

На правах рукописи



**КРАМУЩЕНКО ДАРЬЯ ДМИТРИЕВНА**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ЭПР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ДИАГНОСТИКИ  
МАТЕРИАЛОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В КВАНТОВОЙ  
ЭЛЕКТРОНИКЕ**

специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2013

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

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор  
**Баранов Павел Георгиевич**  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор  
**Власенко Леонид Сергеевич**  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Кандидат физико-математических наук, доцент  
**Ильин Владимир Алексеевич**  
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский  
государственный электротехнический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Защита состоится 17 октября 2013г. в 16ч.30мин. на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Автореферат разослан «12» сентября 2013 г.

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



Петров А.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

На современном этапе научно-технического прогресса развитие физики конденсированного состояния характеризуется поиском новых высокотехнологичных материалов для квантовой электроники. Это разработка лазерных кристаллов, включающая синтез высококачественных многокомпонентных лазерных и нелинейных кристаллов, поиск новых материалов для создания перестраиваемых лазеров в инфракрасном диапазоне, получение быстродействующих и эффективных сцинтилляторов в области рентгеновского и гамма-излучений. В связи с дальнейшим развитием квантовой электроники резко возросла потребность в новых соединениях обладающих строго определенными как оптическими, так и физико-химическими свойствами. Важнейшие из этих свойств, такие как поглощение и люминесценция, определяются характером электронных переходов в оптических центрах. Оптические центры представляют собой собственные или примесные дефекты кристалла и их характеристики во многом определяются свойствами первой координационной сферы в решетке кристалла. Понимание свойств оптических и парамагнитных центров является базой для разработки новых кристаллов, перспективных для квантовой электроники. Не менее актуальной задачей является дальнейшее исследование физических характеристик уже известных кристаллических материалов. Очевидно, что прогресс в этой области во многом зависит от полноты изученности спектроскопических свойств активированных кристаллов. Одним из прямых методов исследования этих свойств является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), позволяющий провести химическую идентификацию парамагнитной примеси, определить спиновое состояние и валентность примеси, ее локальную симметрию и состав ближайшего окружения, структуру энергетических уровней, особенности взаимодействия с кристаллической решеткой и т.д.

Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах. Он позволяет однозначно отличить примесные ионы, изоморфно входящие в решётку, от других микровключений, позволяет вскрыть природу многоцентровости в сложных и структурно-неупорядоченных соединениях.

Спектр ЭПР позволяет получить характеристику не только парамагнитного иона в кристалле, но и самого кристалла, дефектности структуры, особенностей распределения электронной плотности, кристаллического поля, ионности-ковалентности в кристалле и, наконец, просто диагностическая характеристика материала, так как каждый ион в каждом материале имеет свои уникальные параметры. Парамагнитный центр является своеобразным зондом, дающим спектроскопические и структурные характеристики своего микроокружения. Это свойство также используется в так называемом методе спиновых меток и зондов, основанном на введении стабильного парамагнитного центра в исследуемую диамагнитную систему.

При разработке материалов для квантовой электроники особое значение имеет определение и контроль содержания примесей переходных элементов в кристалле в определенном зарядовом состоянии. Методы ЭПР и фото-ЭПР являются чрезвычайно информативными инструментами для проведения диагностики переходных и редкоземельных элементов в кристаллах на электронном уровне.

**Цели диссертационной работы** заключались в обнаружении и исследовании методами электронного парамагнитного резонанса примесных ионов переходных и редкоземельных элементов, использующихся для создания лазерных активных сред в среднем инфракрасном диапазоне, установлении их зарядового состояния и структуры на электронном уровне, проведении диагностики кристаллической структуры непосредственно лазерных активных сред, а также получении информации о сопутствующих примесях, ухудшающих рабочие характеристики лазерных материалов для минимизации их концентрации.

Для достижения поставленных целей, решались следующие **задачи**:

1. Регистрация спектров электронного парамагнитного резонанса ионов редкоземельных и переходных металлов в монокристаллах титогаллата свинца  $PbGa_2S_4$ , иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  и селенида цинка  $ZnSe$ , легированных в процессе роста примесями диспрозия и церия ( $PbGa_2S_4$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) и легированных методом диффузии примесями хрома, кобальта, железа и эрбия ( $ZnSe$ ).
2. Регистрация ориентационных зависимостей спектров ЭПР в магнитном поле.
3. Определение параметров спинового гамильтониана спектров ЭПР парамагнитных примесных центров: тензоров электронных  $g$  – факторов; констант магнитного сверхтонкого взаимодействия для изотопов примесных центров, имеющих ядерные магнитные моменты, констант тонкой структуры для центров со спином больше  $1/2$ , ширины и формы линий ЭПР.
4. Сравнение экспериментальных результатов с данными, рассчитанными с помощью специальных компьютерных программ для получения информации о химической природе примесных центров, зарядовом состоянии (валентности), электронной структуре, локализации электронной волновой функции примесного центра, структуре кристаллической матрицы в ближайшем окружении примеси.

**Научная новизна работы:**

1. Впервые исследованы спектры ЭПР ионов диспрозия и церия, замещающих ионы свинца в кристаллической решетке титогаллата свинца  $PbGa_2S_4$ , обнаружено многообразие структурного окружения примесных ионов в кристаллической решетке.
2. Обнаружение новых парамагнитных центров  $Ce^{3+}$  в  $YAG:Ce^{3+}$ , обусловленных дефектами перестановки (антисайт-дефекты) в ближайшем окружении.

3. Проведена диагностика лазерно-активных и сопутствующих примесных парамагнитных центров, образующихся в диффузионном слое кристалла селенида цинка.

4. Предложено использование ионов марганца  $Mn^{2+}$  в качестве идеальной парамагнитной метки для диагностики качества кристаллов в области диффузионного лазерно-активного слоя в кристаллах ZnSe.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается достаточной воспроизводимостью, согласованностью с результатами исследований с помощью других методов, а также их соответствием теоретическим расчетам, выполненным на специальных компьютерных программах.

#### **Научная и практическая значимость диссертационного исследования.**

Результаты исследований позволили получить новые данные о спектроскопических свойствах кристаллов титогаллата свинца, активированных редкоземельными элементами, а также иттрий-алюминиевого граната, легированного церием. Полученные данные по локализации примесей и дефектности структуры могут быть использованы при выращивании кристаллов, для повышения эффективности лазерного излучения на кристаллах  $PbGa_2S_4: Dy^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ .

ЭПР диагностика примесей в селениде цинка может использоваться при разработке режимов, позволяющих минимизировать концентрации сопутствующих примесей, ухудшающих рабочие характеристики лазерных материалов. Также было предложено использовать спектры ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в качестве идеальных меток для контроля на электронном уровне кристаллической структуры активного диффузионного слоя.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Идентифицированы спектры ЭПР ионов  $Dy^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ , замещающих ионы свинца в кристаллической решетке титогаллата свинца  $PbGa_2S_4$  и определены параметры спинового гамильтониана.

2. На основании данных ЭПР показано, что в монокристаллах  $PbGa_2S_4$  с примесью диспрозия наблюдается один тип парамагнитного центра  $Dy^{3+}$ , локализованного в положении свинца  $Pb3$  с локальной симметрией  $C_2$ , а в монокристаллах  $PbGa_2S_4$  с примесью церия наблюдается ряд парамагнитных центров, обусловленных как структурно-неэквивалентными положениями свинца, так и ионами  $Ce^{3+}$ , в ближайшем окружении которых имеются дефекты приводящие к локальной компенсации заряда.

3. В монокристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  с примесью церия обнаружен ряд новых парамагнитных центров  $Ce^{3+}$ , обусловленных дефектами перестановки (антисайт) в ближайшем окружении.

4. Идентифицированы спектры ЭПР различных переходных и редкоземельных элементов, являющихся лазерно-активными и сопутствующими примесями в

диффузионном слое лазерных материалов на основе кристаллов ZnSe, легированных ионами Cr, Co, Fe и Er.

5. Показана перспективность применения спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в качестве идеальной метки для диагностики качества кристалла ZnSe в области лазерно-активного диффузионного слоя.

#### **Апробация результатов работы.**

Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Октябрь 2010г., Краснодар, Россия), XIV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (October 18-21, 2010, St.-Petersburg, Russia), конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-запада «Физика А.СПб» (27-28 октября 2010г., Санкт-Петербург, Россия), XII Международная конференция "Физика диэлектриков" (Диэлектрики – 2011) (23-26 мая 2011г., Санкт-Петербург, Россия), XVII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Сентябрь 2011г., Краснодар, Россия), конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-запада «Физика А.СПб» (26-27 октября 2011г., Санкт-Петербург, Россия), 8-ая молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения Spinus 2011» (декабрь 2011г., Санкт-Петербург, Россия), конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-запада «Физика А.СПб» (24-25 октября 2012г., Санкт-Петербург, Россия), 9-ая молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения Spinus 2012» (3-8 декабря 2012г., Санкт-Петербург, Россия), 10<sup>th</sup> International Symposium and Summer School «NMR in Life Sciences» (Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter) (July 8-12, 2013, St.Petersburg, Russia).

**Публикации:** Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах и 10 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций. Список основных публикаций приведен в конце диссертации.

**Структура диссертации:** Диссертационная работа состоит из Введения, пяти глав, Заключения и библиографического списка.

Во **Введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели и задачи диссертационной работы, обосновывается научная и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту, а также информация о достоверности полученных результатов.

**В главе 1** представлен обзор литературы, посвященный применению, структуре, а также спектроскопическим исследованиям монокристаллов тиогаллата свинца, иттрий-алюминиевого граната и селенида цинка.

В параграфе 1.1 проанализированы литературные данные о монокристаллах тиогаллата свинца  $PbGa_2S_4$ , которые являются перспективной активной средой для лазеров среднего ИК-диапазона (3 - 5 мкм). Этот диапазон соответствует так называемому «окну прозрачности» атмосферы Земли, что приводит к малым потерям излучения при его распространении в атмосфере. Лазеры этого диапазона могут использоваться в лазерных системах локации, для экологического контроля загрязнения окружающей среды, а также в медицинских целях [1].

Затем описывается элементарная ячейка тиогаллата свинца. Структуру  $PbGa_2S_4$  можно представить в виде плоских слоев атомов Pb и атомов Ga соединенных между собой атомами S. Эти слои чередуются в направлении перпендикулярном оси [100]. Имеется 3 различных положения атомов свинца, 2 положения Ga и 4 положения S, различающихся между собой расстояниями между анионами и катионами [2, 3].

Параграф 1.2 посвящен монокристаллам иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (ИАГ, YAG), которые играют существенную роль в квантовой электронике. Интерес к этим кристаллам, активированным ионами церия, особенно возрос, в последние годы, в связи с использованием их в качестве эффективных и быстродействующих сцинтилляторов в позитронно-эмиссионной томографии в медицине. Относительно недавно люминофоры со структурой граната, активированные церием, стали использовать для светоизлучающих диодов белого цвета свечения [4, 5]. Там же приведено описание кристаллической структуры ИАГ. В элементарной ячейке существует 3 структурно-неэквивалентных положения: 16 ионов Al в октаэдрическом кислородном окружении (*a*-положения), 24 иона Al в тетраэдрическом кислородном окружении (*d*-положения) и 24 иона Y в додекаэдрическом окружении (*c*-положения) [6].

Параграф 1.3 посвящен монокристаллам селенида цинка, которые также используются для создания активных материалов для квантовой электроники (лазеров, затворов), работающих в среднем инфракрасном диапазоне [7-12].

Также описывается структура кристаллической ячейки селенида цинка ZnSe. При легировании такого кристалла ионами переходных металлов, например хромом ( $Cr^{2+}$ ), железом ( $Fe^{3+}$ ), последние замещают в решетке атомы цинка. [13, 14].

**Вторая глава** посвящена методике эксперимента. В первом параграфе представлены методы выращивания исследуемых кристаллов, а во втором - схема экспериментальной установки.

Монокристаллы тиогаллата свинца  $PbGa_2S_4:Dy^{3+}$  и  $PbGa_2S_4:Ce^{3+}$  выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера в Кубанском государственном университете (г. Краснодар). Концентрация ионов диспрозия и церия в шихте составляла примерно 0.05 ат. % и 0.1 ат. %, соответственно.

Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната, легированные ионами церия, выращивались методом вертикально направленной кристаллизации в Институте физических исследований Национальной академии наук Республики Армения (г. Аштарак).

Кристаллы ZnSe выращивались методом осаждения из газовой фазы в ФИАН им. Лебедева, г. Москва. Легирование кристаллов ZnSe ионами переходных металлов осуществлялось или в процессе роста кристалла, или с помощью метода диффузии в условиях термодинамического равновесия фаз. Диффузия производилась одновременно с двух сторон кристалла. При оптической обработке кристалла, заключающегося в полировке граней, через которые осуществлялась диффузия, с каждой из сторон кристалла снимались слои одинаковой толщины. Ориентировочно (т.к. распределение примеси в образцах неоднородное) толщина обогащенного ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$  слоя была равна 100 мкм [10].

В параграфе 2.2 представлена схема экспериментальной техники. Для измерений использовался серийный спектрометр ЭПР Jeol, работающий на частотах 9.3 ГГц (X-диапазон) с проточным гелиевым криостатом, позволяющим изменять температуру в области 4-300К.

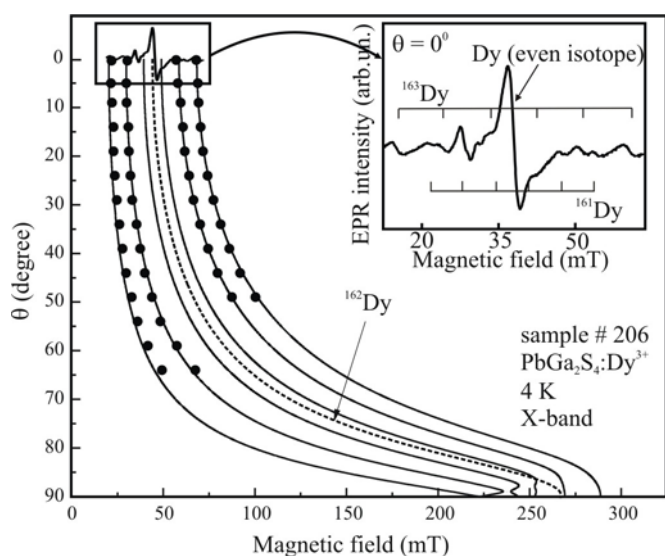
**В третьей главе** приведены экспериментальные результаты по исследованию спектров электронного парамагнитного резонанса примесных ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  [A1, A2].

Параграф 3.1 посвящен исследованию примесных ионов диспрозия в тиогаллате свинца. Природный диспрозий, кроме четного изотопа с ядерным спином  $I = 0$ , имеет также два нечетных изотопа, каждый из которых имеет ядерный спин  $I = 5/2$ . Естественная распространенность этих изотопов  $^{161}\text{Dy}$  и  $^{163}\text{Dy}$  равна 19% и 24.9%, соответственно, а отношение ядерных магнитных моментов  $^{163}\text{Dy}/^{161}\text{Dy}$  равно 1.41. Спектр Dy, приведенный на вставке к рис. 1, полностью соответствует ожидаемому для ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Две группы по шесть линий в каждой представляют собой компоненты магнитной сверхтонкой структуры (СТС) для нечетных изотопов диспрозия, а центральная интенсивная линия принадлежит четному изотопу. Отношение расстояний между линиями СТС в каждой группе соответствует отношению ядерных магнитных моментов нечетных изотопов диспрозия, отношение интенсивностей наблюдаемых линий в спектре ЭПР соответствует природной распространенности изотопов.

Парамагнитные центры  $\text{Dy}^{3+}$  проявляют аксиальную симметрию в плоскости (001) кристалла, при изменении угла  $\theta$  между внешним магнитным полем и кристаллографическими направлениями [100] и [010] этой плоскости положение линий ЭПР спектра не меняются. Спектр ЭПР ионов  $\text{Dy}^{3+}$  анизотропен в плоскости (010). Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР получены следующие значения g-тензора:  $g_{\parallel} = 15.06$ ,  $g_{\perp} = 2.47$ , при этом направления главных локальных магнитных осей иона диспрозия в тиогаллате свинца относительно кристаллографических осей решетки совпадают с направлением [001]. Следует отметить, что полученные значения величин g –



факторов являются характерными для ионов диспрозия в различных кристаллах, изученных ранее методом ЭПР [15, 16].



**Рис. 1.** Угловые зависимости СТС иона  $^{163}\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ , зарегистрированные при 4К в плоскости (010) в X-диапазоне. Кривые – расчет, точки – эксперимент. Для сравнения приведена кривая для четного изотопа (штриховая линия). На **вставке к рис. 1** приведен спектр ЭПР иона  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ , зарегистрированный в X-диапазоне при 4К, при  $\mathbf{B} \parallel [100]$

значениями известных величин для уровней  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$  свободного атома, можно заключить, что нижним уровнем иона диспрозия в тиогаллате свинца является  $\Gamma_6$ .

Параграф 3.2 посвящен исследованию монокристаллов тиогаллата свинца, легированных церием. В  $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  при низких температурах наблюдается спектр ЭПР, состоящий из большого количества компонент (более 45 линий). Спектры состоят из интенсивных линий и линий меньшей интенсивности, причем линии меньшей интенсивности (сателлитные) сгруппированы около основных линий и имеют сходные с ними угловые зависимости резонансных магнитных полей и ширины линий. Хотя церий не имеет нечетных изотопов и поэтому в спектрах ЭПР не наблюдается магнитная сверхтонкая структура, но по средним значениям g-факторов, мы приписываем эти линии церию. Причиной наблюдения такого большого числа линий в спектре ЭПР является искажение ближайшего окружения парамагнитного центра дефектом, локализованным в ближайшем окружении  $\text{Ce}^{3+}$ . Гетеровалентное замещение  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Ce}^{3+}$  требует компенсации лишнего положительного заряда. При локальной компенсации дефекты могут образовываться вакансией ионов свинца или галлия в катионном окружении  $\text{Ce}^{3+}$ .

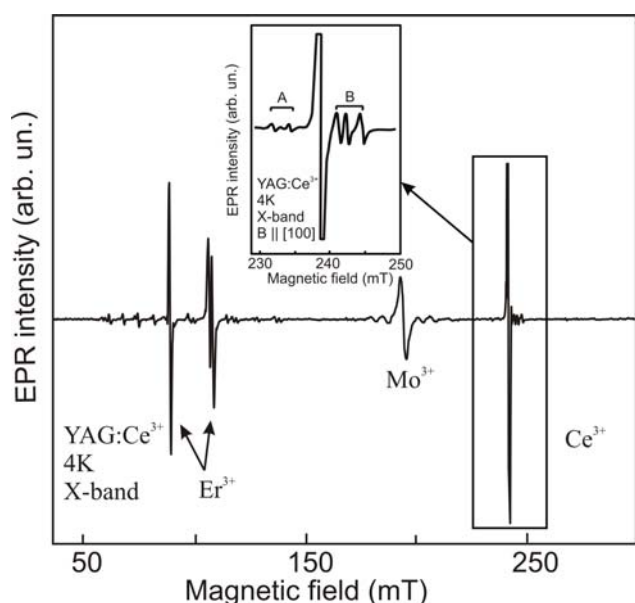
Тщательное изучение угловых зависимостей показало, что у таких центров главные магнитные оси отклоняются на угол  $\pm 5^\circ$  от кристаллографической оси [001], также изменяются параметры спинового гамильтониана.

Также были зарегистрированы ориентационные зависимости сверхтонких компонент нечетного изотопа диспрозия  $^{163}\text{Dy}$ , которые показаны на рис. 1. Там же для сравнения штриховой линией показана также угловая зависимость линии от четного изотопа диспрозия. Точки относятся к экспериментальным данным, а кривые – теоретический расчет, выполненный с помощью специальной компьютерной программы. В результате расчетов также получены параметры сверхтонкого взаимодействия (для  $\text{Dy}^{161}$ :  $A_{\parallel} = 472 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 77 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ; для  $\text{Dy}^{163}$ :  $A_{\parallel} = 675 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 111 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ).

Из сравнения экспериментальных ориентационных зависимостей g-факторов спектров ЭПР с расчетными

Из экспериментальных угловых зависимостей спектров ЭПР были рассчитаны главные значения  $g$ -тензора для четырех интенсивных линий церия (для Ce1:  $g_x = 2.43$ ,  $g_y = 2.98$ ,  $g_z = 0.83$ ; для Ce2:  $g_x = 2.65$ ,  $g_y = 2.79$ ,  $g_z = 0.79$ ; для Ce3:  $g_x = 2.34$ ,  $g_y = 3.05$ ,  $g_z = 0.79$ ; для Ce4:  $g_x = 2.43$ ,  $g_y = 3.00$ ,  $g_z = 0.83$ ), которые обусловлены нелокальной компенсацией заряда. Следует отметить, что полученные значения величин  $g$  – факторов являются характерными для ионов церия в различных кристаллах, изученных ранее методом ЭПР [15, 16].

В **четвертой главе** представлены экспериментальные результаты по обнаружению и исследованию спектров ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  [A3, A4]. В монокристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  в X-диапазоне и при низких температурах наряду с обычными спектрами (неконтролируемые примеси  $Er^{3+}$  и  $Mo^{3+}$ , а также  $Ce^{3+}$  в бездефектном регулярном окружении, рис. 2) нами обнаружен ряд новых линий, интенсивность которых меньше основной линии примерно на 2 – 3 порядка (вставка на рис. 2). Эти сигналы, сгруппированные вокруг интенсивных линий, также приписаны нами ионам  $Ce^{3+}$  на основании сходства ориентационных, температурных зависимостей и средних значений  $g$ -факторов с уже изученными сигналами  $Ce^{3+}$ .



**Рис. 2.** Спектр ЭПР в монокристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , зарегистрированный в X-диапазоне при  $B \parallel [100]$  и  $T = 4K$ . На **вставке к рис. 2** приведен сигнал ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  в большем масштабе магнитных полей

$= 0.91$ ), которые совпадают с данными работы [17].

Зарегистрированные линии малой интенсивности обусловлены ионами церия, локализованными в тех же  $c$ -узлах, в ближайшем окружении которых есть нарушения регулярности кристаллической решетки. В  $Y_3Al_5O_{12}$  стехиометрического состава такими нарушениями могут быть несвойственные замещения ионами  $Y^{3+}$  ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрических узлах, так называемые “антисайт” дефекты (дефекты

На вставке к рис. 2 приведен фрагмент спектра ЭПР, наблюдавшийся в низких магнитных полях в кристалле  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  в ориентации  $B \parallel [100]$ . Видна мощная центральная линия и линии малой интенсивности, которые по интенсивностям можно разделить, по крайней мере, на две группы А и В. Природный церий, имеет только два четных изотопа  $^{140}Ce$  и  $^{142}Ce$  с ядерным спиновым моментом  $I = 0$ . Интенсивная линия на вставке к рис. 2 обусловлена именно этими изотопами церия.

Угловые зависимости интенсивной линии в плоскостях (100) и (110) подтверждают локализацию церия в додекаэдрических узлах, также из этих угловых зависимостей были рассчитаны значения  $g$ -факторов ( $g_x = 2.74$ ,  $g_y = 1.87$ ,  $g_z$

перестановки). О возможности таких замещений в процессе высокотемпературного выращивания кристаллов сообщалось в работе [18]. О замещении ионов  $Y^{3+}$  ионами  $Al^{3+}$  в додекаэдрических узлах решетки не имеется данных, тем не менее, также возможны такие замещения. Из-за значительного отличия ионных радиусов ( $R_{Al^{3+}}=0.53 \text{ \AA}$ ,  $R_{Y^{3+}}=1.02 \text{ \AA}$ ), такие замещения приведут к изменению межатомных расстояний, и соответственно, к существенной деформации кристаллической решетки вблизи парамагнитного центра. В результате будут смещаться ионы кислорода, одновременно входящие в состав как непосредственного окружения  $Ce^{3+}$ , так и искаженного узла ( $Y^{3+}$  или  $Al^{3+}$ ). Это приведет к образованию неодинаковых кристаллических полей для тех ионов церия, в катионном окружении которых образовался такой дефектный узел.

Число и тип образованных дополнительных центров церия будут зависеть от того, какой из ближайших узлов  $Ce^{3+}$ , замещен. Очевидно, что при замещениях  $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$  или  $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$  искажения ближайшего окружения  $Ce^{3+}$  будут отличаться, сжатием и разжатием соответственно. При этом будут отличаться также параметры спектров ЭПР в том или другом случае. Спектры А и В обусловлены именно такими изменениями окружения парамагнитного центра  $Ce^{3+}$ : спектр А соответствует замещениям  $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ , а замещениям  $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$  соответствует спектр В.

**Пятая глава** посвящена диагностике еще одного лазерного материала – селенида цинка  $ZnSe$ , легированного различными ионами [А5].

Параграф 5.1 посвящен оптическим исследованиям монокристаллов селенида цинка. При комнатной температуре были зарегистрированы спектры оптического пропускания монокристаллов  $ZnSe$  в области длин волн 0.45-3.2 мкм. В номинально-чистом кристалле  $ZnSe$  во всей ИК области нет полос поглощения и имеется только межзонное поглощение, начиная с длин волн короче 0.45 мкм.

В спектре оптического пропускания  $ZnSe$ , в который хром введен методом диффузии, в ИК диапазоне, представляющем основной интерес для применений, наблюдалась одна полоса поглощения с максимумом в области длины волны 1.75 мкм. Согласно [19] эта полоса обусловлена внутрицентровыми переходами для иона  $Cr^{2+}$  между подуровнями нижнего триплета и его ближайшим возбужденным состоянием (переход  $^5T_2-^5E$ ).

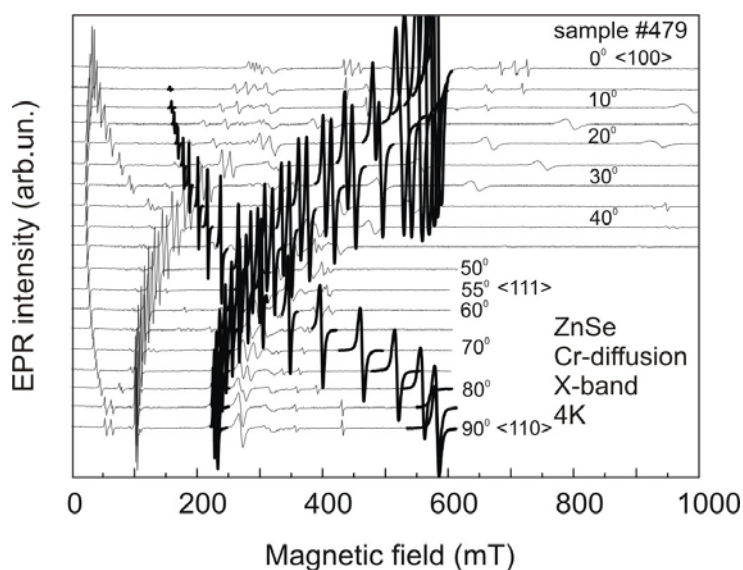
В образцах селенида цинка, легированных кобальтом методом диффузии и в процессе роста, в среднем ИК диапазоне наблюдались полосы поглощения в области 1.43 мкм и 1.65 мкм, которые соответствуют внутрицентровым переходам  $^4A_2-^4T_1$  иона кобальта  $Co^{2+}$ .

Оптические свойства кристаллов  $ZnSe$ , в которые было введено железо методом диффузии, в средней ИК-области характеризуются линией поглощения на 2.8 мкм, обусловленной внутрицентровыми оптическими переходами  $^5E-^5T_2$  иона железа.

Параграф 5.2 посвящен исследованиям селенида цинка методом ЭПР.

Подпункт 5.2.1 посвящен исследованию монокристаллов  $ZnSe:Cr$ . На рис. 3 представлены угловые зависимости спектров ЭПР дефектов, вошедших в процессе

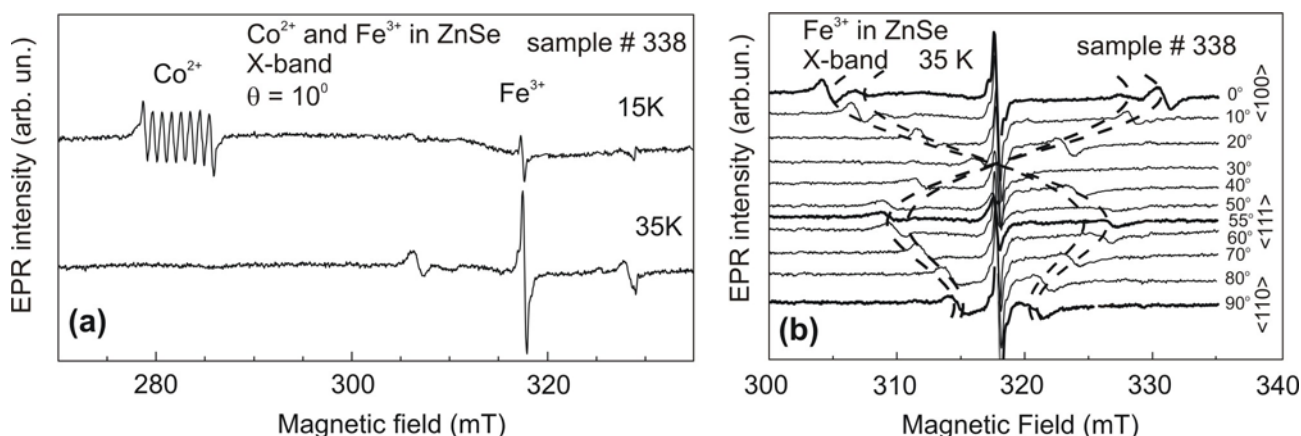
диффузии хрома в номинально чистый кристалл ZnSe. Наблюдаются многочисленные анизотропные линии ЭПР. Спектры ЭПР, принадлежащие центрам  $\text{Cr}^{2+}$ , которые и представляют основной интерес для применений, выделены жирными линиями на рис. 3.



**Рис. 3.** Угловые зависимости спектров ЭПР дефектов, вошедших в процессе диффузии в номинально чистый кристалл ZnSe, зарегистрированные в плоскости (110) при 4K в X-диапазоне. Жирными линиями выделены сигналы ЭПР, принадлежащие центрам  $\text{Cr}^{2+}$

Все остальные сигналы, принадлежащие другим примесям переходных элементов в различных зарядовых состояниях, являются нежелательными, и основной задачей дальнейших исследований является минимизация их содержания. Вместе с хромом в кристалл ZnSe происходит диффузия железа, которое, по-видимому, частично связывается с другими примесями, приводя к анизотропным спектрам ЭПР, наблюдаемым на рис. 3. ЭПР диагностика очевидно позволит минимизировать содержание этих нежелательных примесей при изготовлении лазерных материалов.

Подпункт 5.2.2 посвящен исследованию селенида цинка, легированном кобальтом. На рис. 4(a) показаны спектры ЭПР, зарегистрированные в кристалле ZnSe, выращенном с примесью кобальта. Кроме сигналов ЭПР ионов  $\text{Co}^{2+}$  наблюдаются также спектры ЭПР центров  $\text{Fe}^{3+}$  в кубическом окружении, угловые зависимости которых представлены на рис. 4(b).



**Рис. 4. (a)** Спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне при угле  $\theta = 10^0$  при 15K и 35K в кристалле ZnSe, выращенном с примесью кобальта. **(b)** Угловые зависимости спектров ЭПР центров  $\text{Fe}^{3+}$ , зарегистрированные в плоскости (110) при 35K в ZnSe:Co

Штриховые линии показывают угловые зависимости положений линий при вращении в плоскости (110), соответствующие переходам между подуровнями  $M_S=1/2 \leftrightarrow M_S=-1/2$ ,  $M_S=1/2 \leftrightarrow M_S=3/2$ ,  $M_S=-1/2 \leftrightarrow M_S=-3/2$ ,  $M_S=3/2 \leftrightarrow M_S=5/2$  и  $M_S=-3/2 \leftrightarrow M_S=-5/2$ . За исключением центрального перехода ( $M_S=1/2 \leftrightarrow M_S=-1/2$ ), линии остальных переходов уширяются из-за напряжений в кристалле, при этом наличие этих линий в спектре ЭПР отражает высокое качество кристалла.

Также наблюдались спектры ЭПР в кристаллах ZnSe:Co, легированных методом диффузии. В отличие от кристаллов, в которые кобальт вводился в процессе выращивания, спектры ЭПР центров  $Co^{2+}$  в диффузионном слое на несколько порядков более интенсивные, что свидетельствует о высокой концентрации кобальта, вводимого методом диффузии. Однако при введении кобальта методом диффузии наряду с ионами  $Co^{2+}$ , представляющими практический интерес, образуются дефекты, ухудшающие характеристики материала.

Подпункт 5.2.3 посвящен монокристаллам селенида цинка, легированных железом в процессе диффузии, в которых наблюдались спектры ЭПР ионов  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  в кубическом окружении. Спектры ЭПР ионов  $Fe^{2+}$  наблюдать не удалось; насколько нам известно, пока такие спектры методом ЭПР в кристалле ZnSe не зарегистрированы. Тем не менее, поскольку оптически ионы  $Fe^{2+}$  регистрируются и используются для создания лазеров, важно получить информацию о степени совершенства диффузионного слоя на поверхности кристалла, являющегося активным материалом для лазерного излучения.

Поскольку ионы  $Mn^{2+}$ , которые как и ионы  $Co^{2+}$  входят в качестве неконтролируемых примесей в процессе диффузии одновременно с железом, находятся в том же диффузионном слое, что и ионы  $Fe^{2+}$ , спектры ЭПР  $Mn^{2+}$  используются нами в качестве меток, для диагностики качества кристалла ZnSe в области диффузионного слоя после проведения диффузии железа. Наличие сравнительно узких линий тонкой структуры свидетельствует о высоком качестве кристалла в диффузионном слое, несмотря на высокую концентрацию железа в этом слое, которая следует из спектра оптического поглощения ионами железа.

Подпункт 5.2.4 посвящен исследованию ZnSe:Er. При 4К в кристалле ZnSe, в который эрбий вводился методом диффузии, был зарегистрирован спектр ЭПР ионов  $Er^{3+}$  с характерной сверхтонкой структурой из восьми линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием с ядерным магнитным моментом изотопа  $^{167}Er$ , имеющего ядерный спин  $I = 7/2$ , природное содержание 22.9%. Наряду с эрбием в кристалл в процессе диффузии вошел марганец. Поскольку ионы  $Mn^{2+}$  находятся в том же диффузионном слое, что и ионы  $Er^{3+}$ , спектры ЭПР  $Mn^{2+}$  могут использоваться в качестве меток, для диагностики качества кристалла ZnSe в области диффузионного слоя. Наличие сравнительно узких и интенсивных компонент тонкой структуры в спектрах ЭПР  $Mn^{2+}$ , ширина и интенсивность которых характеризует наличие напряжений в кристалле, свидетельствует о хороших кристаллических свойствах диффузионного слоя.

В **Заключении** приводятся основные результаты работы.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ**

1. Впервые исследованы спектры ЭПР ионов  $Dy^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в монокристаллах тиогаллата свинца  $PbGa_2S_4$ . Установлено, что ионы  $Dy^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  замещают ионы свинца в кристаллической решетке  $PbGa_2S_4$ . В кристалле  $PbGa_2S_4$  с примесью диспрозия (концентрация 0.05 ат. %) обнаружен парамагнитный центр в виде одиночного иона  $Dy^{3+}$ , локализованный в одном из положений свинца  $Pb3$  с локальной симметрией  $C_2$ . В кристалле  $PbGa_2S_4$ , активированном церием, наблюдается ряд парамагнитных центров ионов  $Ce^{3+}$ . Часть центров ( $Ce1, Ce2, Ce3, Ce4$ ) обусловлена структурно-неэквивалентными положениями свинца в кристаллической решетке  $PbGa_2S_4$  с нелокальной компенсацией заряда, также предполагается, что ряд линий обусловлен образованием парамагнитных центров церия  $Ce^{3+}$  рядом с точечными дефектами, обеспечивающими локальную компенсацию заряда. Главные магнитные оси центров  $Ce^{3+}$  с локальной компенсацией заряда отклонены на  $\pm 5^\circ$  относительно оси  $[001]$  кристалла. Рассчитаны параметры спинового гамильтониана спектров ЭПР иона  $Dy^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в монокристаллах  $PbGa_2S_4$ .

2. В монокристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  с примесью церия наряду с обычными спектрами ЭПР ионов  $Ce^{3+}$ , находящихся в бездефектном регулярном окружении, нами обнаружены две новые группы линий ЭПР, обусловленные ионами церия  $Ce^{3+}$ , локализованными в тех же  $c$ -узлах кристаллической решетки, но при этом в ближайшем окружении которых имеются нарушения регулярности кристаллической решетки. Такими нарушениями являются дефекты перестановки в виде замещения ионами  $Y^{3+}$  ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрических узлах или замещения ионами  $Al^{3+}$  ионов  $Y^{3+}$  в додекаэдрических узлах. Установлено, что 1 группа линий соответствует замещениям  $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ , а другая – замещениям  $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ .

3. Идентифицированы спектры ЭПР различных переходных и редкоземельных элементов в лазерных материалах на основе кристаллов  $ZnSe$ , легированных хромом, кобальтом, железом и эрбием. В результате диффузии хрома, кобальта, железа и эрбия, наряду с рабочей примесью в диффузионном слое обнаружены спектры ЭПР сопутствующих примесей, ухудшающих рабочие характеристики лазерных материалов. Показано, что ионы  $Mn^{2+}$  можно использовать в качестве идеальной метки для диагностики качества кристалла в области диффузионного слоя.

### **СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ**

- A1. Асатрян Г.Р. ЭПР ионов  $Dy^{3+}$  в монокристаллах тиогаллата свинца [Текст] / Асатрян Г.Р., Бадиков В.В., Крамущенко Д.Д., Храмцов В.А. // ФТТ. – 2012. – Т.54. – С.1164-1167.
- A2. Асатрян Г.Р. ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  в монокристаллах тиогаллата свинца [Текст] / Асатрян Г.Р., Бадиков В.В., Крамущенко Д.Д., Храмцов В.А. // ФТТ. – 2012. – Т.54. – С.1931-1934.



A3. Крамущенко Д.Д. Электронный парамагнитный резонанс центров  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната. [Текст] / Крамущенко Д.Д., Асатрян Г.Р., Успенская Ю.А. // Магнитный резонанс и его приложения Spinus 2011: материалы 9-ой Зимней молодежной школы-конференции. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2012. – С. 149-151.

A4. Asatryan H. Registration of «antisite» defects in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  by electron paramagnetic resonance. [Text] / Asatryan H., Kramushchenko D., Uspenskaya Yu. // NMR in life sciences: materials of 10<sup>th</sup> International symposium and summer school. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2013. – С. 63.

A5. Крамущенко Д.Д. ЭПР диагностика лазерных материалов на основе кристаллов  $\text{ZnSe}$ , активированных переходными элементами [Текст] / Крамущенко Д.Д., Ильин И.В., Солтамов В.А., Баранов П.Г., Калинушкин В.П., Студеникин М.И., Данилов В.П., Ильичев Н.Н., Шапкин П.В. // ФТТ. – 2013. – Т.55. – С. 234-242.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бадиков Д. Новый низкофононный кристалл тиогаллата свинца в качестве матрицы для лазеров среднего ИК-диапазона [Текст] / Бадиков Д., Бадиков В., Дорошенко М., Фентисова А., Шевырдяева Г. // Фотоника. – 2008. – Т. 4. – С. 24.
2. Peters T.E. Luminescence and Structural Properties of Thiogallate Phosphors  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  - Activated Phosphors. Part1. [Text] / Peters T.E., Baglio J.A. // J. Electrochem. – 1972. – V. 119. – P. 230.
3. Каменщиков В.Н. Оптические фононы в кристаллах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ . [Текст] / Каменщиков В.Н., Стефанович В.А., Гадьмаши З.П., Сидей В.И., Сусликов Л.М. // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – С. 338.
4. Schlotter P. Luminescence conversion of blue light emitting diodes. [Text] / Schlotter P., Schmidt R., Schneider J. // Applied Physics A. – 1997. – V. 64. – P. 417.
5. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. [Текст] / Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л., Корниенко А.А., Кравченко В.Б., Малкин Б.З., Милль Б.В., Перлин Ю.Е., Петросян А.Г., Пухов К.К., Сақун В.П., Саркисов С.Э., Свешникова Е.Б., Скрипко Г.А., Старостин Н.В., Шкадаревич А.П. // Москва, Изд. «Наука». – 1986. – 272 С.
6. Euler F. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure. [Text] / Euler F., Bruce J. // Acta Crystallographica. – 1965. – V. 19. – P. 971.
7. DeLoach L.D. Transition metal-doped Zinc chalcogenides: Spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media. [Text] / DeLoach L.D., Page R.H., Wilke G.D., Payne S.A., Krupke W.P. // IEEE J.Quantum Electron. – 1996. – V. 32 – P. 885.
8. Sorokina I.T.  $\text{Cr}^{2+}$ -doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics. [Text] / Sorokina I. T. // Optical Materials. – 2004. – V. 26. – P. 395.
9. Fedorov V.V. 3.77–5.05- $\mu\text{m}$  tunable solid-state lasers based on  $\text{Fe}^{2+}$ -doped  $\text{ZnSe}$  crystals operating at low and room temperatures. [Text] / Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A., Badikov D.V., Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Landman A.I., Podmar'kov Yu.P., Akimov V.A., Voronov A.A. // IEEE Journal of quantum electronics. – 2006. – V. 42. – P. 907.

10. Ильичев Н.Н. Суперлюминесцентный ИК лазер на кристалле  $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$ , работающий при комнатной температуре. [Текст] / Ильичев Н.Н., Данилов В.П., Калинушкин В.П., Студеникин М.И., Шапкин П.В., Насибов А.С. // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – С. 1.
11. Воронов А.А. Пассивный затвор на основе монокристалла  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  для модуляции добротности лазеров трехмикронного диапазона. [Текст] / Воронов А.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Полушкин В.Г., Фролов М.П. // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – С. 1.
12. Ильичев Н.Н. Пассивная модуляция добротности лазера на стекле с эрбием с помощью кристалла  $\text{ZnSe:Co}^{2+}$ . [Текст] / Ильичев Н.Н., Пашинин П.П., Шапкин П.В., Насибов А.С. // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37, С. 974.
13. Estle T.L. Electron paramagnetic resonance investigation of Superhyperfine structure of iron-group impurities in II-VI compounds. [Text] / Estle T.L., Holton W.C. // Phys. Rev. – 1966. – V. 150. – P. 159.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. [Текст] / Киттель Ч. // Москва, Изд. «Наука». – 1978. – 789 С.
15. Альтшулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. [Текст] / Альтшулер С.А., Козырев Б.М. // Москва, Изд. «Наука». – 1972. – 672 С.
16. Власова М.В. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. [Текст] / Власова М.В., Каказей Н.Г., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. // Киев, Изд. «Наукова Думка». – 1987. – 719 С.
17. Lewis H.R. Paramagnetic resonance of  $\text{Ce}^{3+}$  in yttrium aluminum garnet. [Text] / Lewis H.R. // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – P. 739.
18. Geller S. Thermal expansion of some garnets. [Text] / Geller S., Espinoza G.P., Fullmer L.D., Crandall P.B. // Mater. Res. Bull. – 1972. – V. 7. – P. 1219.
19. Vallin J.T. Infrared absorption in some II-VI compounds doped with Cr. [Text] / Vallin J.T., Slack G.A., Roberts S., Hughes A.E. // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2. – P. 4313.