(3d)^5$  — Ions in crystal fields / J.C.M. Henning // *Phys. Lett. A.* – 1967. – Vol. 24. – P. 40.
96. Abragam, A. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions / A. Abragam, B. Bleaney // Clarendon Press, Oxford, 1970. – 702 P.
97. Herrmann, G.F. Crystal Field Effects for  $Ce^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  in the Garnets / G.F. Herrmann, J.J. Pearson, K.A. Wickersheim // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37. – P. 1312.
98. Wood, D.L. Energy Levels of  $Yb^{3+}$  in Garnets / D.L. Wood // *J. Chem. Phys.* – 1963. – Vol. 39. – P. 1671.
99. Buchanan, R.A. Energy Levels of  $Yb^{3+}$  in Gallium and Aluminum Garnets. I. Spectra / R.A. Buchanan, K.A. Wickersheim, J.J. Pearson, et al. // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 159. – P. 245.
100. Hutchings, M.T. Crystal Field for  $Yb^{3+}$  in Garnets / M.T. Hutchings, W.P. Wolf // *J. Chem. Phys.* – 1964. Vol. 41. – P. 617.
101. Pearson, J.J. Energy Levels of  $Yb^{3+}$  in Gallium and Aluminum Garnets. II. Calculations / J.J. Pearson, G.F. Herrmann, K.A. Wickersheim, et al. // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 159. – P. 251.
102. Sumida, D.S. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media / D.S. Sumida, T.Y. Fan // *Opt. Lett.* – 1994. – Vol. 19. – P. 1343.

103. You, F. Thermoluminescence investigation of donor ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) acceptor ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) pairs in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  / F. You, A.J.J. Bos, Q. Shi, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 115101.
104. Carson, J.W. Paramagnetic Resonance of  $\text{Yb}^{3+}$  in Aluminum and Gallium Garnets / J.W. Carson, R.L. White // *J. Appl. Phys.* – 1960. – Vol. 31. – P. 53S.
105. Burns, G.  $\text{Cr}^{3+}$  Fluorescence in Garnets and Other Crystals / G. Burns, E.A. Geiss, B.A. Jenkins, et al. // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 139. – P. A1687.
106. Wood, D.L. Crystal-Field Spectra of  $d^{3,7}$  Ions. III. Spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  in Various Octahedral Crystal Fields / D.L. Wood, J. Ferguson, K. Knox, et al. // *J. Chem. Phys.* – 1963. – Vol. 39. – P. 890.
107. Blasse, G. Investigation of Some  $\text{Ce}^{3+}$ -Activated Phosphors / G. Blasse, A. Brill // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 47. – P. 5139.
108. Аккерман, В.А. Фото- и термостимулированная перезарядка примесных ионов и собственных дефектов в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  / В.А. Аккерман, Г.Р. Булка, Д.И. Вайнштейн и др. // *ФТТ.* – 1992. – Т. 34. – №. 3. – С. 743.
109. Akhmadullin, I.Sh. Thermo- and photoinduced defects in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals / I.Sh. Akhmadullin, S.A. Migachev, S.P. Mironov // *Nucl. Instrum. Meth. B.* – 1992. – Vol. 65. – P. 270.
110. Atherton, N. M. Principles of Electron Spin Resonance / N. M. Atherton // Ellis Horwood, Chichester, 1993. – 585 P.
111. J. Barak, Electron paramagnetic resonance study of gadolinium–gallium–garnet / J. Barak, M.X. Huang, S.M. Bhagat // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71. – P. 849.
112. Яблоков, Ю.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров / Ю.В. Яблоков, В.К. Воронкова, Л.В. Мосина. – М.: Наука, 1988. – 181 с.
113. Боровков, А.А. Курс теории вероятностей: учебное пособие / А.А. Боровков. – М.: Наука, 1972. – 287 с.
114. Музафарова, М.В. Электронная структура и пространственное распределение спиновой плотности мелких доноров азота в кристаллической решетке  $\text{SiC}$  / М.В. Музафарова, И.В. Ильин, А.Н. Анисимов, и др. // *ФТТ.* – 2016. – Т. 58. – №. 12. – С. 2319.

115. Greulich-Weber, S. On the microscopic structures of shallow donors in 6H SiC: studies with EPR and ENDOR / S. Greulich-Weber, M. Feege, J.-M. Spaeth, et al. // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 93. – P. 393.
116. Kohn, W. Shallow Impurity States in Silicon and Germanium / W. Kohn // *In: Solid State Physics, Vol.5*, ed. by F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, New York, 1957. – 257 p.
117. Вейнгер, А.И. Исследование температурной и концентрационной зависимостей сверхтонкой структуры спектра ЭПР в карбиде кремния / А.И. Вейнгер // *ФТП.* – 1967. – Т. 1. – № 1. С. 20.
118. Pensl, G. Silicon Carbide (SiC) – Recent Results in Physics and Technology / G. Pensl, R. Helbig // *in Festkoerperprobleme, Vol. 30 of Advances in Solid State Physics*, ed. by U. Roessler. Vieweg, Braunschweig, 1990. – 133 p.
119. Ломакина Г.А. Электрические свойства гексагонального SiC с примесью N и B / Г.А. Ломакина // *ФТТ.* – 1965. – № 7. – С. 600.
120. Зубатов, А.Г. ЭПР в карбиде кремния, легированном бором / А.Г. Зубатов, И.М. Зарицкий, С.Н. Лукин, и др. // *ФТТ.* – 1985. – Т. 27. – С. 322.
121. Matsumoto, T. Electronic structure of the shallow boron acceptor in 6H-SiC:mA pulsed EPR/ENDOR study at 95 GHz / T. Matsumoto, O. Poluektov, J. Schmidt, et al. // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55. – P. 2219.
122. Schneider, J. Infrared spectra and electron spin resonance of vanadium deep level impurities in silicon carbide / J. Schneider, H. D. Müller, K. Maier, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 56. – P. 1184.
123. Baur, J. Transition Metals in SiC Polytypes, as Studied by Magnetic Resonance Techniques / J. Baur, M. Kunzer, J. Schneider // *Phys. Status Solidi A.* – 1997. – Vol. 162. – P. 153.