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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2021

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

Научный руководитель:
Бабунц Роман Андреевич, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник лаб. микроволновой спектроскопии кристаллов, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты:
Власенко Леонид Сергеевич, д. ф.-м. н., главный научный сотрудник лаб. спиновых и оптических явлений в полупроводниках, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Богачев Юрий Викторович, к.ф.-м.н., доцент, зам. зав. кафедрой по научной работе, кафедра физики ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)».

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Защита состоится 24 июня 2021 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу:194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук и на сайте http://www.ioffe.ru.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Автореферат разослан _____________

Ученый секретарь
диссертационного совета
ФТИ 34.01.01
PhD А. М. Калашникова

Общая характеристика работы

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 необходима 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 (некрамерсовых 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 определённое 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 Ce^{3+} в кристалле YAG, легированным 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 были 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 Ce^{3+}, являющимися идеальными излучателями.

Экспериментальные данные, полученные в ходе ЭПР-исследований редкоземельных ионов, включающих некрамерсовы ионы 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^{3+} 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^{2+} в легированных марганцем иттрий-алюминиевых гранатах».
7. 8th 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^{3+} centers in garnet crystals and evidence of their energy and spin transfer to Ce^{3+} 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 грантах РФФИ и РНФ, принимала ключевое участие в подготовке статьей, 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.

Основное содержание работы

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 приведено описание применяемых методов: ЭПР и ОДМР.

Вторая глава посвящена методике эксперимента. Большая часть экспериментальной работы по ЭПР и ОДМР была выполнена на разработанном в лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе спектрометре ЭПР/ОДМР с рабочими частотами 94 ГГц (W-диапазон) и 130 ГГц (D-диапазон), который позволяет работать в непрерывном и импульсном (ЭСЭ) режимах. В спектрометре используется магнитооптический криостат замкнутого цикла, позволяющий изменять температуру на образце в диапазоне 1,5 – 300 К, со сверхпроводящим магнитом, обеспечивающим развертку магнитного поля от -7 до +7 Тл [A5]. Для просмотра и предварительной обработки ЭПР/ОДМР-спектров, зарегистрированных в непрерывном и импульсном режимах, была разработана специальная программа [A6]. Основной особенностью программы является возможность регулировки фаз при отображении спектров, записанных с использованием квадратурного IQ-детектора.

Кроме того, использовались ОДМР-спектрометр 35 ГГц и серийный ЭПР-спектрометр JES-PE-3, работающий в непрерывном режиме в X-диапазоне.

В работе изучались монокристаллы иттрий-алюминиевых гранатов, активированные ионами церия, гадолиния, тербия и марганца, выращенные методом вертикально направленной кристаллизации [6], керамики YAG:Ce,Yb, YAG:Ce,Cr и $(Gd,Lu)_3(Al,Ga)_5O_{12}$, а также серия кристаллов карбида кремния политипа 6H-SiC, выращенных сублимационным сэндвич-методом.

Третья глава посвящена изучению некрамерсовых центров Tb^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$. Были зарегистрированы спектры ЭПР монокристалла YAG, легированного Ce и Gd, на частоте 94 ГГц в непрерывном режиме при температуре 1,5 К при различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Кроме сигналов ЭПР ионов Ce^{3+} и Gd^{3+}, были обнаружены новые спектры ЭПР в виде четверок анизотропных линий, которые были приписаны ионам тербия Tb^{3+}.

Ион Ce^{3+} имеет только один $4f$-электрон. Конфигурация $4f^{\,1}$ в основном состоянии дает два подтерма: нижний $^2F_{5/2}$ и верхний $^2F_{7/2}$, которые разделены примерно на 2000 см$^{-1}$. Церий имеет только четные изотопы с нулевым ядерным магнитным моментом ($I = 0$). Спектры ЭПР Ce^{3+} описываются спиновым гамильтонианом в виде $\widehat{H} = \mu_B \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{B}$, где μ_B – магнетон Бора, **B** – внешнее магнитное поле, **S** – эффективный спин ($S^* = 1/2$), $\boldsymbol{g}$ – g-тензор. Параметры g-тензора для Ce^{3+}, полученные из экспериментальных ориентационных зависимостей линий ЭПР, имеют следующие значения: $g_z = 2{,}74$, $g_x = 1{,}87$, $g_y = 0{,}91$ [7, 8].

Трехвалентный ион гадолиния 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 Ce^{3+}, ионы Gd^{3+} замещают ионы Y^{3+} в YAG и занимают додекаэдрические позиции. В кристаллах граната имеется шесть магнитно-неэквивалентных положений. Для изолированных ионов Gd^{3+} в кристаллах YAG спектр ЭПР состоит из семи линий тонкой структуры для каждого из шести магнитно-неэквивалентных центров. В малых магнитных полях обнаруживается ряд сигналов ЭПР, соответствующих запрещенным переходам $\Delta M_S = \pm 2, \pm 3$.

Электронная конфигурация иона 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 $M_J = \pm 6, \pm 5, \ldots, \pm 1$, и синглет $M_J = 0$. Тербий имеет один стабильный изотоп с ядерным спином $I = 3/2$. Квартеты линий сверхтонкой структуры ионов Tb^{3+} отмечены на рисунке 1 (а), на котором показана угловая зависимость ЭПР при вращении кристалла в плоскости (001).

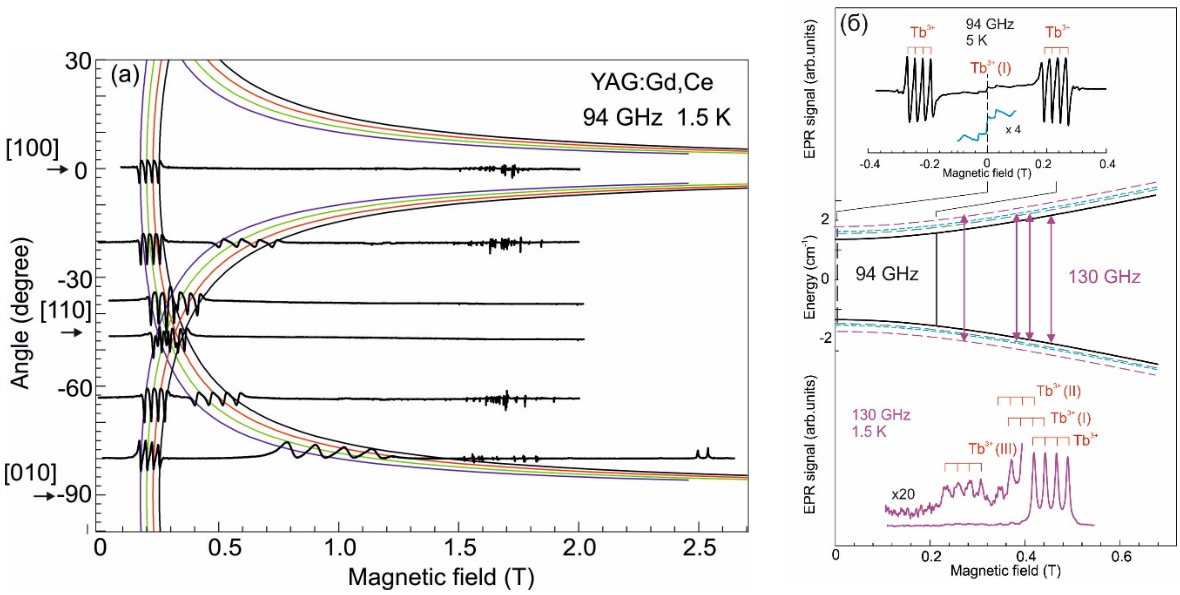

Рисунок 1. (а) Спектры ЭПР в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц. Цветные линии представляют рассчитанные угловые зависимости сверхтонких квартетов Tb^{3+}. (б) Рассчитанные уровни энергии (без учета сверхтонкого расщепления) и ЭПР-переходы на частотах 94 и 130 ГГц для четырех типов центров Tb^{3+} для B||[100].

Кроме сигналов основного центра Tb^{3+} были обнаружены сигналы меньшей интенсивности с характерной для тербия сверхтонкой структурой, которые можно отнести к центрам Tb^{3+}, отличающимся расщеплением в нулевом поле Δ: Tb^{3+} (I), Tb^{3+} (II) и Tb^{3+} (III) (Рисунок 1 (б)). Линии ЭПР центров Tb^{3+} (I), для которых $\Delta \approx 94$ ГГц, перекрываются с линиями центров Tb^{3+} и Tb^{3+} (II). Центры Tb^{3+} (II) и Tb^{3+} (III) не могут наблюдаться на частоте 94 ГГц, поскольку для них Δ превышает энергию сверхвысокочастотного кванта.

Спектр иона Tb^{3+} может быть описан спиновым гамильтонианом [9–12]: $\hat{H} = g_{||}\mu_B B\cos\theta\, S_x + \Delta_x S_x + \Delta_y S_y + AS_z I_z$, где I = 3/2 – ядерный спин изотопа ^{159}Tb (100%). Расщепление между компонентами квартета сверхтонкой структуры определяется константой A. Для расчета всех уровней энергии была диагонализирована матрица энергии, решением которой является:

$$E = \pm\frac{1}{2}\left[\left(g_{||}\mu_B\,\mathrm{B}\cos\theta + Am\right)^2 + \Delta^2\right]^{\frac{1}{2}},$$

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

Значения g-факторов, величины расщепления в нулевом поле Δ и константы сверхтонкого взаимодействия A, определенные из экспериментов, для всех типов центров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана центров тербия

Центры	$g_{\|}$	Δ (см$^{-1}$)	A (см$^{-1}$)
Tb^{3+}	15,8	2,705	0,197
Tb^{3+}(I)	15,8	3,134	0,197
Tb^{3+}(II)	15,8	3,270	0,197
Tb^{3+}(III)	15,6	3,840	0,197

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

На рисунке 2 показаны спектры ЭПР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные по ЭСЭ при температуре 1,5 К 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 являются сильные сигналы спинового эха в нулевом поле.

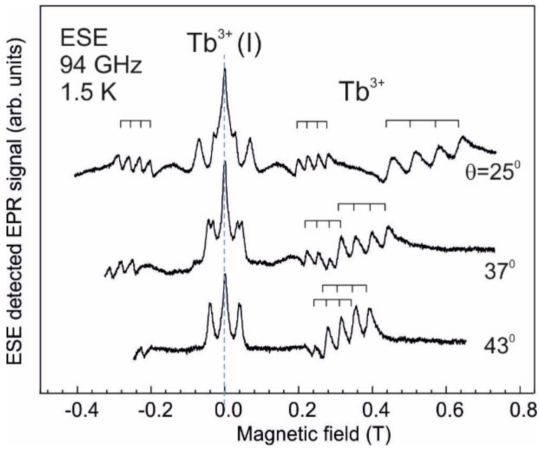

Рисунок 2. Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц.

На рисунке 3 (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 σ^+-поляризованным светом полупроводникового лазера на длине волны 405 нм.

В спектре ФЛ (вставка на рисунке 3 (а)) наблюдаются широкие полосы, характерные для излучения Ce^{3+}, обусловленного 5*d*-4*f* переходами. Спектр излучения Tb^{3+} показан ниже. Обнаружены сигналы ОДМР ионов Tb^{3+} и Ce^{3+}, показанные на рисунке 3 (б, в). Наблюдение ОДМР ионов Tb^{3+} по ФЛ Ce^{3+} показывает, что населенность спиновых подуровней основного состояния Ce^{3+} зависит от спиновой поляризации Tb^{3+}. Кросс-релаксация для системы Tb-Ce не может работать из-за большого расщепления электронных уровней ионов тербия в нулевом поле.

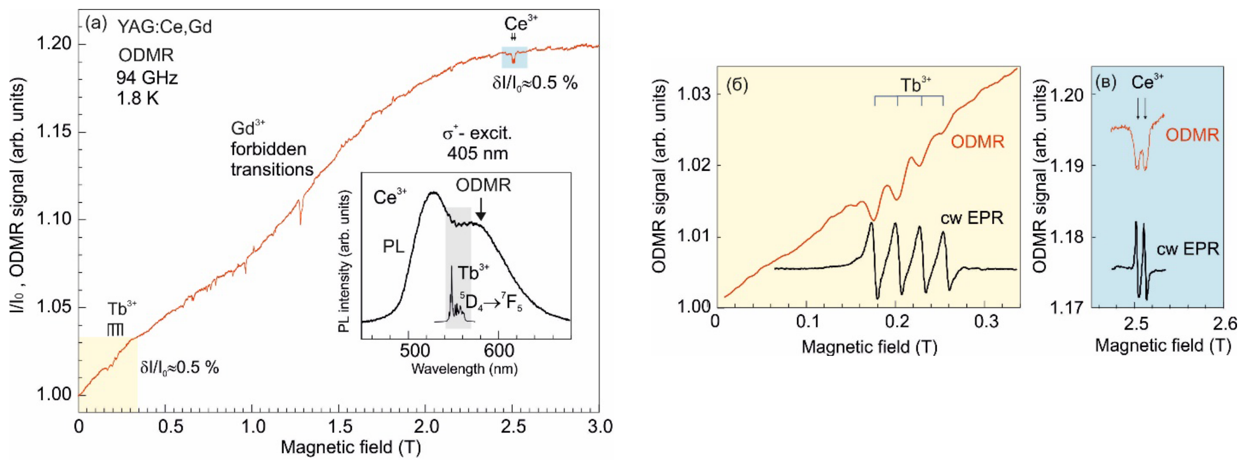

Рисунок 3. (а) Зависимость интенсивности ФЛ Ce^{3+} на длине волны 580 нм от магнитного поля в присутствии микроволнового поля 94 ГГц. На вставке показан спектр ФЛ Ce^{3+} и Tb^{3+}. (б, в) Спектры ОДМР и ЭПР Tb^{3+} и Ce^{3+} в увеличенном масштабе.

Четвертая глава посвящена изучению примесных и редкоземельных ионов в кристаллах и керамиках на основе гранатов. Сравнение спектров ЭПР ионов Mn^{2+} в кристалле YAG:Mn, зарегистрированных при комнатной температуре с различной ориентацией магнитного поля в плоскости близкой к (001) на частоте 9,3 ГГц, с расчетами, проведенными с помощью компьютерной программы, разработанной В. Грачевым [13], показало, что ионы Mn^{2+} в исследуемом кристалле занимают додекаэдрические (иттриевые) позиции.

В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$:Mn при 1,8 К и возбуждении светом с длиной волны 405 нм, были зарегистрированы спектры ФЛ, представляющие собой широкие неразрешенные полосы. На рисунке 4 (а) представлен спектр ОДМР в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$: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 ~ 500 мВт). ФЛ возбуждалась σ^{-}-поляризованным светом, ориентация кристалла была близка к B||[100]. Резонансные сигналы на рисунке 4 (а) можно отнести к ЭПР-переходам в основном состоянии Mn^{2+}. На рисунке 4 (б) показаны уровни энергии Mn^{2+}, разрешенные и запрещенные (ΔM_S = 2, 3, 4, 5) переходы показаны стрелками, сверхтонкая структура представлена только для разрешенных переходов.

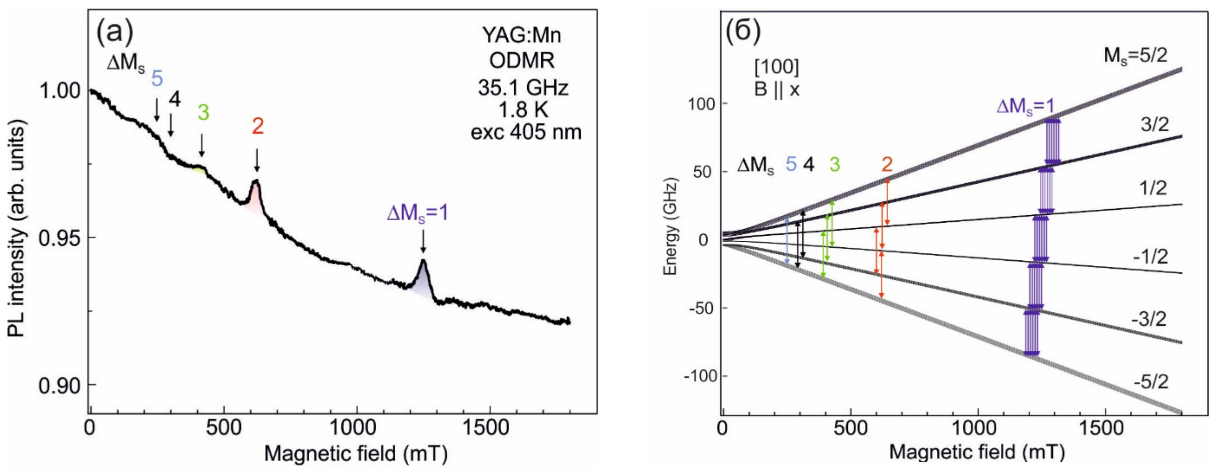

Рисунок 4. (а) Спектр ОДМР Mn^{2+}, зарегистрированный по интенсивности ФЛ, возбуждаемой σ^{-}-поляризованным светом с длиной волны 405 нм, в присутствии СВЧ-поля 35,1 ГГц. (б) Расчетные уровни энергии Mn^{2+} в магнитном поле и ЭПР-переходы.

Наблюдение сигналов ОДМР, соответствующих запрещенным переходам ΔM_S = 2, 3, 4, 5, подтверждает, что они принадлежат изолированным ионам Mn^{2+}.

В работе также исследовались керамики YAG:Ce,Yb, YAG:Ce,Cr и $(Gd,Lu)_3(Al,Ga)_5O_{12}$, синтезированные по методике, описанной в [14]. Для образцов, представляющих собой набор случайно ориентированных в пространстве микрокристаллов, например, порошковых материалов или керамик, 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.

На рисунке 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+} и Gd^{3+}. В исследуемые керамики гадолиний входит как неконтролируемая примесь. Как и большинство ионов редкоземельных элементов, иттербий в YAG замещает иттрий в додекаэдрических позициях в трехвалентном зарядовом состоянии Yb^{3+}. С конфигурацией электронов $4f^{13}$ Yb^{3+} является «дырочным эквивалентом» иона Ce^{3+}.

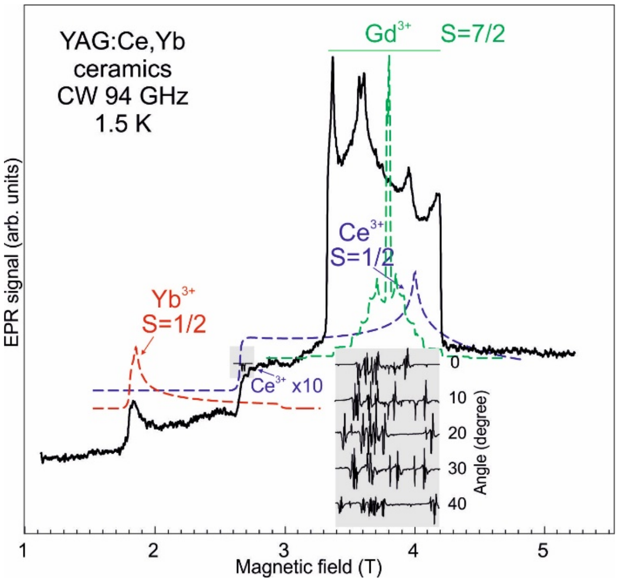

Рисунок 5. Экспериментальные и моделированные (отмеченные цветным пунктиром) спектры ЭПР в керамике YAG:Ce,Yb.

На рисунке 5 также приведены результаты моделирования спектра ЭПР в керамике. Красным цветом показан спектр ЭПР ионов Yb^{3+} с величинами g-факторов из [15] в кристалле YAG:Yb: $g_z = 2{,}47$, $g_x = 3{,}78$, $g_y = 3{,}87$. Синим цветом показан результат моделирования спектра ЭПР ионов Ce^{3+}. На вставке приведены спектры ЭПР ионов Gd^{3+} в монокристалле YAG:Ce,Gd, зарегистрированные в нескольких ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла, для иллюстрации совпадения линий ЭПР в кристалле и в керамике, в которой присутствуют все возможные ориентации.

На рисунке 6 представлены спектры ЭПР в керамике YAG:Ce,Cr, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц при температурах

1,5 и 5 К, и результаты моделирования спектров ЭПР ионов Ce^{3+}, Cr^{3+} и Gd^{3+}. Хром входит в YAG в состоянии Cr^{3+} ($3d^3$, $S = 3/2$) и занимает октаэдрическую позицию алюминия. Спиновый гамильтониан для такого центра представляется в виде: $H = g_{\parallel}\mu_B \mathrm{B}_z \mathrm{S}_z + g_{\perp}\mu_B(\mathrm{B}_x \mathrm{S}_x + \mathrm{B}_y \mathrm{S}_y) + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right]$. Значения параметров $g_{\parallel} = 1{,}9776$, $g_{\perp} = 1{,}9772$ и $D = 7{,}856$ ГГц для Cr^{3+} в YAG были определены в работах [16-18]. Хром является распространенной примесью в порошках и монокристаллах YAG. Совместное легирование люминофоров на основе YAG:Ce хромом является перспективным способом увеличения количества красного излучения светодиодов на основе YAG:Ce, поэтому контроль хрома важен для технических применений.

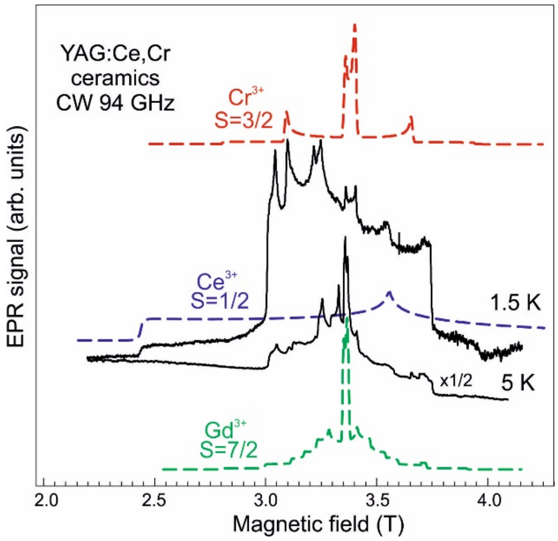

Рисунок 6. Экспериментальные и моделированные (отмеченные цветным пунктиром) спектры ЭПР в керамике YAG:Ce,Cr.

На рисунке 6 также пунктиром приведено моделирование спектра ЭПР для ионов 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 [19], остальные параметры спинового гамильтониана, вносящие незначительный вклад в усредненный спектр, не учитывались.

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 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 7 представлены спектры ЭПР мелких доноров азота в кристалле 6H-SiC, зарегистрированные в непрерывном режиме. Измерения были проведены в трех диапазонах (X, W и D) на частотах 9,4, 94 и 130 ГГц для двух ориентаций магнитного поля в кристалле B||c и B⊥c. На вставке схематически представлена кристаллическая структура 6H-SiC. Обозначены три неэквивалентные позиции азота в кристалле – гексагональная (h) и квазикубические ($k1$, $k2$).

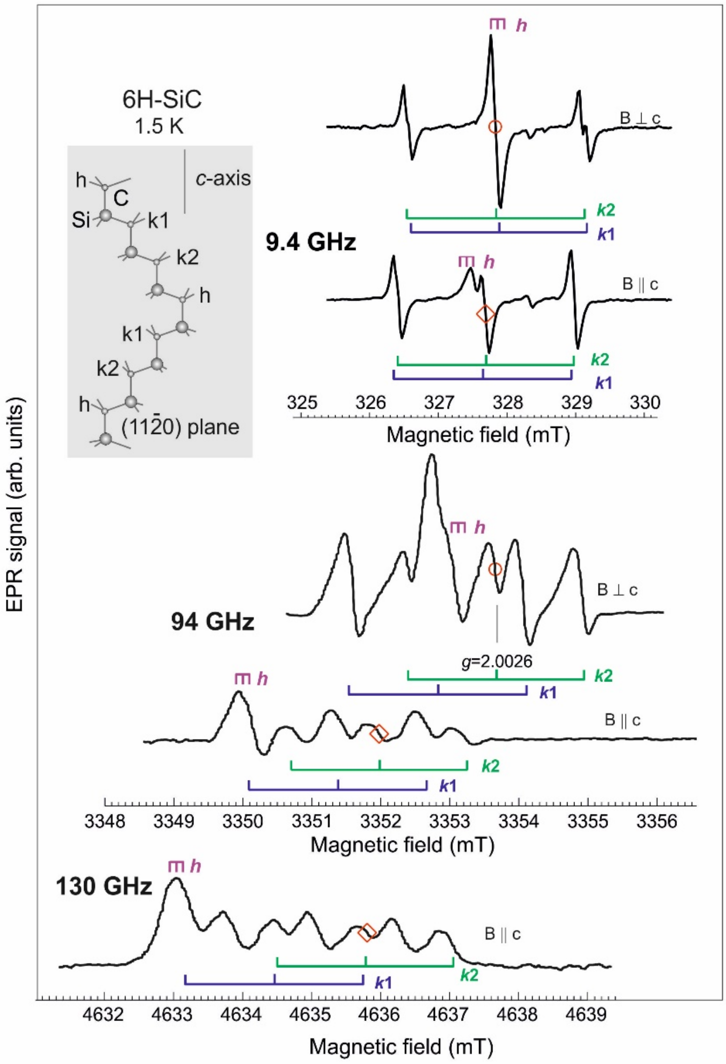

Рисунок 7. Спектры ЭПР мелких доноров азота N в кристалле 6H-SiC, измеренные в трех диапазонах (X, W и D) для ориентаций B||c и B⊥c.

Кристалл 6H-SiC состоит из тетраэдров с четырьмя связями на каждый атом, две из которых лежат в плоскости $(11\bar{2}0)$, и в направлении оси c образуется лестничная структура. Спектры ЭПР доноров азота описываются спиновым гамильтонианом с аксиальной симметрией и спином S = 1/2: $H = g_{\parallel}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B\left(B_x S_x + B_y S_y\right) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp}\left(S_x I_x + S_y I_y\right)$. Сверхтонкая структура в спектрах ЭПР обусловлена взаимодействием с ядром азота ^{14}N (I = 1, 99,63 %). Рисунок 7 наглядно демонстрирует не только увеличивающееся разрешение линий в спектрах ЭПР с увеличением частоты регистрации, но и анизотропию *g*-факторов.

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 [20]. Центры бора с мелкими акцепторными уровнями (мелкий бор) с энергией активации 0,30−0,39 эВ обычно наблюдаются эффектом Холла [21]. На рисунке 8 приведены экспериментальные и расчетные ориентационные зависимости линий ЭПР мелкого акцептора бора для гексагонального (*h*) и двух квазикубических (*k*1, *k*2) центров в кристалле 6H-SiC без учета сверхтонкого взаимодействия.

Параметры, использованные при расчете, приведены в [22]. Важно отметить, что зарегистрированные в X-диапазоне спектры ЭПР мелких акцепторов бора перекрываются. Так как сдвиги линий из-за различия в *g*-факторах находятся в пределах ширины линий, то нет возможности однозначного их разделения.

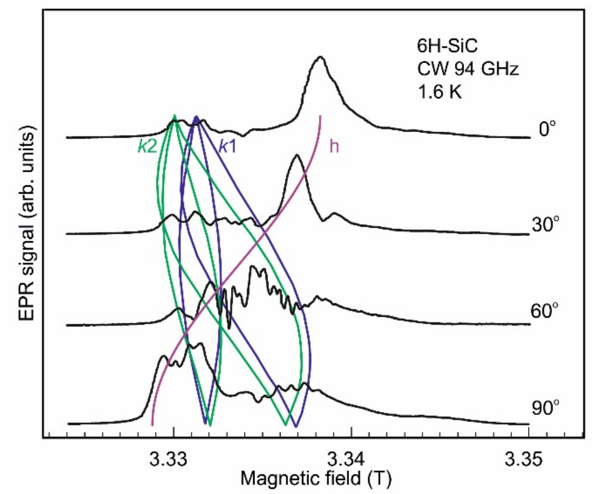

Рисунок 8. Экспериментальные и рассчитанные ориентационные зависимости линий ЭПР кристалла 6H-SiC на частоте 94 ГГц при температуре 1,6 К.

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 9 показаны спектры ЭПР некрамерсовых ионов V^{3+} (электронная конфигурация $3d^{2}$), замещающих кремний в структуре 6H-SiC. Их основное состояние $^{3}A_{2}$ – 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 изотопа ^{51}V (I = 7/2, 99,75 %).

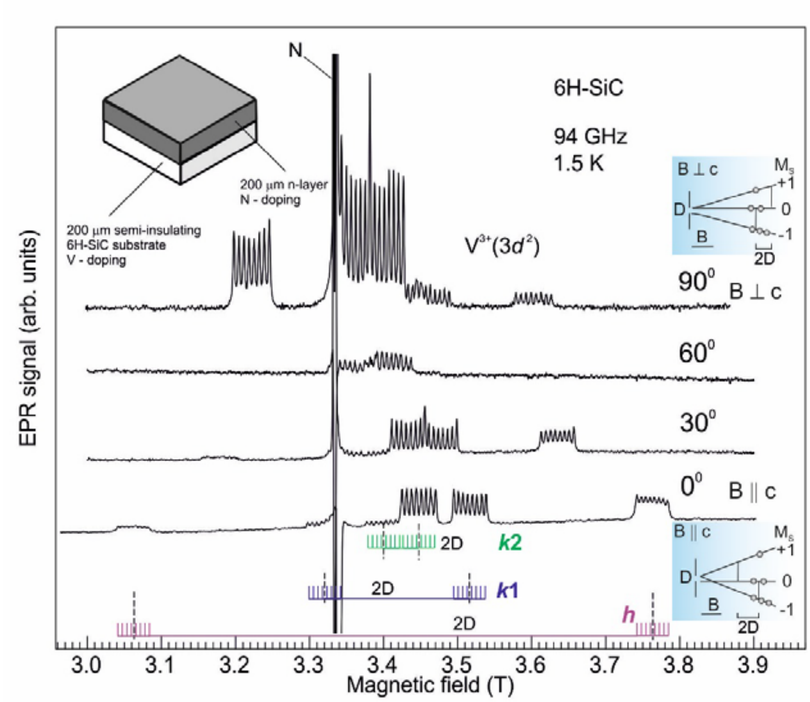

Рисунок 9. Спектры ЭПР ионов V^{3+} в 6H-SiC, измеренные на частоте 94 ГГц при температуре 1,5 К для четырех ориентаций магнитного поля.

Спектры ЭПР описываются стандартным спиновым гамильтонианом с аксиальной симметрией и спином S = 1: $H = g_{\parallel}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B\left(B_x S_x + B_y S_y\right) + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp}\left(S_x I_x + S_y I_y\right)$. Величина начального расщепления уровней в нулевом поле различается для разных центров и зависит от политипа и положения центра в решетке кристалла. Видны две группы из $2I + 1 = 8$ линий для каждой позиции ванадия в кристалле 6H-SiC.

На вставке (рисунок 9) приведены энергетические уровни для двух ориентаций магнитного поля B||c и B⊥c, кружками условно показано больцмановское распределение населенностей триплетных уровней в приближении сильных магнитных полей и низких температур. 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|.

В таблице 2 приведены экспериментально определенные характеристики ионов V^{3+} в 6H-SiC при температуре 1,5 К. Эти величины согласуются с данными, полученными в работе [23] при исследованиях в низкочастотном X-диапазоне и температуре 77 К.

Таблица 2. Экспериментально определенные характеристики ионов V^{3+} в кристалле 6H-SiC, 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

В заключении приведены основные результаты и выводы работы. Показаны преимущества работы в высокочастотном диапазоне по сравнению со стандартной техникой ЭПР. Продемонстрированы: высокое спектральное разрешение, возможность изучения систем с большими расщеплениями уровней в нулевом магнитном поле, разрешение при исследовании анизотропных свойств конденсированных сред.

1. В кристаллах иттрий-алюминиевого граната обнаружены и идентифицированы по сверхтонкой структуре некрамерсовы 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 основных публикаций автора 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. // *Физика Твердого Тела*. – 2019. – Т. 61, Вып. 10. – С. 1864–1872.

A2. Edinach, E.V. Electronic structure of non-Kramers Tb^{3+} centers in garnet crystals and evidence of their energy and spin transfer to Ce^{3+} emitters / E.V. Edinach, Yu.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, et al. // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100. – P. 104435 (1-14).

A3. Edinach, E.V. Evidence of the Excitation of Mn^{2+} spin-dependent photoluminescence in manganese-doped yttrium aluminum garnets / E.V. Edinach, D.D. Kramushchenko, A.S. Gurin, et al. // *Applied Magnetic Resonance*. – 2019. – Vol. 50. – P. 1315 – 1324.

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. // *Физика и Техника Полупроводников*. – 2020. – Т. 54, Вып. 1. – С. 103 – 110.

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.

Список цитируемой 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^{3+} 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] Petrosyan, A. Crystal growth of laser oxides in the vertical Bridgman configuration / A. Petrosyan // *J. Crystal Growth*. – 1994. – Vol. 139. – P. 372.

[7] Lewis, H.R. Paramagnetic Resonance of Ce^{3+} in Yttrium Aluminum Garnet / H. R. Lewis // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37. – P. 739.

[8] Asatryan, G.R. Family of paramagnetic centers of Ce^{3+} ions in yttrium aluminum garnet / G.R. Asatryan, D.D. Kramushchenko, Yu. A. Uspenskaya, et al. // *Phys. Solid State.* – 2014. – Vol. 56. – P. 1150.

[9] Jewett, J.W. EPR of Tb^{3+}, Pr^{3+}, Gd^{3+}, and Eu^{3+} ions in single crystal La_2O_2S / J.W. Jewett, P.E. Wigen // *J. Chem. Phys*. – 1974. – Vol. 61. – P. 2991.

[10] Baker, J.M. Electron Paramagnetic Resonance of Tm^{3+} Ions in Lanthanide Nicotinate Dihydrates / J.M. Baker, C.A. Jr. Hutchison, P.M. Martineau // *Proc. R. Soc.* – 1986. – Vol. A403. – P. 221.

[11] Konovalov, A.A. High-Frequency EPR Spectroscopy of Tb^{3+} Ions in Synthetic Forsterite / A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2014. – Vol. 45. – P. 193.

[12] Shakurov, G.S. High-Frequency EPR of Tb^{3+}-doped KPb2Cl5 Crystal / G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2004. – Vol. 26. – P. 579.

[13] 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].

[14] 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.

[15] Carson, J.W. Paramagnetic Resonance of Yb^{3+} in Aluminum and Gallium Garnets / J.W. Carson, R.L. White // *J. Appl. Phys.* – 1960. – Vol. 31. – P. 53S.

[16] Carson, J.W. Zero-Field Splitting of the Cr^{3+} Ground State in YGa and YAl Garnet / J.W. Carson, R.L. White // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32. – P. 1787.

[17] Schwee, L.J. Paramagnetic Resonance of Cr^{3+} in Yttrium Aluminum Garnet / L.J. Schwee, J.R. Cunningham // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37. – P. 449.

[18] Valentin, R. Hyperfine and transferred hyperfine interaction of Cr^{3+} in yal and lual garnets / R. Valentin, H. Luft, K. Baberschke // *Phys. Status Solidi B.* – 1971. – Vol. 48. – P. 763.

[19] 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.

[20] 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.

[21] Ломакина Г.А. Электрические свойства гексагонального SiC с примесью N и B / Г.А. Ломакина // *ФТТ*. – 1965. – № 7. – С. 600.

[22] 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.

[23] 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.