

ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ, ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Ասատրյան Հայկ Ռաֆայելի

ՔՎԱՆՑԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԻԿԱՅԻ ՀԱՄԱՐ ՀԵՌԱՆԿԱՐԱՅԻՆ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵԶՈՆԱՆՍԱՅԻՆ ՄՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱ

Ա.04.07 – «Կոնդենսացված վիճակի ֆիզիկա» մասնագիտությամբ
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների դոկտորի զիտական
աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА
ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ասատրյան Գայկ Ռաֆաելովիչ

ЭЛЕКТРОННО ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
КРИСТАЛЛОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния»

ЕРЕВАН – 2023

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ ֆիզիկական
հետազոտությունների ինստիտուտի գիտական խորհրդում:
Պաշտոնական ֆ.մ.գ.դ., պրոֆեսոր Թրունի Կարապետ
ընդդիմախոսներ ֆ.մ.գ.դ., պրոֆեսոր Դեմիրխանյան Գագիկ
ֆ.մ.գ.դ., դոցենտ Դմիտրիև Զուրի

Առաջատար ՀՀ ԳԱԱ ռադիոֆիզիկայի եվ էլեկտրոնիկայի
Կազմակերպություն ինստիտուտ
Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2023 թ. հուլիսի 1-ին ժամը
12.00-ին, Երևանի պետական համալսարանի ֆիզիկայի 049 մասնագիտական
խորհրդի նիստում (հասցե՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան փ. 1):
Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ-ի գրադարանում:
Մեղմագիրն առաքված է 2023 թ մայիսի 22-ին:

մասնագիտական խորհրդի ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ
գիտական քարտուղար Կիսայի Պետրոսի Քալանթարյան

Тема диссертации утверждена на ученом совете института физических исследований
НАН РА

Официальные оппоненты: д.ф.м.н., профессор Труни Карапет
д.ф.м.н., профессор Демирханян Гагик
д.ф.м.н., доцент Дмитриев Юрий

Ведущая организация: институт радиофизики и электроники НАН РА
Защита состоится 1-го июля 2023 г. в 12.00 часов на заседании специализированного
совета 049 по физике Ереванского государственного университета по адресу 0025, г.
Ереван, ул. А. Манукяна, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ

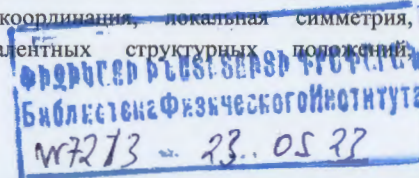
Автореферат разослан 22 мая 2023 г.

Ученый секретарь кандидат физ. мат. наук, доцент
специализированного Виталий Петросович Калантарян
совета.

Актуальность темы

В связи с дальнейшим развитием квантовой электроники резко возросла потребность в новых соединениях, обладающих строго определенными как оптическими, так и физико-химическими свойствами. В частности за последние годы интерес к гранатам значительно возрос в связи с рядом новых областей применения в квантовой электронике. К примеру, переходы $5d-4f$ иона Ce^{3+} в гранатах производят излучение квантовой эффективности, близкое к единице, в широкой полосе, от 500 до 650 нм. Система идеально подходит для люминесцентного преобразования синих светодиодов (LED) [1, 2]. Люминофор поглощает часть синего света, испускаемого светодиодом, и преобразует синий свет в желтое излучение, которое вместе с пропущенным синим, дает белый свет. Кристаллы граната, легированного церием, также являются перспективными в качестве высокоэффективных и быстродействующих сцинтилляторов [3-6] для многочисленных применений, включая ядерную физику и современные методы медицинской визуализации [7-10]. Новое направление в использовании гранатов с примесью излучающих редкоземельных ионов появилось в связи с возможностью их потенциального использования в квантовых вычислениях и квантовых коммуникациях. Кристаллы с примесью P3 ионов являются идеальными излучателями и, одновременно, спиновыми системами как электронными, так и ядерными. Недавно оптически был обнаружен магнитный резонанс на одиночном ионе Ce^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$. Такие системы являются модельными для осуществления взаимодействия между одиночными фотонами (оптическими кубитами) и одиночными спинами (спиновыми кубитами), что составляет основу для осуществления квантовых манипуляций при квантовых вычислениях и коммуникациях [11-13].

Важнейшие из этих свойств определяются характером электронных переходов в активных центрах, представляющих собой собственные или примесные дефекты кристалла, во многом определяются свойствами первой координационной сферы. Химический состав и структура центров, а, следовательно, и обусловленные ими свойства, в большой степени зависят от условий роста кристаллов. Для направленного управления процессом кристаллизации, необходимо понимание структуры активных центров и их модификаций при изменении условий роста. Анализ современного состояния физики 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 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 определить спин и валентность примеси, его локальную симметрию и состав ближайшего окружения, структуру энергетических уровней, особенности взаимодействия с кристаллической решеткой и др. Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах. Он однозначно различает примесные ионы от микровключений. При этом извлекается полная информация о данном ионе в кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронов, число неэквивалентных структурных положений.



ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, полная характеристика кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. Метод ЭПР описан в ряде монографий [14-16].

В диссертационной работе в качестве объектов исследований выбраны несколько классов материалов. Гранаты $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), ортоалюмината иттрия $YAlO_3$ и неупорядоченные системы на основе гранатов и алюминатов, вольфрамата свинца ($PbWO_4$, также PWO), собственный сегнетоэластик $K_3Na(CrO_4)_2$.

Цель диссертационной работы заключалась в обнаружении и экспериментальном исследовании методом ЭПР-спектроскопии примесных ионов переходных и редкоземельных элементов и дефектов в материалах, использующихся и перспективных для создания лазерных активных сред, эффективных и быстродействующих сцинтилляторов, сред для квантовой информатики. Установление зарядового состояния и структуры парамагнитных центров на электронном уровне, проведение диагностики кристаллической структуры непосредственно лазерных активных сред, а также получение информации о сопутствующих примесях, ухудшающих рабочие характеристики лазерных материалов для минимизации их концентрации. В основе работы лежит изучение кристаллов гранатов ($Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$), ортоалюмината иттрия $YAlO_3$, смешанных гранатов ($Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, $Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$, смешанных ортоалюминатов $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$, вольфрамата свинца $PbWO_4$ и сегнетоэластика $K_3Na(CrO_4)_2$, активированного молекулярным ионом MnO_4^{2-} .

Для достижения поставленной цели в данной работе решались следующие задачи:

- определение валентности активаторных ионов в кристаллах, локализации парамагнитных центров, их симметрии, ближайшего окружения, регистрация неконтролируемых примесей, входящих в материалы в процессе выращивания.
- применение высокочастотной ЭПР-спектроскопии, а также метода перестройки частоты микроволнового излучения для изучения кристаллов с примесью некрамерсовых ионов с большими величинами расщеплений в нулевых полях.

Все выполненные измерения сопровождаются теоретической обработкой результатов, в результате которой были получены наборы спектральных параметров.

Научная новизна полученных результатов

Проведено систематическое исследование монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$, $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$, $PbWO_4$ содержащих редкоземельные и переходные элементы методом ЭПР. Проведенные исследования показали высокую эффективность ЭПР-спектроскопии при изучении реальной структуры материалов для квантовой электроники.

1. Впервые прямым методом измерено расщепление в нулевом поле между крамерсовыми дублетами $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$ иона Mo^{3+} в кристаллах иттрий-алюминиевого граната и ортоалюмината иттрия. С помощью широкополосной ЭПР-спектроскопии получены значения расщеплений: $261,6 \pm 0,5$ ГГц для $Y_3Al_5O_{12}$ и $75,8$ ГГц для $YAlO_3$.

2. Впервые наблюдались основное и термически заселенное первое возбужденное состояние ионов Er^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$ и $(Y_{0,9}Lu_{0,1})_3Al_5O_{12}$ методом ЭПР в 3 сантиметровом диапазоне. Широкополосная ЭПР-спектроскопия подтвердила полученные результаты. Установлено наличие дополнительных центров эрбия в кристаллах иттрий-алюминиевого и смешанного гранатов, механизмы образования которых можно связать с наличием «антисайт» дефектов.

3. В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ впервые обнаружены и исследованы некрамерсовы ионы Ho^{3+} . Определена локализация гольмия в кристаллической решетке граната с локальной симметрией D_2 , величина g-фактора (16,61), константа сверхтонкого взаимодействия (10,88 ГГц) и энергетический интервал $\Delta = 114,2$ ГГц между основным и первым возбужденным подуровнями основного мультиплета 5I_8 редкоземельного иона. Зарегистрированы слабые спутанные сигналы, происхождение которых обусловлено образованием «антисайт» дефектов в окружении парамагнитных центров Ho^{3+} .

4. Впервые методом ЭПР исследованы кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, содержащие европий с компенсатором Si^{4+} . Обнаружены ионы Eu^{2+} , замещающие Y^{3+} в позиции с точечной симметрией D_2 . На основании анализа спектров в различных частотных диапазонах сделан вывод о присутствии более одного типа парамагнитных центров. Впервые зарегистрирована люминесценция ионов Eu^{2+} в образцах $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{2+}:Si^{4+}$. Люминесценция приписана к переходам с переносом заряда от ионов Eu^{2+} . В спектрах люминесценции также наблюдается более одного типа центров.

5. Впервые методом широкополосной ЭПР-спектроскопии обнаружены и исследованы некрамерсовы ионы Tb^{3+} в $Lu_3Al_5O_{12}$, замещающие ионы Y^{3+} в додекаэдрической позиции. Определены величина g-фактора 15,27, константа сверхтонкого взаимодействия 5,16 ГГц и энергетический интервал $\Delta = 109,7$ ГГц между основным и следующим возбужденным мультиплетом редкоземельного иона Tb^{3+} . Наблюдается значительная разница ширин линий ЭПР тербия в близких по структуре кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $Lu_3Al_5O_{12}$.

6. Впервые наблюдались сигналы ЭПР от некрамерсова иона Fe^{2+} , замещающего Al^{3+} в тетраэдрической позиции решетки $Y_3Al_5O_{12}$ и в октаэдрических узлах Al^{3+} в $YAlO_3$. С помощью широкополосной ЭПР-спектроскопии прямым методом определены расщепления в нулевом поле для этих ионов.

7. В кристаллах ортоалюмината иттрия, активированных редкоземельными элементами, впервые исследованы спектры ЭПР ионов Er^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} и Tb^{3+} . Рассчитаны параметры спинового гамильтониана этих ионов и константы сверхтонкого взаимодействия нечетных изотопов Er, Nd, Tb и Tm в $YAlO_3$. На основании исследований установлено, что ориентация локальных магнитных осей парамагнитных центров в решетке ортоалюмината зависит от типа иона.

8. Впервые исследованы композиционно неупорядоченные твердые растворы гранатов $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ и $Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$ по спектрам ЭПР ионов Mo^{3+} . Обнаружен ряд новых, по сравнению с $Y_3Al_5O_{12}$ и $Lu_3Al_5O_{12}$ центров Mo^{3+} , обусловленных изменениями симметрии и параметров кристаллического поля при изоморфных замещениях Y^{3+} на Lu^{3+} и Al^{3+} в октаэдре на Sc^{3+} , обусловленных статистическими флуктуациями их распределения в кристаллической решетке. Установлены симметрия, ближайшее

окружение, определены параметры спинового гамильтониана и рассчитаны вероятности образования новых парамагнитных центров при искажении ближайшего окружения парамагнитного центра.

9. Впервые экспериментально исследованы кристаллы смешанных алюминатов $Y_{1-x}Lu_xAlO_3:Ce^{3+}$. Обнаружен ряд новых по сравнению с $YAlO_3$ центров Ce^{3+} , обусловленных изменениями симметрии и параметров кристаллического поля при изоморфных замещениях Y^{3+} на Lu^{3+} в катионной подрешетке. Выявлены причины и закономерности образования новых центров. Установлены симметрия, ближайшее окружение, определены параметры спинового гамильтониана и рассчитаны вероятности образования новых центров Ce^{3+} .

10. В монокристаллах вольфрамата свинца впервые обнаружены ионы двухвалентного висмута. В образцах, активированных марганцем, наряду с обычными ионами Mn^{2+} на месте Pb^{2+} , обнаружены дефектные парамагнитные центры Mn^{4+} в вольфрамовых тетраэдрах с локальной компенсацией заряда ассоциированные с вакансией ближайшего O^{2-} . Обнаружены также центры Mn^{4+} , локализованные в узлах свинца с нелокальной компенсацией заряда, а также кластеры $Fe^{3+}-V_{Pb}$ и ион Fe^{3+} , замещающий Pb^{2+} с локальной компенсацией заряда вакансией свинца.

11. Впервые обнаружено влияние дефектов перестановки («антисайт» дефекты) на парамагнитные центры Ce^{3+} и Tb^{3+} в монокристаллах YAG. Из-за отличающихся ионных радиусов Y^{3+} и Al^{3+} искажается ближайшее окружение, симметрия и величина кристаллического поля, приводящее к образованию новых парамагнитных центров. Идентифицированы такие ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} , в окружении которых локализован «антисайт» дефект типа Y_{Al} или Al_Y . Проведена оценка концентрации антисайт дефектов методом ЭПР.

12. Впервые экспериментально обнаружен эффект локального структурного перехода в монокристаллах собственного сегнетоэластика $K_3Na(CrO_4)_2$, активированного молекулярным ионом MnO_4^{2-} . Данный новый эффект происходит при понижении температуры до 3,5 К и вызывает спонтанную локальную перестройку в области молекулярного примесного центра, а также связанные с этим другие явления.

13. Предложена модель локального структурного перехода в ян-теллеровском примесном центре MnO_4^{2-} в кристалле с ферроэластическим фазовым переходом. Это снятие орбитального вырождения основного электронного состояния (2E) примесного иона MnO_4^{2-} в моноклинном кристаллическом поле матрицы в низкотемпературной сегнетоэластической фазе кристалла. Наблюдается два типа активных центров молекулярного примесного иона MnO_4^{2-} в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$ в области структурного локального перехода, совпадающие с теоретическими результатами.

Научная и практическая ценность

В результате исследований получены новые данные о спектроскопических свойствах кристаллов гранатов, алюминатов, вольфрамов активированных редкоземельными элементами. Установление природы дефектных и примесных парамагнитных центров расширяет возможности практического применения исследованных кристаллов. Полученные данные по локализации примесей и дефектности структуры, наличие неконтролируемых примесей могут быть использованы

при выращивании кристаллов для повышения эффективности лазерного излучения на кристаллах YAG:PЗ, а данные по церий-содержащим материалам - при синтезе быстродействующих сцинтилляторов. Данные, полученные в диссертационной работе, могут быть базой при поисковых работах при получении новых материалов для квантовой электроники с улучшенными характеристиками, а также для дальнейших исследований и теоретических расчетов в области спектроскопии конденсированных сред.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. В результате проведения систематических ЭПР исследований в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ идентифицированы и исследованы примесные парамагнитные ионы Dy^{3+} , Mo^{3+} , Eu^{2+} и V^{2+} .

- установлены валентность и локализация парамагнитных центров

- зарегистрировано основное и термически заселенное возбужденное состояния иона Er^{3+}

- выявлены особенности поведения сверхтонкой структуры при сильной анизотропии константы СТВ для изотопа ${}^{163}Dy^{3+}$

- зарегистрирован междублетный переход иона Mo^{3+} (расщепление $261,6 \pm 0,5$ ГГц).

2. Регистрация ионов Ho^{3+} , Tm^{3+} , Fe^{2+} , и Tb^{3+} , имеющих большие расщепления уровней в нулевом магнитном поле в $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ возможна методом высокочастотной ЭПР при низких температурах.

3. В кристаллах $YAlO_3$, на основании ЭПР исследований идентифицированы примесные парамагнитные ионы Mo^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} .

- установлены валентность и локализация парамагнитных центров

- установлено, что ориентации локальных магнитных осей парамагнитных центров относительно кристаллографических осей зависят от типа иона.

- получено значение расщепления между дублетами $|±1/2\rangle$ и $|±3/2\rangle$ для ионов Mo^{3+} в $YAlO_3$ (75,8 ГГц).

4. Причиной уширения спектров ионов Mo^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} в композиционно неупорядоченных ($Y_{(1-x)}Lu_x$) Al_5O_{12} ($0 \leq x \leq 1$), $Y_3Al_{2-x}Sc_xAl_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) и $Y_{1-x}Lu_xAlO_3:Ce^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) является суперпозиция линий, от регулярных и центров с искаженным ближайшим окружением. Учет статистических флуктуаций в катионной подрешетке дает возможность расчета числа и вероятности образования различных центров в зависимости от состава x.

5. В номинально чистом кристалле вольфрамата свинца обнаружены неконтролируемые примеси ионов Nd^{3+} и Ce^{3+} . В легированных марганцем образцах, наряду с основными центрами Mn^{2+} , идентифицированы дефекты в виде кластеров $Mn^{4+}-V_O$ и $Fe^{3+}-V_{Pb}$. При облучении ртутной лампой обнаружены новые парамагнитные центры Bi^{2+} , замещающие ионы Pb^{2+} в кристаллической решетке $PbWO_4$.

6. Обнаружено влияния несвойственных замещений ионами Y^{3+} ионов Al^{3+} в октаэдрических позициях и ионов Al^{3+} на месте Y^{3+} (антисайт дефекты) на спектры ЭПР ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$. Предложена модель дефектного кластера. Ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} , являясь реперными, дают возможность оценить концентрацию антисайт дефектов в кристаллической решетке граната.

7. Обнаружен эффект локального структурного перехода в монокристаллах $K_3Na(CrO_4)_2$, содержащих молекулярные ионы MnO_4^{2-} при понижении температуры до 3,5 К. Особенности температурной зависимости спектров, проявляющиеся в резком уменьшении ширины линий ЭПР с понижением температуры и росте интегральной интенсивности в 2,7 раза, объясняется в рамках предложенной модели псевдоэффекта Яна-Теллера.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются систематическим характером исследований, использованием современных экспериментальных методов магниторезонансной спектроскопии, воспроизводимостью полученных результатов, сопоставлением результатов исследований на разных частотах, а также сравнением с результатами, полученными другими исследователями, их соответствием теоретическим расчетам, выполненным на специальных компьютерных программах. Описываемые в работе результаты опубликованы в реферируемых научных журналах и были представлены на российских и международных специализированных конференциях.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедших в диссертационную работу, были доложены в виде докладов на следующих конференциях: Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов. (Краснодар, 1979), II Закавказской конференции по применению радиоспектроскопии в химии, физике и биологии. (Ереван, 1979), VI Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов. (Краснодар, VII Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами РЗ и переходных металлов, (Свердловск 1985, Ленинград 1989), VII всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами РЗ и переходных металлов. – (Ленинград 1989), XXVII Congress AMPERE on magnetic resonance and related phenomena. – (Kazan 1994), International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, SCINT 95, – (Delft, The Netherlands 1995), International Conference on defects in Insulating Materials, ICDIM 96, – (Winston-Salem, North California, USA, 1996), Feofilov Symposium on spectroscopy of Crystals activated by rareearth and transition ions, 1995, 2001, 2013), XI Всероссийском семинаре-совещании “Физика лазерных кристаллов”, – (Краснодар 2004, 2005), VII Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes”. (Chernogolovka 2007), XII–XVIII Всероссийской конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, (Краснодар 2007 – 2021), Международном симпозиуме “Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования”. (Москва 2007), EUROMAR 2008, (St. Petersburg). 13-ом Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», (г. Ростов-на-Дону 2010), Конференции по физике и астрономии для молодых ученых С. Петербурга и Северо-запада. Физика А. СПб, (С. Петербург 2010 - 2014), XII, XIII Международные конференции “Физика диэлектриков” (Диэлектрики - 2011), – (С. Петербург 2011, 2014), International conference “Resonances in condensed matter”, (Kazan 2011), Международной конференции “Лазерная физика – 2011”, (Аштарак 2011), 8- и 9-ой молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения Spinus».

(С. Петербург 2011, 2012), 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школе «Материалы нано-, микро, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». (Саранск 2012), 10th meeting NMRCM, St. Petersburg 2013, International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications (MR – 70)”. (Kazan 2014), International Conference “Spinphysics, spin chemistry and spin technology” (SPCT-2015). (St. Petersburg 2015).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 117 научных работах, включающих 39 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК, рекомендованных для публикации основных результатов диссертаций, 24 трудов и 54 тезисов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Общий объем составляет 277 страниц, включая 126 рисунков и 8 таблиц. Список цитированной литературы содержит 227 наименования.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновываются актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, новизна и практическая ценность полученных результатов, даны сведения об апробации работы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава (ЭПР-спектроскопия парамагнитных центров в кристаллах иттрий-алюминиевого граната) посвящена исследованию примесных центров в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $Lu_3Al_5O_{12}$.

Практически во всех образцах $Y_3Al_5O_{12}$, выращенных методом направленной кристаллизации в молибденовых контейнерах, обнаруживаются ионы Mo^{3+} ($S=3/2$). О наблюдении ЭПР перехода $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ этих ионов и оценке расщепления (144 ± 35) ГГц между дублетами сообщалось в работе [16]. Измерения проводились на широкополосном высокочастотном (37 – 850 ГГц) ЭПР-спектрометре при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 9 мТл. Резонансные сигналы, приписываемые междублетным переходам иона Mo^{3+} , наблюдались в диапазоне 220 – 300 ГГц. На рис. 1 представлена частотно-полевая зависимость спектра для ориентаций $B \parallel [100]$ и $B \parallel [111]$. Прямым измерением удалось получить значение энергетического интервала между дублетами $|\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 1/2\rangle$, которое оказалось равным 261,6 ГГц. На рис. 2 приведены ориентационные зависимости спектров ЭПР иона Mo^{3+} в кристалле YAG при вращении в плоскости (100) при частота 272,5 ГГц. Для описания угловых и частотно-полевых зависимостей, полученных на высоких частотах, мы использовали спин-гамильтониан вида:

$$H = g_{\parallel}\beta B_z S_z + g_{\perp}\beta (B_x S_x + B_y S_y) + \frac{1}{3} b_2^0 [3S_z^2 - S(S+1)] \quad (1)$$

здесь исключены члены, ответственные за сверхтонкое взаимодействие, поскольку в эксперименте СТС была скрыта в ширине линии. Значения $g_{\parallel} = 1,965$ и $g_{\perp} = 1,958$ взяты из работы [17]. Параметр $b_2^0 = \Delta/2$ брался из измеренного экспериментального значения РНП ($\Delta = 261,6$ ГГц). Как видно имеется хорошее согласие теории и эксперимента, что свидетельствует о правильности выбранной модели ($S = 3/2$) и полученное значение РНП

хорошо согласуется с известными литературными данными. 261,6 ГГц.

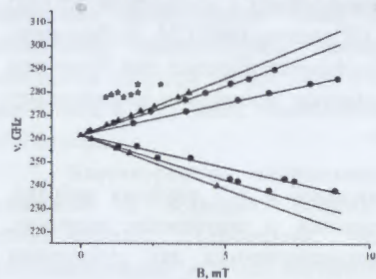


Рис. 1. Частотно-полевая зависимость переходов иона Mo^{3+} в YAG. Треугольники $B \parallel [100]$; кружки $B \parallel [111]$; звездочки – спутники, $B \parallel [100]$.

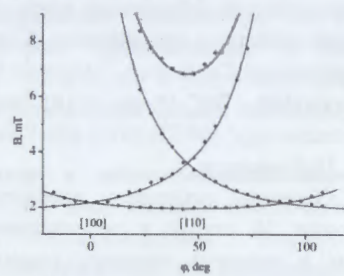


Рис 2. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Mo^{3+} в YAG. Вращение в плоскости (100). Точки – эксперимент, линии расчет.

При исследовании иона Er^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ в 3см диапазоне были обнаружены новые линии. Как видно из рис. 3 (при $T = 20$ К) в области больших полей наблюдается слабый сигнал ЭПР (Er_1^{3+}), интенсивность которого растет с ростом температуры. При повышении температуры появляется новая линия в малых полях (Er_1^{3+} , $T = 100$ К, рис. 3). При дальнейшем повышении T возрастают интенсивности обеих линий (Er_1^{3+}) как в малых, так и в больших полях. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей сигналов приведенная на рис. 4 носит характер Больцмановского распределения населенностей уровней.

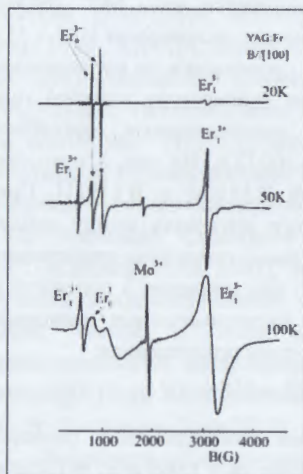


Рис.3. Спектры ЭПР основного и возбужденного (Er_1^{3+}) состояний эрбия $Er^{3+} B \parallel [001]$, $\nu = 9,23$ ГГц.

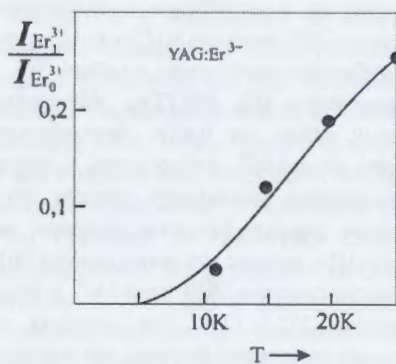


Рис. 4. Расчетная и экспериментальная (точки) зависимость отношения интенсивностей ЭПР $Er_1^{3+} (I_1)$ и $Er_0^{3+} (I_0)$

В расчетах использовались энергии первого возбужденного уровня для Er^{3+} в YAG 22 см^{-1} , взятая из работы [18]. Несомненно, новые сигналы принадлежат первому возбужденному уровню Er^{3+} . Были получены параметры, для основного $Er_0^{3+} g_x = 3,71, g_y = 7,75, g_z = 7,35$ и возбужденного состояний $Er_1^{3+} g_z = 2,036 \pm 0,005, g_x = 1,995 \pm 0,001, g_y = 14,6 \pm 0,1$. В $Y_3Al_5O_{12}$ для возбужденного состояния Er_1^{3+} наблюдается соотношение $g_z > g_x, g_y$, а для основного - $g_z < g_x, g_y$. Примечательным фактом является четкое наблюдение магнитной сверхтонкой структуры в ЭПР возбужденного состояния Er^{3+} , позволяющее однозначно интерпретировать результаты.

Исследовались также кристаллы $Lu_3Al_5O_{12}$, активированные эрбием. На рис. 5 приведен спектр ЭПР основного Er_0^{3+} и термически заселенного первого возбужденного состояний ионов эрбия Er_1^{3+} в $Lu_3Al_5O_{12}$ при $T = 45$ К. Из ориентационных зависимостей резонансных полей получены следующие значения эффективных g-факторов при ориентации $B \parallel [110]$ для Er_0^{3+} : $g_1 = 8,18, g_2 = 5,37$; для Er_1^{3+} 10,4 и 2,18 соответственно.

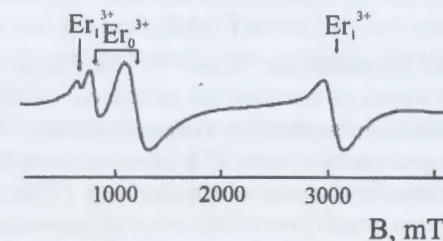


Рис. 5. Спектры ЭПР основного Er_0^{3+} и возбужденного Er_1^{3+} состояний эрбия в LuAG при $B \parallel [001]$, $\nu = 9,23$ ГГц и $T = 45$ К.

Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей спектров ЭПР Er_0^{3+} и Er_1^{3+} в LuAG несколько отличается от YAG, что вызвано большей энергией расщепления между основным состоянием и возбужденным (36 см^{-1}). Широкополосная ЭПР-спектроскопия позволила подтвердить результаты, полученные в 3 см-диапазоне и установить наличие дополнительных центров эрбия в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$. Дополнительные центры обусловлены наличием «антисайт» дефектов в матрице.

Были обнаружены и исследованы ионы Dy^{3+} в гранате. Однозначная интерпретация была сделана на основании наблюдаемой сверхтонкой структуры от нечетных изотопов ^{161}Dy и ^{163}Dy . Из ориентационных зависимостей спектров получены следующие главные значения g-тензора: $g_x = 19,0 \pm 0,5, g_y = 0,75 \pm 0,05$ и $g_z = 0,43 \pm 0,1$. Рассчитаны параметры сверхтонкого взаимодействия: $^{163}Dy A_x = 736 \cdot 10^{-4}, A_y = 50 \cdot 10^{-4}, A_z = 40 \cdot 10^{-4} (\text{см}^{-1})$; для $^{161}Dy A_x = 532 \cdot 10^{-4}, A_y = 36 \cdot 10^{-4}, A_z = 29 \cdot 10^{-4} (\text{см}^{-1})$. Выявлено, что сильная анизотропия константы СТВ приводит к искажению сверхтонкой структуры. На рис. 6 приведены угловые зависимости сверхтонкого расщепления (сплошные кривые - расчет, точки - эксперимент, жирные линии - четный изотоп) иона Dy^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ в

высоких магнитных полях при частоте 9,3 ГГц и $T = 8$ К. А на рис. 7 приведен спектр при углах 86° и 90° , где эквидистантность СТС полностью нарушена.

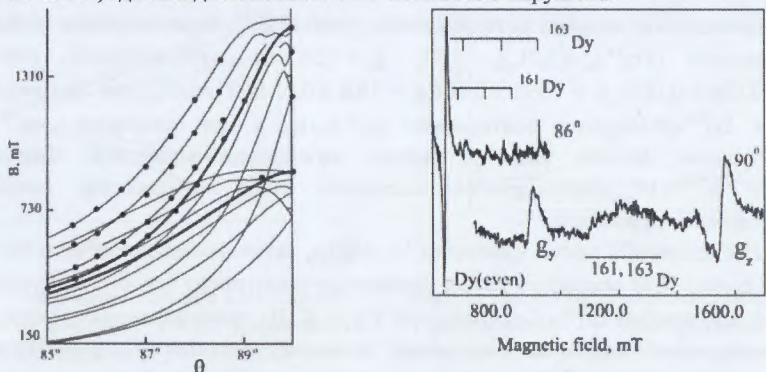


Рис. 6. Угловые зависимости сверхтонкой структуры иона ^{161}Dy в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $T = 8$ К

Рис. 7. Спектры ЭПР Dy^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $\theta = 86^\circ$ и 90° в плоскости (110), $\nu = 9,3$ ГГц и $T = 8$ К.

Были исследованы некрамерсовы ионы Ho^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Все измерения выполнены в коллинеарной взаимной поляризации постоянного и микроволнового поля ($B_0 \parallel B_1$). Сигналы ЭПР иона Ho^{3+} наблюдались в диапазоне частот 114 – 170 ГГц. На рис. 8 приведен вид спектра на частоте 170 ГГц. Восемь линий СТС однозначно свидетельствуют о принадлежности сигналов иону гольмия (^{165}Ho , $I = 7/2$, 100 %). Из угловых зависимостей спектров можно утверждать, что Ho^{3+} замещает Y^{3+} . Направления максимального g-фактора центров совпало с направлениями $\langle 001 \rangle$. Для ориентации $B \parallel \langle 001 \rangle$ была измерена частотно-полевая зависимость спектров ЭПР, приведенная на рис. 9. Эффективный спин-гамильтониан имеет вид

$$H = \Delta S_x + A I_z S_z + g_z \mu_B B_z S_z \quad (2)$$

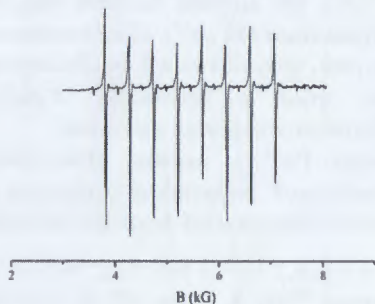


Рис. 8. Спектр ЭПР иона Ho^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Частота 170 ГГц, ориентация $B \parallel \langle 001 \rangle$.

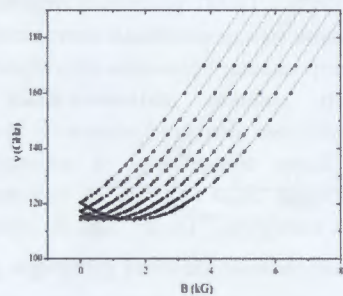


Рис. 9. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР Ho^{3+} при $B \parallel \langle 001 \rangle$. Точки – эксперимент.

Соответствующие зависимости резонансных частот ν от магнитного поля, параллельного оси z для ионов гольмия определяются выражением

$$h\nu = [\Delta^2 + (Am + g_z \mu_B B_z)^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где m определяют проекции ядерного спина ($\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$) на направление электронного магнитного момента. Угловая зависимость спектров ЭПР тогда будет определяться выражением

$$B(\theta) = \frac{((h\nu)^2 - \Delta^2)^{1/2} - Am}{g_z \mu_B \cos \theta}, \quad (4)$$

где θ - угол между внешним магнитным полем B и кристаллографическими направлениями. Моделированием частотно-полевых зависимостей величины начального расщепления квази-дублета получены следующие параметры спектров ЭПР. $\Delta = 114,2$ ГГц, $g = 16,61$, $A = 10,88$ ГГц.

В разделе 1.7 приводятся данные исследованию спектра ЭПР некрамерсова состояния железа в кристалле YAG. Основное состояние иона Fe^{2+} ($d^4, ^5D$) имеет спин $S = 2$. Линии ЭПР наблюдались при коллинеарной поляризации микроволнового магнитного поля ($B_0 \parallel B_1$). Из анализа спектров сделан вывод о тетраэдрической координации ионов Fe^{2+} . Используя спиновый гамильтониан с эффективным спином $S = 1/2$, получены значения спектральных параметров ($g = 8,3 \pm 0,1$; $\Delta = 110,2 \pm 0,5$ ГГц). Направление оси z (вдоль оси четвертого порядка) и число магнитно-неэквивалентных центров (6) позволяют сделать вывод, что примесь локализована в кислородном тетраэдре (симметрия S_4).

Проводились ЭПР измерения в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с примесью европия, как в 3 см диапазоне РЭ 1301 и (JEOL), так и в широкой области частот 22 – 150 ГГц. Были обнаружены сигналы ЭПР, принадлежащие ионам Eu^{2+} ($4f^7, S = 7/2$), проявляющие магнитную сверхтонкую структуру, (^{151}Eu и ^{153}Eu с ядерными спинами $I = 5/2$). Зарегистрированный спектр приведен на рис. 10. Из ориентационных зависимостей и числа магнитно-неэквивалентных положений был сделан вывод о том, что ионы Eu^{2+} в гранате локализованы в додекаэдрических узлах решетки, замещая при этом иттрий.

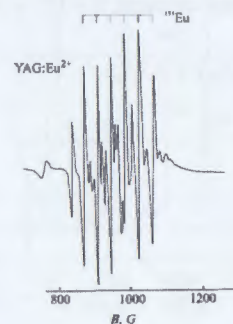


Рис. 10. Линия ЭПР Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\nu = 9,38$ ГГц, $H \parallel [111]$ и $T = 77$ К.

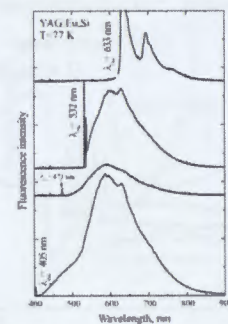


Рис. 11. Люминесценция $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Si}^{4+}$ при различной длине волны λ_{exc} $T = 77$ К.

Исследовалась также люминесценция в серии кристаллов $Y_3Al_5O_{12}: Eu, Si$ с различными концентрациями ионов активатора и со-активаторов и отличающихся условиями роста. Люминесценция образцов возбуждалась при помощи непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны излучения $\lambda = 405$ нм, твердотельных лазеров с диодной накачкой (DPSS) с $\lambda = 473$ и 532 нм и гелий-неонового лазера с $\lambda = 633$ нм. Для измерения времени жизни люминесценции использовался импульсный твердотельный лазер с диодной накачкой (Q-switched DPSS) с длиной волны излучения 532 нм, длительностью импульса 10 нс, частотой повторения импульсов 10 КГц и средней мощностью 30 мВ. Спектры люминесценции, приведенные на рис. 11 регистрировались при помощи решеточного спектрометра (разрешение 1 нм) с CCD-детектором. Для измерения времени жизни люминесценции использовался двойной решеточный монохроматор (разрешение 0,4 нм) с фотоумножителем, работающим в режиме счета фотонов, и старт/стопная методика регистрации фотонов. Измерения проводились при комнатной и $T = 77$ К. Обнаружено, что в значительной части образцов люминесценция отсутствовала. Спектры люминесценции свидетельствуют о существовании нескольких различных люминесцирующих центров в $Y_3Al_5O_{12}$.

В разделе 1.11 приведены результаты обнаружения и исследования иона Tb^{3+} в кристалле $Lu_3Al_5O_{12}$. В диапазоне 37 - 210 ГГц впервые зарегистрированы спектры ЭПР этого иона в LuAG. Наличие четырех линий СТС (^{159}Tb , $I = 3/2$, распространенность 100%) однозначно свидетельствует о принадлежности спектра иону Tb^{3+} . Локализация тербия в додекаэдре подтверждается характерной угловой зависимостью спектров ЭПР, измеренной на частоте 175 ГГц. Было обнаружено несколько различных парамагнитных центров. Наиболее интенсивные линии принадлежали ионам тербия, локализованным в додекаэдрических позициях. На рис. 12 представлен вид спектра ЭПР иона Tb^{3+} полученный на частоте 150,7 ГГц в монокристалле $Lu_3Al_5O_{12}$, а на рис. 13 приведены их угловые зависимости. Для нахождения спектроскопических параметров парамагнитного центра использован спин-гамильтониан (5) с эффективным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$.

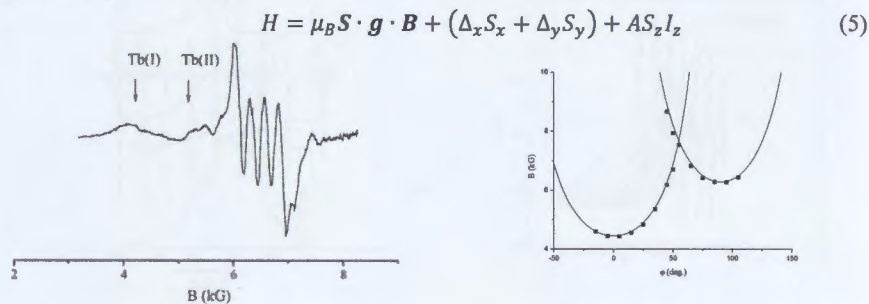


Рис. 12. Спектр ЭПР иона Tb^{3+} в лютеций-алюминиевом гранате при $T = 4,2$ К, $B \parallel \langle 100 \rangle$ и частоте 175 ГГц.

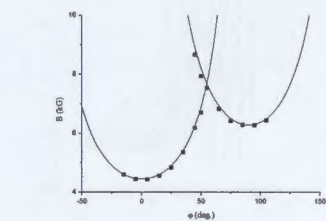


Рис. 13. Угловые зависимости спектров ЭПР Tb^{3+} , $\nu = 150$ ГГц, $T = 4,2$ К. Вращение в (110), $\varphi = 0^\circ - B \parallel \langle 100 \rangle$. Точки эксперимент.

где, μ_B – магнетон Бора, $S = 1/2$ - эффективный электронный спин. Первый член в (5) описывает Зеемановское взаимодействие, второй - расщепление электронных уровней в нулевом магнитном поле $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2)^{1/2}$, а последний - сверхтонкое взаимодействие с константой A . Используя выражения для уровней энергии и экспериментальные данные, определены спектроскопические параметры (g -факторов и Δ для центров тербия в LuAG). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры центров Tb^{3+} в кристалле $Lu_3Al_5O_{12}$.

Центр	g_z	A_z (ГГц)	Δ (ГГц)
Tb^{3+}	15,27	5,16	109,7
Tb^{3+} (I)	15,17	-	146,96
Tb^{3+} (II)	15,56	-	128,04

Обнаружены также спутанные сигналы малой интенсивности, показанные стрелками на рис. 12, также принадлежащие ионам Tb^{3+} , локализованным в c -узлах. Эти сигналы обусловлены наличием антисайт дефектов в окружении парамагнитного центра. Обращает на себя внимание наблюдаемая значительная разница ширины линий ЭПР тербия в близких по структуре кристаллах лютеций-алюминиевого и иттрий-алюминиевого граната, почти в 3 раза.

Вторая глава (ЭПР-спектроскопия примесных центров в кристаллах ортоалюмината иттрия) посвящена исследованию активированных кристаллов $YAlO_3$.

На рис. 14 приведены спектры ЭПР ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} , в монокристалле $YAlO_3$, зарегистрированные в ориентациях $B \parallel a$, $B \parallel b$ и $B \parallel c$ при $T = 10$ К и частоте 9,24 ГГц, на спектрометрах JEOL и ERS-230.

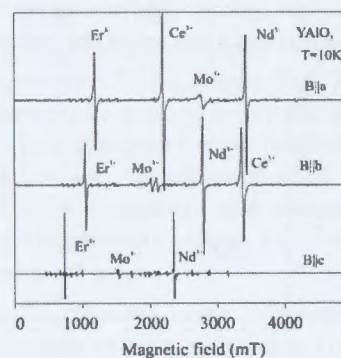


Рис. 14. Спектры ЭПР ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в $YAlO_3$ при различных ориентациях $\nu = 9,24$ ГГц и $T = 12$ К.

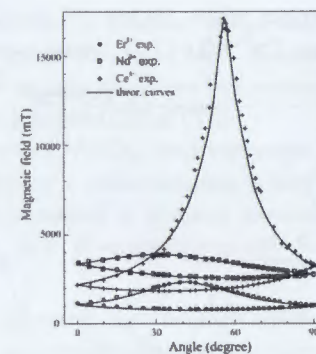


Рис. 15. Угловые зависимости резонансных магнитных полей ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} , плоскости (a-b).

На рис. 15 приведены экспериментальные (точки) и расчетные ориентационные зависимости магнитного поля при вращении кристалла в плоскости (a-b). Эти

зависимости описываются спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$. Параметры спектров приведены в таблице 2. Обнаружено, что различные парамагнитные редкоземельные ионы, замещающие ионы Y^{3+} в $YAlO_3$ и локализованные в одних и тех же узлах, тем не менее, имеют различные направления локальных магнитных осей z и y относительно кристаллографических осей кристалла. Значения этих углов приведены в таблице 2.

Таблица 2 Параметры спинового гамильтониана ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$.

Ион	g_x	g_y	g_z	Изотоп	$A_x, 10^{-4} \text{см}^{-1}$	$A_y, 10^{-4} \text{см}^{-1}$	$A_z, 10^{-4} \text{см}^{-1}$	θ от a в $(a-b)$
Er^{3+}	8,812	9,142	2,801	^{167}Er	280	335	350	$41,4^{\circ}$
Nd^{3+}	2,565	2,81	1695	^{145}Nd	295	256	192	$30,5^{\circ}$
Nd^{3+}	2,565	2,81	1695	^{145}Nd	186	184	69	$30,5^{\circ}$
Ce^{3+}	0,395	0,388	3,614	-	-	-	-	$31,8^{\circ}$

ЭПР Tm^{3+} в $YAlO_3$. На основании исследования спектров ЭПР кристаллов $YAlO_3$ обнаружены и однозначно интерпретированы спектры ЭПР примесных ионов Tm^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} . При этом направления магнитных моментов лежат в плоскости (ab) и составляют 55° с осью a . Спектры регистрировались в частотном интервале 90 – 160 ГГц при коллинеарном расположении переменного B_1 и постоянного B_0 магнитных полей. На рис. 16 представлены примеры зарегистрированных сигналов ЭПР ионов Tm^{3+} в $YAlO_3$. Угловые зависимости производились при вращении кристалла

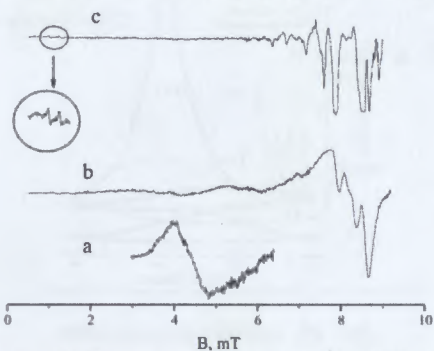


Рис. 16. Спектры ЭПР иона Tm^{3+} в $YAlO_3$. (a) Частота 98,7 ГГц, $B || a$. (b) – 117 ГГц, $B || a$; (c) – 149 ГГц, $B || z$.

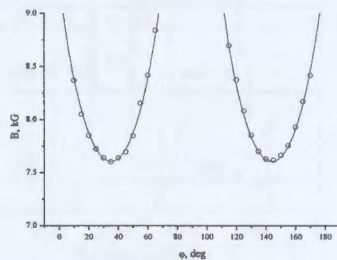


Рис. 17. Угловая зависимость спектров ЭПР Tm^{3+} в $YAlO_3$. Точки – эксперимент, $\nu = 150$ ГГц, 90° соответствует $B || a$.

в плоскостях (ac) и (ab) , в (ab) приведены на (рис. 17). Из частотно-полевой зависимости для ориентации $B || z$ получена величина расщепления в нулевом поле (89 ГГц) и g -фактора ($g_z = 10,9$). Были зарегистрированы также узкие слабые пары линий (в увеличенном масштабе на рис. 16), природа которых, по-видимому, связана с обменно связанными парами $Cr^{3+} - Tm^{3+}$.

В разделе 2.6.4. приведены результаты по обнаружению ионов Tb^{3+} в $YAlO_3$. На рис. 18 представлен вид спектра ЭПР иона Tb^{3+} зарегистрированный при частоте 41 ГГц в ориентации, когда магнитное поле лежит в плоскости (ab) и отклонено от направления “ a ” на 34° . На рис. 19 показаны угловые зависимости (точки – эксперимент) спектров ЭПР ионов Tb^{3+} в $YAlO_3$ в плоскости (ab) . Получены следующие значения параметров спектров: $g = 17,55$, $\Delta = 4,29$ ГГц, $A_j = (g_j/g)A = 537$ МГц.

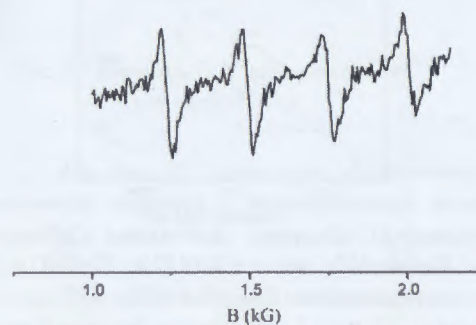


Рис. 18. Спектр ЭПР иона Tb^{3+} в $YAlO_3$. Частота 41 ГГц и $T = 4,2$ К.

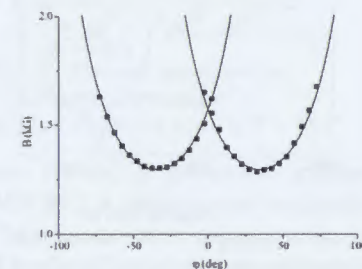


Рис. 19. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Tb^{3+} в $YAlO_3$. Вращение в плоскости (ab) .

Далее прямым методом измерено расщепление в нулевом магнитном поле между крамерсовыми дублетами $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$ примесного иона Mo^{3+} замещающие Al^{3+} в кристаллах $YAlO_3$, равное 75,8 ГГц. Обращает на себя внимание большая разница этой величины по сравнению с иттрий алюминиевым гранатом (261,6 ГГц).

Был обнаружен также парамагнитный центр в $YAlO_3$, энергетическая схема уровней которого представляет собой синглет и дублет с расщеплением между ними 215,2 ГГц. На основании числа неэквивалентных положений и угловых зависимостей этот центр приписан ионам Fe^{2+} , замещающим Al^{3+} в кристаллической решетке ортоалюмината иттрия.

В третьей главе (Неупорядоченные системы на основе гранатов и ортоалюмината иттрия) исследованы статистически неупорядоченные твердые растворы, кристаллы $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$ с примесью Ce^{3+} , $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, содержащие ионы Mo^{3+} и Er^{3+} , а также $Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) с Mo^{3+} . Особенностью спектров ЭПР этих сложных соединений является уширение спектральных линий. Причиной этого является суперпозиция линий, как основного, так и от центров, возникающих из-за статистических флуктуаций в распределении дополнительной примеси в катионной подрешетке и искажающих ближайшее окружение парамагнитного центра.

Интенсивности и количество дополнительных пиков зависят от концентрации дополнительной примеси и растут с x . Для примера на рис. 20 и 21 приведен вид спектров иона Ce^{3+} в твердых растворах $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$ для $x = 0, 1$ и $0,3$. В интервале углов, приведенных на рисунках при вращении внешнего магнитного поля B в плоскости кристалла c наблюдается наилучшее разрешение дополнительных линий ЭПР.

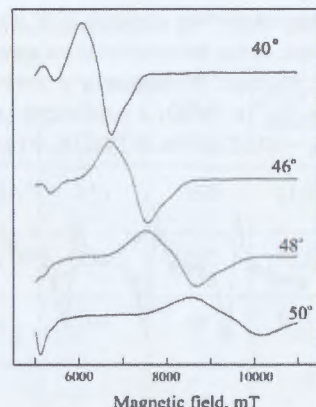
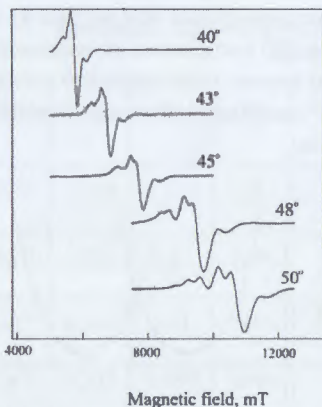


Рис. 20. Спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в $Y_{0,9}Lu_{0,1}AlO_3$ при $\nu = 9,24$ ГГц, $T = 9$ К в интервале углов θ от 40 до 50° .
Рис. 21. Спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в $Y_{0,7}Lu_{0,3}AlO_3$ при $\nu = 9,24$ ГГц, $T = 9$ К в интервале углов θ от 40 до 50° .

В таблице 3 приведены значения g -факторов иона Ce^{3+} в $YAlO_3$ и дополнительных центров в $Y_{0,9}Lu_{0,1}AlO_3$ при $\nu = 9,24$ ГГц, $T = 9$ К для значения угла $\theta = 50^\circ$ между внешним магнитным полем и кристаллографическим направлением a в плоскости c , равном 50° , при котором наблюдается наилучшее разрешение спектра. Многообразие центров Ce^{3+} в $YLuAP$ зависит от концентрации (x) и конфигурации расположения ионов Lu^{3+} в узлах иттриевой подрешетки. В одном и том же кристалле образуются новые

Таблица 3 Значения эффективных g -факторов иона Ce^{3+} в $YAlO_3$ и дополнительных центров Ce^{3+} в $Y_{0,9}Lu_{0,1}AlO_3$ при $\nu = 9,24$ ГГц, $T = 9$ К и $\theta = 50^\circ$.

Центр	Ce1	Ce2	Ce:YAP	Ce3	Ce4	Ce5	Ce6
$g_{эфф}$	0,581	0,594	0,626	0,646	0,685	0,715	0,746

центры с искаженным ближайшим окружением иона Ce^{3+} . Для объяснения природы новых центров Ce^{3+} была рассмотрена структура ближайшего окружения парамагнитного центра в кристаллической решетке. Каждый ион Ce^{3+} в $YAlO_3$ в непосредственном окружении имеет 8 ионов O^{2-} , образующих искаженный додекаэдр. В следующую сферу входят 6 ионов Y^{3+} или Lu^{3+} на трех различных расстояниях 3,641 Å, 3,792 Å и 3,730 Å, образуя искаженный октаэдр. Были рассчитаны число и вероятности образования новых центров. При всех возможных комбинациях расположения ионов Y^{3+} и Lu^{3+} вокруг Ce^{3+} в $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$ возможно образование 27 различных парамагнитных центров.

На рис. 22 приведена концентрационная зависимость интенсивности дополнительных центров Er^{3+} в $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ от содержания ионов Lu^{3+} (x). Из рисунка видно, что наряду с линией Er_1^{3+} (возбужденное состояние) наблюдаются новые линии, обозначенные как $Er_1(1)$ и $Er_1(2)$ (также возбужденные состояния).

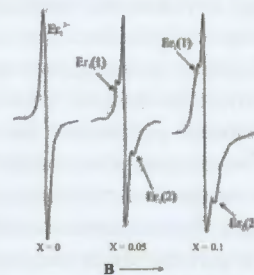


Рис. 22. Спектры ЭПР центров Er^{3+} в $(Y_{0,95}Lu_{0,05})_3Al_5O_{12}$.

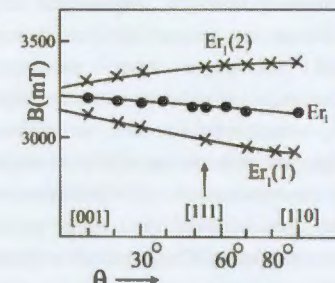


Рис. 23. Угловые зависимости магнитных полей Er^{3+} в $(Y_{0,95}Lu_{0,05})_3Al_5O_{12}$ $\nu = 9,35$ ГГц, $T = 10$ К.

На рис. 23 приведены экспериментальные (точки) и расчетные угловые зависимости основной и дополнительных линий ЭПР Er^{3+} в увеличенном масштабе. Получены следующие значения g -факторов для дополнительных центров: $g_x Er_1(1) = 2,051$ и $g_x Er_1(2) = 1,947$. Рассчитаны число и вероятности образования новых центров. При всех возможных комбинациях расположения ионов Y^{3+} и Lu^{3+} вокруг Er^{3+} в кристаллической решетке $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ возможно образование 12 различных типов парамагнитных центров.

Обнаружен также ряд новых по сравнению с YAG и $LuAG$ парамагнитных центров Mo^{3+} , образующихся при замещении Y^{3+} на Lu^{3+} и $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$ и Al^{3+} в октаэдрических узлах на ионы Sc^{3+} в $Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$, где $0 \leq x \leq 2$. Рассчитаны вероятности образования и число образуемых центров в зависимости от состава x . При всех возможных комбинациях расположения ионов Y^{3+} и Lu^{3+} вокруг Mo^{3+} в $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ возможно образование 13 различных типов парамагнитных центров, а в $Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$ 22. Показано, что при стехиометрическом составе $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ ($x = 2$) ионы Sc^{3+} , помимо октаэдрических, замещают также ионы Y^{3+} в додекаэдрических узлах. Установлены симметрия, ближайшее окружение и определены параметры спинового гамильтониана аксиальных и ромбических центров Mo^{3+} в $YLuAG$ и $YScAG$ при малых концентрациях дополнительной примеси $x \leq 0,16$.

В четвертой главе (ЭПР монокристаллов вольфрамата свинца $PbWO_4$) приведены результаты исследования кристаллов $PbWO_4$, как беспримесных, так и активированных, с образованием различных дефектов. В спектрах ЭПР номинально чистых кристаллов PWO были обнаружены две линии с достаточной интенсивностью для подробного исследования. Обе линии наблюдались при температурах ниже 30 К и проявляли аксиальную симметрию с осью $z \parallel [001]$, и имели одно магнитно-неэквивалентное положение. Линия, имеющая g -факторы $g_{\parallel} = 1,362$ и $g_{\perp} = 2,594$, приписана ионам Nd^{3+} на основании четко наблюдаемой магнитной СТС.

Идентификации второй линии ЭПР с g -факторами $g_{\parallel} = 2,677$ и $g_{\perp} = 1,516$, основывалась на времени спин-решеточной релаксации характерной для редкоземельных элементов, отсутствии ядерного спина и значении среднего g -фактора. Этот центр обусловлен ионом Ce^{3+} .

В активированных марганцем образцах, наряду с основным интенсивным тетрагональным центром Mn^{2+} [19] в исследуемых образцах обнаружены очень слабые спектры как минимум трех центров. На основании подробного анализа экспериментальных результатов можно утверждать, что один из центров, обусловлен ионом Mn^{4+} , заместившим W^{6+} и имеющим в ближайшем окружении вакансию кислорода. Другим дефектным центром является ион Mn^{4+} находящийся в позиции Pb^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда. Спектр такого центра приведен на рис. 24. Штриховые стрелки показывают расщепление одной из сверхтонких компонент. Сплошными стрелками отмечены сигналы не принадлежащие центру.

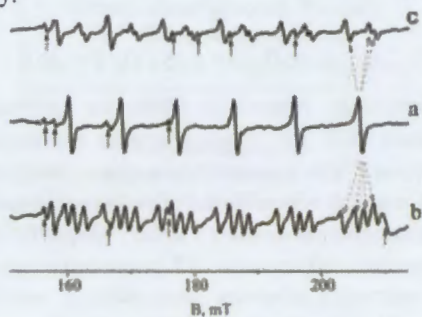


Рис. 24. Спектра Mn^{4+} вблизи от $B \parallel S_4 T = 100$ К. а – спектр при $B \parallel S_4$, б – при $\theta = 6^\circ$, $\varphi = 40^\circ$, с – при $\theta = 5,5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$.

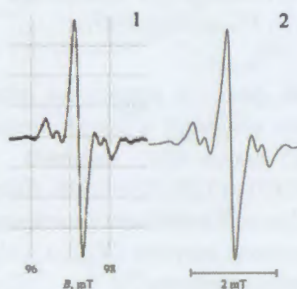


Рис. 25. Спектр Fe^{3+} в $PbWO_4$, $T = 28$ К, $\theta \approx 75^\circ$, $\varphi = 0^\circ$.

1 – эксперимент, 2 – стимуляция.

Третий центр представляет из себя ион Fe^{3+} в $PbWO_4$ замещающий ион Pb^{2+} с локальной компенсацией заряда вакансией ближайшего свинца. Спектр ЭПР этого центра приведен на рис. 25, проявляющего суперсверхтонкую структуру. При таком варианте локализации и зарядовой компенсации ионов Fe^{3+} в $PbWO_4$ следует ожидать заметного искажения окружения, в том числе и свинцового. В результате чего электронно-ядерное взаимодействие с тремя оставшимися ^{207}Pb будет различно.

Облучение образцов $PbWO_4:Mn$ светом ксеноновой или ртутной лампы при температуре ≈ 100 К приводит к появлению нового ЭПР спектра. Наблюдаемый десяти компонентный спектр, обусловлен сверхтонким взаимодействием парамагнитного центра с собственным ядерным спином равным $9/2$. Этот центр идентифицирован как двухвалентный висмут. Все компоненты СТС спектра Bi^{2+} демонстрируют суперсверхтонкую структуру (ССТС), слабо зависящую от величины проекции ядерного спина. Формирование этой структуры возможно за счет взаимодействия либо с ядрами ^{207}Pb ($I = 1/2$, естественная распространенность – 22,1 %) из ближайшего свинцового тетраэдра либо с ядрами ^{183}W ($I = 1/2$, естественная распространенность – 14,3 %).

В пятой главе (ЭПР-спектроскопия ассоциатов «АНТИСАЙТ»-РЗ ион в иттрий-алюминиевом гранате), исследовано влияние антисайт дефектов на спектры ЭПР редкоземельных ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} .

В процессе выращивания из расплава при высокой температуре в кристаллах гранатов образуются дефекты перестановки или «антисайт» дефекты (antisite defects, AD). В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ они возникают в результате замещений ионов Al^{3+} ионами Y^{3+} (Y_{Al}) в октаэдрах, или ионов Y^{3+} в додекаэдрических c -узлах ионами Al^{3+} (Al_Y).

Одной из первых публикаций, в которых рассматривалось замещение ионов Al^{3+} или Ga^{3+} ионами Y^{3+} , была работа [20], посвященная рентгеноструктурному анализу алюминиевых и галлиевых гранатов. Поскольку «антисайт» дефекты не парамагнитны, их невозможно непосредственно наблюдать методом ЭПР. Однако, из-за значительного отличия ионных радиусов ($R_{Al^{3+}(6)} = 0,53$ Å, $R_{Y^{3+}(6)} = 0,9$ Å) их взаимозамещения могут привести к существенному искажению кристаллической решетки вблизи парамагнитных центров. В спектрах ЭПР $YAG:Ce^{3+}$ наряду с основными, был обнаружен ряд линий Ce^{3+} меньшей интенсивности (~ на 2 порядка), сгруппированных рядом с основными. На основании анализа спектров спутанные линии также были приписаны ионам Ce^{3+} , замещающими Y^{3+} . На рис. 26 приведен фрагмент спектра ЭПР в увеличенном масштабе при $B \parallel [001]$. Видна интенсивная и две группы линий малой интенсивности, выделенные на рис. 29 со стороны меньших полей красным, а со стороны больших – синим. Очевидно, что при замещениях $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ или $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ искажения ближайшего окружения парамагнитного центра Ce^{3+} будут принципиально отличаться, соответственно, сжатием или растяжением кислородных полиэдров очевидно, что будут отличаться также параметры спектров ЭПР.

Значения g -факторов спутанных линий с большими и меньшими значениями, чем у основного Ce^{3+} (табл. 4) соответствуют таким изменениям. Концентрация центров Ce^{3+}_{Al-Y} должна быть меньше центров Ce^{3+}_{Y-Al} (вероятность пребывания Y^{3+} в шестикратном окружении больше, чем Al^{3+} в восьмерном). Поскольку интенсивность линий с меньшими g -факторами (большие поля) значительно больше, чем линий с большими g -факторами (меньшие поля), то они соответствуют Ce^{3+} , в окружении которых есть дефект

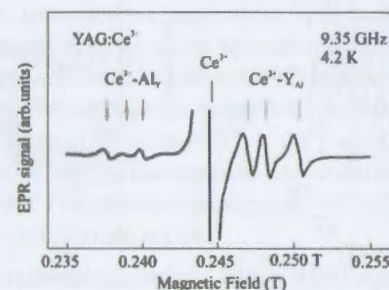


Рис. 26. Спектр ЭПР основной и спутанных линий иона Ce^{3+} в кристаллах YAG при ориентации $B \parallel [001]$ и частоте $\nu = 9,35$ ГГц.

решетки в виде замещений $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}_{(окт)}$, а замещениям $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ соответствуют линии в меньших полях. По оценке интегральных интенсивностей около 6 % ионов Ce^{3+} имеют в окружении дефект перестановки типа $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$, а 1,5 % сочетаются с $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$.

Таблица 4 Значения g -факторов центров ионов Ce^{3+} , с искаженным окружением $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ (1–2), $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ (3–5).

Центры Ce	g_x	g_y	g_z
1	2,81	1,89	0,92
2	2,79	1,88	0,92
YAG:Ce	2,74	1,87	0,91
3	2,71	1,86	0,91
4	2,70	1,85	0,91
5	2,67	1,85	0,91

В спектрах ЭПР кристаллов YAG, активированных тербием также, наряду с основными интенсивными наблюдается ряд дополнительных линий меньшей интенсивности. На основании наблюдаемой сверхтонкой структуры можно однозначно утверждать, что линии ЭПР меньшей интенсивности также обусловлены ионами Tb^{3+} , замещающими ионы Y^{3+} . Новые линии Tb^{3+} в YAG обусловлены парамагнитными центрами, имеют ту же природу, но их ближайшее окружение искажено антисайт дефектом как и в случае с церием. На рис. 27 показан фрагмент спектра ЭПР на частоте 148,5 ГГц с указанием новых центров, как с большими, так и с меньшими параметрами начального расщепления (Δ). Четверки линий СТС основных центров обозначены как Tb^{3+} , а дополнительные центры как $Tb^{3+}(I)$, $Tb^{3+}(II)$, $Tb^{3+}(III)$ с большим расщеплением (голубым на рис. 27) и $Tb^{3+}(IV)$, $Tb^{3+}(V)$ с меньшим Δ (красным, рис. 27). Параметры всех наблюдаемых центров тербия приведены в таблице 5. Были измерены частотно-полевые зависимости спектра ЭПР, приведенные на рис. 28.

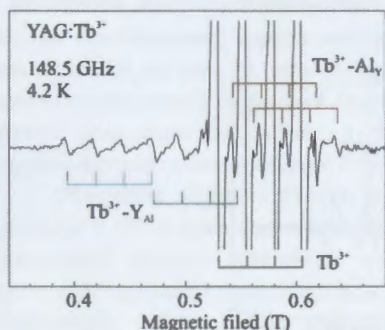


Рис. 27. Спектр ЭПР Tb^{3+} в YAG на частоте 148,5 ГГц при $B \parallel [001]$.

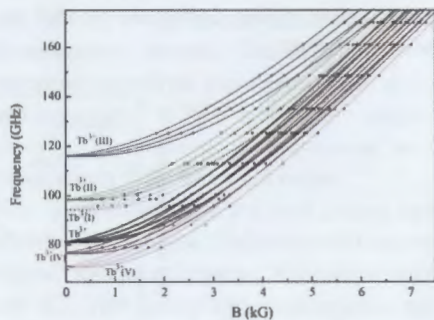


Рис. 28. Частотно-полевые зависимости спектров ЭПР тербия в YAG, $T = 4$ К.

Природный церий не содержит нечетных изотопов и в спектрах ЭПР отсутствует сверхтонкая структура. В случае ионов Tb^{3+} с ядерным спином $I = 3/2$ сигналы меньшей интенсивности проявляют сверхтонкую структуру и однозначно отнесены к центрам Tb^{3+} .

Таблица 5 Параметры центров тербия в кристалле YAG.

Центр	g	Δ (ГГц)	A (ГГц)
$Tb^{3+}(III)$	15,36	115,92	5,41
$Tb^{3+}(II)$	15,66	98,19	5,52
$Tb^{3+}(I)$	15,6	94	5,55
Tb^{3+}	15,7	81,1	3,5
$Tb^{3+}(IV)$	15,7	76,5	5,6
$Tb^{3+}(V)$	15,65	71	5,7

Увеличение расщеплений Δ для Tb^{3+} означает сдвиг ионов O^{2-} к парамагнитному центру (сжатие кислородного додекаэдра). Поэтому, спутанные линии Tb^{3+} с большим расщеплением ассоциированы с «антисайт» дефектами типа Y^{3+} на месте октаэдрического Al^{3+} , а с меньшими Δ , – с дефектами $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$.

Для построения модели дефектного центра была рассмотрена кристаллическая структура граната в окружении парамагнитного центра. В окружении Y^{3+} присутствует десять октаэдрических ионов Al^{3+} , удаленных на три значения расстояний от центра до ближайших октаэдрических узлов Al^{3+} : 3,36 Å, 5,41 Å и 6,79 Å. Более удаленные узлы находятся на расстояниях более 7,35 Å и их влияние незначительно. Три значения расстояний между ионом тербия или церия и «антисайт» дефектом определяют три величины в изменениях параметра начального расщепления Δ для ионов Tb^{3+} и g -фактора ионов Ce^{3+} . Поэтому наличие «антисайт» дефекта должно привести к образованию трех новых парамагнитных центров. Это соответствует числу экспериментально наблюдаемых дополнительных центров Tb^{3+} и Ce^{3+} . Максимальное искажение кристаллического поля соответствует ближайшему «антисайт» дефекту, удаленному от Tb^{3+} (Ce^{3+}) на минимальное расстояние 3,36 Å. Для центров $Tb^{3+}(III)$ и $Ce^{3+}(III)$ наблюдается наибольшее отклонение от значений, соответствующих центрам в регулярном окружении. Минимальное отклонение Δ и g -фактора, наблюдаемые для $Tb^{3+}(I)$ и $Ce^{3+}(I)$, и соответствуют «антисайт» дефектам, удаленным от Y^{3+} на 6,79 Å. Сравнение интенсивностей линий ЭПР ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} в регулярном и дефектном окружении, позволило оценить их концентрацию. Из спектров ЭПР следует, что «антисайт» дефект присутствует в окружении примерно 6 % ионов Tb^{3+} . Примерно такое же соотношение наблюдается для центров церия.

В шестой главе (ЭПР-спектроскопия локального структурного перехода в молекулярном примесном ионе MnO_4^{2-} в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$) обнаружен, исследован и интерпретирован эффект локального структурного перехода.

ЭПР монокристалла $K_3Na(CrO_4)_2: MnO_4^{2-}$, изучался в 3 см диапазоне в широком

интервале температур от 3,5 до 300 К. При $T < 25$ К был обнаружен интенсивный спектр ЭПР, состоящий из большого числа частично наложенных узких (4 Гс) линий. Анализ ориентационных зависимостей показал, что эти линии представляют собой компоненты сверхтонкой структуры от 12 секстетов, обусловленных $3d^1$ молекулярным комплексом MnO_4^{2-} , с $S=1/2$ и ядерным спином $I=5/2$. Наблюдается сильная анизотропия сверхтонкого расщепления в максимуме, порядка 149 Гс, а в минимуме – 15 Гс. Парамагнитным центром здесь является ион Mn^{6+} в молекулярной примеси MnO_4^{2-} , имеющий 12 магнитно-неэквивалентных положений, образующихся в кристалле при температурах ниже фазового перехода (239 К). Это соответствует рентгеновским данным работы [21], то есть в сегнетоэластической фазе кристаллы $K_3Na(CrO_4)_2$ характеризуются двойникованием и образуют 6 доменов с 60° ориентацией, при этом тетраэдры CrO_4 искажаются и поворачиваются относительно оси c кристалла.

Отметим необычное свойство спектров ЭПР, обнаруженные в низкотемпературных ЭПР-экспериментах при $T < 20$ К (рис. 29 - 31).

1) Это прежде всего резкое увеличение интегральной интенсивности сигнала ЭПР при понижении температуры в достаточно узком диапазоне от $T = 4$ К до $T \approx 3,7 \pm 0,2$ К: рост интегральной интенсивности приблизительно в 2,7 раза (Рис. 29).

2) По крайней мере, в интервале температур $14,5 \geq T \geq 3,5$ К наблюдается слабозависящая от температуры неэквидистантность линий сверхтонкой структуры. Так, при гелиевых температурах со стороны малых магнитных полей сверхтонкое расщепление равно 118 Гс, а со стороны больших магнитных полей – 109 Гс (рис. 31b).

3) Наблюдается изменение формы отдельных линий сверхтонкой структуры при переходе от $4 \text{ К} \approx 3,7 \text{ К}$ (Рис. 31а).

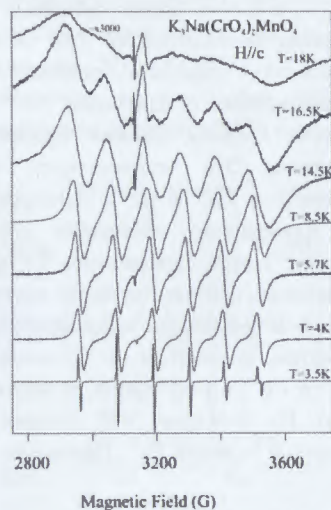


Рис. 29. Температурная эволюция сверхтонкой структуры спектра ЭПР иона MnO_4^{2-} в $K_3Na(CrO_4)_2$ $B || c$.

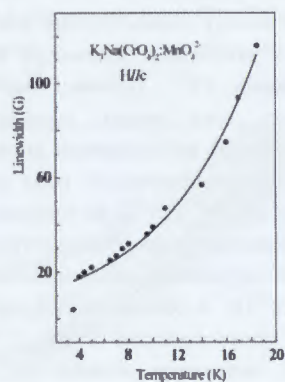


Рис. 30. Температурная зависимость ширины линии ЭПР молекулярного иона MnO_4^{2-} в монокристалле $K_3Na(CrO_4)_2$.

4) Наконец, при переходе к области наиболее низких температур ($T = 4$ К) наблюдаются:

- Особенно резкое сужение линий сверхтонкой структуры ЭПР при понижении температуры. На рис. 30 приведена зависимость ширины линии от температуры;
- Проявление расщепления двух высокополевых и самой низкополевой линии сверхтонкой структуры ЭПР при $T < 4$ К (рис. 31 а);
- Возникновение различия в амплитудах отдельных линий сверхтонкой структуры (рис. 31 б)

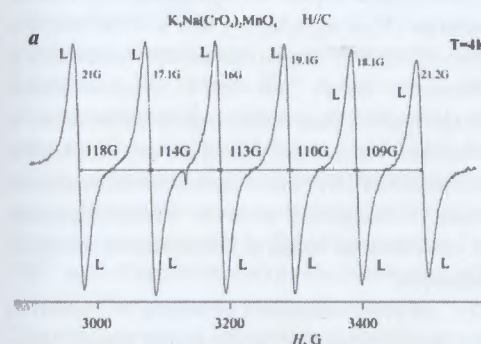


Рис. 31а. Сверхтонкая структура спектра ЭПР при $B || c$ $T = 4 \pm 0,2$ К;

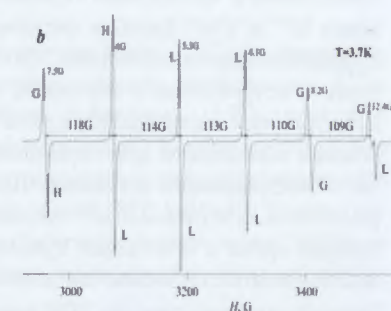


Рис. 31б. Сверхтонкая структура спектра ЭПР при $B || c$ $T = 3,7 \pm 0,2$ К.

Для интерпретации экспериментальных результатов была предложена модель локального перехода в ян-теллеровском примесном центре в кристалле с ферроэластическим фазовым переходом. Она основана на прямом взаимодействии параметра порядка фазового перехода в матрице с ян-теллеровскими степенями свободы примеси. Было показано, что в этой ситуации возможно индуцированное полем параметра порядка снятие вырождения активных в эффекте Яна-Теллера электронных состояний, сопровождающееся переходом от ЭЯТ к псевдо-эффекту Яна-Теллера (ПЭЯТ) с последующим его подавлением. В результате в области низкосимметричной ферроэластической фазы матрицы при понижении температуры возникает структурный локальный переход от многоямного локального адиабатического потенциала к одноямному.

Теоретическое исследование минимизации ян-теллеровского адиабатического потенциала вблизи точки ЛСП показало возможность существования двух минимумов в каждом сегнетоэластическом домене, то есть к проявлению двух потенциальных ям и связанных с ними сигналов ЭПР. Действительно, проведенные исследования эффектов насыщения линий ЭПР молекулярного иона MnO_4^{2-} в $K_3Na(CrO_4)_2$ показали, что в области структурного локального перехода реализуются два типа активных парамагнитных центра. Предложенная теоретическая модель позволила интерпретировать экспериментальные данные эффекта локального структурного перехода в молекулярном примесном ионе MnO_4^{2-} в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ниже приводятся основные результаты и выводы, полученные в работе.

1. В кристаллах иттрий-алюминиевого граната и иттрий-алюминиевого перовскита были обнаружены спектры ЭПР иона Mo^{3+} , присутствующего как неконтролируемая примесь. Метод широкополосной ЭПР-спектроскопии позволил сделать вывод о наблюдении междублетных переходов. Прямым измерением получены точные значения расщеплений $\Delta = 261,6$ ГГц для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $75,8$ ГГц для YAlO_3 .
2. Обнаружено и исследовано термически заселенное первое возбужденное состояние ионов Er^{3+} в YAG, LuAG и твердом растворе $(\text{Y}_{0,9}\text{Lu}_{0,1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, как в 3 см, так и в субмиллиметровом диапазоне. Кроме известных ЭПР переходов внутри основного и первого возбужденного состояний, в диапазоне частот $580 - 750$ ГГц наблюдались междублетные переходы. Измерены и теоретически рассчитаны частотно-полевые и угловые зависимости этих переходов. Получены параметры спектров, как основного, так и возбужденного состояний. Широкополосная ЭПР-спектроскопия подтвердила результаты, полученные в 3 см-диапазоне. Установлено наличие дополнительных центров эрбия в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и смешанного граната, образование которых можно связать с наличием «антисайт» дефектов.
3. Зарегистрированы спектры ЭПР ионов Dy^{3+} , локализованных в позициях Y^{3+} решетки граната. Спектры описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с эффективным спином $S = 1/2$ и $g_x = 19,0$, $g_y = 0,75$, $g_z = 0,43$. Зарегистрированная впервые сверхтонкая структура от $^{163}\text{Dy}^{3+}$ позволила однозначно интерпретировать спектры. Найдены константы сверхтонкого взаимодействия $^{163}\text{Dy}A_x = 736 \times 10^{-4} (\text{см}^{-1})$, $A_y = 50 \times 10^{-4} (\text{см}^{-1})$, $A_z = 40 \times 10^{-4} (\text{см}^{-1})$, для $^{161}\text{Dy}A_x = 527 \times 10^{-4} (\text{см}^{-1})$, $A_y = 36 \times 10^{-4} (\text{см}^{-1})$, $A_z = 29 \times 10^{-4} (\text{см}^{-1})$. Установлено, что при сильной анизотропии констант сверхтонкая структура искажается.
4. В кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3 с примесью железа были обнаружены некрамерсовы ионы двухвалентного железа. На основании анализа спектров был сделан вывод, что наблюдаются резонансные переходы между уровнями $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$ от иона Fe^{2+} в тетраэдрическом окружении в гранате, и октаэдрическом в YAlO_3 . Энергетическая схема уровней обнаруженных парамагнитных центров представляют собой синглет и дублет с расщеплением между ними $215,2$ ГГц в YAlO_3 и 110 ГГц для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.
5. Зарегистрированы спектры ЭПР некрамерсовых ионов Ho^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, замещающих Y^{3+} в додекаэдрической позиции с локальной симметрией D_2 . Происхождение спутанных сигналов объяснено образованием «антисайт» дефектов в окружении парамагнитных центров Ho^{3+} . Определены g-фактор (16,61), константа сверхтонкой структуры (10,88 ГГц) и энергетический интервал между основным и первым возбужденным подуровнями основного мультиплета 5I_8 $\Delta = 114,2$ ГГц иона Ho^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.
6. Экспериментально установлено, что в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$, выращенном с компенсатором Si^{4+} , образуется двухвалентный европий. Ионы Eu^{2+} замещают Y^{3+} в позиции с точечной симметрией D_2 . Исследования в широкополосном диапазоне показали наличие более одного типа центров. В образцах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, Si^{4+} наблюдалась

люминесценция ионов Eu^{2+} , которая отождествляется с переходами с переносом заряда от ионов Eu^{2+} . В спектрах люминесценции также наблюдается более одного типа центров.

7. Определен параметр тонкой структуры b_{20} и константы сверхтонкого взаимодействия ионов V^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. В исследованных кристаллах спектры ЭПР представляют наложение электронно-ядерных переходов тригонального центра V^{2+} и более слабых триклинных димерных центров. Триклинными центрами, являются ассоциаты V^{2+} с дефектами перестановки типа Y^{3+} на месте Al^{3+} в октаэдрическом положении или комплексами $(\text{SiO}_4)^4-$.
8. Впервые обнаружены и исследованы некрамерсовы ионы Tb^{3+} в кристаллах $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Для ионов Tb^{3+} в лютеций-алюминиевом гранате, замещающих Y^{3+} в додекаэдрической позиции, определены величина g-фактора (15,27), константа сверхтонкого взаимодействия (5,16 ГГц) и энергетический интервал (109,7 ГГц) между основным и следующим возбужденным мультиплетом этого редкоземельного иона. Наблюдается значительная разница ширин линий ЭПР тербия в близких по структуре кристаллах и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, почти в 3 раза. Зарегистрированы линии ЭПР иона Tb^{3+} малой интенсивности обусловленные центрами, в непосредственном окружении которых локализован «антисайт» дефект.
9. Экспериментально обнаружены и исследованы спектры ЭПР редкоземельных ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} , замещающих Y^{3+} в кристаллической решетке YAlO_3 . Получены главные значения g-факторов и константы СТВ для ^{167}Er , ^{143}Nd и ^{145}Nd . Обнаружено, что ориентации локальных магнитных осей парамагнитных центров относительно кристаллографических направлений YAlO_3 зависят от типа редкоземельного иона. Направления локальной оси относительно кристаллографической оси a , в плоскости (ab) составляют $41,4^\circ$ для Nd^{3+} ; $30,5^\circ$ для Er^{3+} ; $31,8^\circ$ для Ce^{3+} ; 25° для Gd^{3+} ; 55° для Tm^{3+} и 34° для Tb^{3+} .
10. В кристалле YAlO_3 методом широкополосного ЭПР впервые обнаружены, идентифицированы и исследованы некрамерсовы трехвалентные ионы тулия, замещающие Y^{3+} в кристаллической решетке. Определены спектральные параметры иона Tm^{3+} .
11. В кристалле YAlO_3 впервые идентифицирован парамагнитный центр иона тербия, замещающего Y^{3+} в кристаллической решетке. Обнаружены линии от парных центров Tb^{3+} . В рамках существующей теории сделаны расчеты и определены спектральные параметры: $g = 17,55$, $\Delta = 4,29$ ГГц, $A_J = (g_J/g)A = 537$ МГц.
12. Исследован ЭПР ионов Mo^{3+} в композиционно-неупорядоченных кристаллах $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$ и $\text{Y}_3(\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x)\text{Al}_3\text{O}_{12}$, где $0 \leq x \leq 2$. Обнаружен ряд новых по сравнению с YAG с LuAG парамагнитных центров Mo^{3+} , образующихся при замещении Y^{3+} на Lu^{3+} и Al^{3+} в октаэдрических узлах на ионы Sc^{3+} . Показано, что в $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ возможно образование 13 различных типов парамагнитных центров. В YScAG образуется 22 различных типов центров. Рассчитаны вероятности образования этих центров в зависимости от статистических флуктуаций состава x кристалла. Установлены симметрия, ближайшее окружение и определены параметры спинового гамильтониана аксиальных и ромбических центров Mo^{3+} в YLuAG при

- $x \leq 0,16$. Показано, что в $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ ($x = 2$) ионы Sc^{3+} , помимо a -узлов, замещают также ионы Y^{3+} в додекаэдрических узлах.
13. В композиционно-неупорядоченных кристаллах $Y_{(1-x)}Lu_xAlO_3$ (или YLuAP), где $x = 0,1$ и $0,3$, обнаружен ряд новых, по сравнению с $YAlO_3$, парамагнитных центров Ce^{3+} . Новые центры обусловлены изменением симметрии и величины кристаллического поля при изоморфном замещении Y^{3+} на Lu^{3+} в иттриевой подрешетке. Показано, что в YLuAP из-за статистических флуктуаций возможно образование 27 различных типов центров в зависимости от концентрации x ионов лютеция. Рассчитаны вероятности образования новых парамагнитных центров.
 14. В номинально чистых кристаллах $PbWO_4$ методом ЭПР обнаружены неконтролируемые примеси ионов Nd^{3+} и Ce^{3+} . Другие спектральные методы анализа не показывали присутствия этих ионов в матрице. Облучение $PbWO_4$ с примесью марганца, висмута и олова ксеноновой лампой мощностью 35 Вт или ртутной лампой HPML-125 при $T < 170$ К приводит к появлению нового парамагнитного центра Bi^{2+} . Ионы висмута замещают ионы Pb^{2+} в решетке $PbWO_4$ и взаимодействуют с ближайшими ядрами ионов свинца.
 15. В кристаллах $PbWO_4$ с примесью марганца, кроме тетрагональных Mn^{2+} , обнаружены мало интенсивные триклинные кластеры $Mn^{4+}-V_O$ и $Fe^{3+}-V_{Pb}$, представляющие ион Mn^{4+} в позиции W^{6+} , ассоциированный с вакансией ближайшего O^{2-} , и ион Fe^{3+} , замещающий Pb^{2+} с локальной компенсацией вакансией свинца. Показано, что в $PbWO_4:Mn$ существует также небольшое количество тетрагональных центров Mn^{4+} , локализованных в позиции Pb^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного заряда.
 16. Выявлено влияние «антисайт» дефектов на спектры редкоземельных ионов церия и тербия. Наряду с основными парамагнитными центрами Ce^{3+} и Tb^{3+} , замещающими Y^{3+} в регулярных додекаэдрических узлах решетки YAG, обнаружен ряд парамагнитных центров меньшей интенсивности. Сателлитные центры малой интенсивности отличаются от регулярных g -факторами для Ce^{3+} и расщеплением в нулевом поле для Tb^{3+} . Природа «дополнительных» центров церия и тербия в YAG одна и та же – они обусловлены присутствием в этих кристаллах «антисайт» дефектов Y_{Al} , или Al_Y расположенных в окружении примесных ионов. Ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} являясь индикаторами присутствия антисайт дефектов в решетке, позволяют количественно определять их концентрацию.
 17. При низких температурах обнаружен, исследован и интерпретирован эффект локального структурного перехода молекулярных примесных ионов MnO_4^{2-} в кристаллах собственного сегнетоэластика $K_3Na(CrO_4)_2$. Предложена новая модель локального перехода в Ян-Теллеровском примесном центре в кристалле с ферроэластическим фазовым переходом и преобразованием многоямого потенциала в одноямный. Обнаружено два типа активных центров молекулярного примесного иона MnO_4^{2-} в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$ в области структурного локального перехода, отличающихся зависимостями насыщения линий ЭПР от СВЧ мощности.

Цитируемая литература

1. P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider. Luminescence conversion of blue light emitting diodes. *Appl. Phys. A Mater.* 1997. Vol. 64. P. 417-418.
2. V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink. Temperature Quenching of Yellow Ce^{3+} Luminescence in YAG:Ce. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 2077-2064.
3. A.A. Kaminskii, Achievements in field of physics and spectroscopy of activated crystals *Phys. StatusSolidiB.* 1965. Vol. 8. N.1. P. 11 – 57.
4. А.А. Каминский. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов, М: Наука, 1986. 272 с.
5. В.В. Осико. Лазерные материалы. Избранные труды. М: Наука, 2002. 496с.
6. M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, et al. Development of Lu-based scintillator crystals. A review. *Prog. Cryst. Growth Ch.* 2013. Vol. 59. N. 2. P. 47-72.
7. M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance. *Phys. Status Solidi B.* 2008. Vol. 245. P. 1701-1722.
8. C. Dujardin, C. Mancini, D. Amans et al. LuAG:Ce fibers for high energy calorimetry. *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 013510.
9. R. Atrata, P. Schauer, Jos. Kvapil et al. A single crystal of YAG new fast scintillator in SEM. *J. Phys. E. Sci. Instrum.* 1978. Vol. 11. P. 707-708.
10. M. Moszynski, T. Ludziewski, D. Wolski, et al. Properties of the YAG:Ce scintillator. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 1994. Vol. 345. P. 461-467.
11. R. Kolesov, K. Xia, R. Reuter, et al. Mapping Spin Coherence of a Single Rare-Earth Ion in a Crystal onto a Single Photon Polarization State. *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 111, P. 120502.
12. P. Siyushev, K. Xia, R. Reuter, et al. Coherent properties of single rare-earth spin qubits. *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3895.
13. K. Xia, R. Kolesov, Ya Wang, et al. All-Optical Preparation of Coherent Dark States of a Single Rare Earth Ion Spin in a Crystal. *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 115. P. 093602.
14. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М: Наука, 1972. 672 с.
15. А. Абрагам, Б. Блيني. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М: Мир, 1972. 651 с.
16. Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. М: Мир, 1975. 550 с.
17. Kh.S. Bagdasarov, Yu.N. Dubrov, I.N. Marov, et al. The zero-field splitting of the Mo^{3+} ground state in yttrium-aluminum garnet. *Phys. Status Solidi B.* 1973. Vol. 56. P.65-67.
18. А.А Каминский. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
19. S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, et al. EPR characterization of Mn^{2+} impurity ions in $PbWO_4$ single crystals. *Radiat. Meas.* 2004. Vol. 38. P. 655.
20. S. Geller, G.P. Espinoza, L.D. Fullmer, et al. Thermal expansion of some garnets. *Mater. Res. Bull.* 1972. Vol. P. 1219-1224.
21. Lewis, H.R. Paramagnetic Resonance of Ce^{3+} in Yttrium Aluminum Garnet. *J. Appl. Phys.* 1966. Vol. 37. P. 739.
22. J. Fabry, T. Brezczewski, G. Madariaga. Structure Determination of the Ferroelastic Phase of $K_3Na(CrO_4)_2$ at 200 and 230 K and the Redetermination of its Parent Phase at 290 K. *Acta Crystallogr. B.* 1994. Vol. 50. P. 13.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в научных журналах(39)

1. Г.С. Шакуров, Г.Р. Асатрян, Л.В. Мингалиева, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян. Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов Mo^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате. *ФТТ*. 2018. Т. 60. № 10. С. 2002-2005.
2. Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. Семейство парамагнитных центров ионов Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате. *ФТТ*. 2014. Т. 56. С. 1106-1111.
3. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, В.А. Храмцов. ЭПР термически заселенных возбужденных состояний Er^{3+} в гранатах. *ФТТ* 1991. Т. 33. № 3. С. 976-979.
4. H.R. Asatryan, G.S. Shakurov, A.G. Petrosyan, K.L. Hovannesyanyan. Wideband EPR-spectroscopy of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$, $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Fe}^{2+}$ crystals. *Appl Magn. Reson.* 2019. Vol. 21. P. 19403 (1-7).
5. H. Astaryan, P. Baranov. The Method of Electron Paramagnetic Resonance for Quantum Electronic Materials Investigation (YAG, YLuAG, YAP, YLuAP, PbGa₂S₄). *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* 2012. Vol. 15. P. 16-21.
6. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков. Электронный парамагнитный резонанс ионов Dy^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате. *ФТТ*. 1996. Т. 38. № 3. С. 814-821.
7. Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, А.Г. Петросян, Д.Д. Крамущенко, К.Л. Ованесян. Широкополосная ЭПР-спектроскопия кристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$. *ФТТ*. – 2022. Т. 64. №. 6. С. 697-699.
8. E.V. Edinach, Y.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P.G. Baranov. Electronic structure of non-Kramers Tb^{3+} centers in garnet crystals and evidence of their energy and spin transfer to Ce^{3+} emitters. *Phys. Rev. B*. 2019. Vol.100. P. 104435.
9. Г.Р. Асатрян, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, А.Г. Петросян, П.Г. Баранов. Влияние антисайт-дефектов в иттрий-алюминиевом гранате на парамагнитные центры Ce^{3+} и Tb^{3+} . *ФТТ*. 2020. Т. 62. №. 11. С. 1875-1881.
10. Г.Р. Асатрян, А.А. Мирзаханян. Парамагнитный резонанс примесных ионов Eu^{2+} в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната. *ФТТ*. 1991. Т. 33. С. 1899-1900.
11. Г.Р. Асатрян, А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов, К.Л. Ованесян, А.Г. Петросян. Люминесценция кристаллов иттрий-алюминиевого граната с примесью ионов Eu^{2+} . *ФТТ*. 2017. Т. 59. № 3. С. 476-478.
12. Г.В. Абагян, Г.Р. Асатрян, А.А. Мирзаханян, А.К. Петросян. Парамагнитные центры ионов V^{2+} в монокристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 5 С. 281-282.
13. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, М.Ю. Артемов. Парамагнитные центры V^{2+} в иттрий-алюминиевом гранате. *ФТТ*. 2020. Т. 62. № 11. С. 1882-1887.
14. Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, К.Л. Ованесян, А.Г. Петросян. Широкополосная ЭПР-спектроскопия кристаллов $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$. *ФТТ*. 2023. Т. 65. С. 415-418.
15. H.R. Asatryan, J. Rosa, J.A. Mares. EPR studies of Er^{3+} , Nd^{3+} and Ce^{3+} in YAlO_3 single crystals. *Solid. State. Commun.* 1997. Vol. 104. P. 5-9.

16. Г.Р. Асатрян, J. Rosa. Электронный парамагнитный резонанс ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в монокристаллах YAlO_3 . *ФТТ*. 2002. Т. 44. № 5. С. 830-835.
17. Г.Р. Асатрян, А.П. Скворцов, Г.С. Шакуров. Широкополосная ЭПР-спектроскопия монокристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Tm}^{3+}$. *ФТТ*. 2013, Т. 55. С. 958-961.
18. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Г. Петросян, Г.Р. Асатрян, А.В. Фокин, М.Ю. Артемов. Парамагнитные ионы в легированном европием искаженном перовските YAlO_3 . *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 6. С. 1143-1149.
19. Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, И.В. Ильин, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, М.В. Держян. Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов Tb^{3+} и Fe^{2+} в монокристаллах YAlO_3 . *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 10. С. 1612-1616.
20. H.R. Asatryan, M. Wo'jcik, W.T. Zbieranowsky, A.G. Petrosyan, E.G. Sharoyan. ESR and NMR Study of Mixed Yttrium–Lutetium–Aluminum Garnets. *Phys. Status. Solidi. B*. 1980. Vol. 102. P. 249-256.
21. Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, Э.Г. Шароян, Г.О. Ширинян. ЭПР ионов Mo^{3+} в иттрий-скандий-алюминиевых гранатах. *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 2. С. 586-588.
22. H.R. Asatryan. ESR Study of Mo^{3+} Containing Mixed Yttrium–Scandium–Aluminium Garnet Single Crystals. *Phys. Status. Solidi. B*. 1988. Vol. 150. P. 253-259.
23. Г.Р. Асатрян, В.А. Храмцов. Влияние композиционной неупорядоченности на спектр электронного парамагнитного резонанса термически заселенного возбужденного состояния ионов Er^{3+} в смешанных гранатах YLuAG. *ЖТФ*. 2010. Т. 80. №1. С. 74-78.
24. Г.Р. Асатрян, J. Rosa, J.A. Mares. ЭПР ионов Ce^{3+} в смешанных иттрий-лютециевых ортоалюминатах. *ФТТ*. 2003. Т. 45. № 8. С. 50-55.
25. J. Rosa, H.R. Asatryan, M. Nikl. Electron Paramagnetic Resonance of Nd^{3+} and Ce^{3+} impurities in PbWO_4 single crystals. *Phys. Status Solidi A*. 1996. Vol. 158. P. 573-578.
26. Г.Р. Асатрян, М. Никл, В.А. Важенин, А.П. Потапов. Парамагнитные дефекты в легированном марганцем вольфрамите свинца. *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 1. С. 102-107..
27. В.А., Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, М. Никл. Фоточувствительные ионы висмута в вольфрамите свинца. *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 4. С. 736-739.
28. Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин, Р.А. Бабунц, Г.Р. Асатрян, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. Применение высокочастотного ЭПР/ЭСЭ для идентификации примесного состава и электронной структуры керамик на основе гранатов / Е.В. Единач. *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 10. С. 1864-1872.
29. A.S. Gurin, D.D. Kramushchenko, Yu.A. Uspenskaya, G.R. Asatryan, A.G. Petrosyan, D.O. Tolmachev, N.G. Romanov, P.G. Baranov. Combined EPR and ODMR study of Ce^{3+} optical emitters in yttrium aluminum garnets. *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 661. P. 012039.
30. H.R. Asatryan. Application of EPR spectroscopy for investigation of antisite defects in yttrium-aluminum garnet. *Armenian J. Phys.* 2022. Vol. 15. P. 125-130.
31. Р.А. Бабунц, А.С. Гурин, Ю.А. Успенская, Г.Р. Асатрян, Д.О. Толмачев, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. Особенности высокочастотного спектрометра электронного парамагнитного резонанса с модуляцией частоты. *Письма в ЖЭТФ*. 2020. Т. 46. № 9. С. 47-50.

32. V. Vikhnin, H. Asatryan, T. Maksimova, M. Maczka, J. Hanuza. Local transition of MnO_4^{2-} – molecular impurity ion in proper ferroelastic $K_3Na(CrO_4)_2$. *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 359. P. 28-34.
33. Г.Р. Асатрян, В.С. Вихнин, Т.И. Максимова К. Hermanovich, J. Hanusa. Электронный парамагнитный резонанс и оптическая спектроскопия сегнетоэластиков $K_3Na(CrO_4)_2$, активированных молекулярными примесными ионами MnO_4^{2-} . *ФТТ*. 2006. Т. 48. № 6. С. 1035-1037.
34. T. Maksimova, V. Vikhnin, H. Asatryan, K. Hermanowicz, M. Maczka, J. Hanuza. EPR – and optical spectroscopy of MnO_4^{2-} doped proper ferroelastic $K_3Na(CrO_4)_2$: local transition and Jahn-Teller effect. *Phys. Status Solidi C*. 2007. Vol. 4. P. 843-846.
35. В.С. Вихнин, Г.Р. Асатрян, Т.И. Максимова, М. Maczka, J. Hanuza. Природа структурного локального перехода в молекулярном примесном ионе MnO_4^{2-} в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$. *ФТТ*. 2008. Т. 50. № 9. С. 1642-1649.
36. В.С. Вихнин, Г.Р. Асатрян, Т.И. Максимова, В. А. Храмцов, М. Maczka, J. Hanuza. Два типа активных центров молекулярного примесного иона MnO_4^{2-} в собственном сегнетоэластике $K_3Na(CrO_4)_2$ в области структурного локального перехода и его природа. *Кристаллография*. 2010. Т. 55. № 5. С. 870-876.
37. N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, H.R. Asatryan, A.G. Badalyan, P.G. Baranov, A.G. Petrosyan, H. Wiczorek, C. Ronda. The Gd–Ce Cross-Relaxation Effects in ODMR via Ce^{3+} Emission in Garnet Crystals. *Appl. Magn. Reson*. 2016. Vol. 47. P. 737–744.
38. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, G.R. Asatryan, A.G. Badalyan, N.G. Romanov, A.G. Petrosyan, P.G. Baranov, H. Wiczorek, C. Ronda. Paramagnetic Ce^{3+} optical emitters in garnets: ODMR study and evidence of the Gd-Ce cross-relaxation effects. *Phys. Rev. B*. 2017. Vol. 95. P. 224414.
39. Yu.A. Uspenskaya, E.V. Edinach, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, P.G. Baranov. Light and spins in rare-earth doped garnets. *J. Lumin.* 2022. Vol. 251. P. 119166.

Материалы основные научных конференций

40. Г.Р. Асатрян. ЭПР в композиционно неупорядоченных иттрий-лютеций-алюминиевых системах. Материалы XV Всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред", Сентябрь 2009, Краснодар, Россия, с. 156 – 159.
41. Г.Р. Асатрян. Исследование сложных оксидных смешанных систем $YLuAlO$ методом ЭПР. Труды 13-го Международного симпозиума «ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И СВОЙСТВА ОКСИДОВ», 2010, г. Ростов-на-Дону – пос. Лоо, Россия, том 1, стр. 31-33.
42. Г.Р. Асатрян. Парамагнитные центры в гранатах и ортоалюминатах: ЭПР исследования. Сборник трудов 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано-, микро, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Саранск 2-5 октября 2012, Россия, С. 69.
43. H.R. Asatryan, J. Rosa, S.A. Smirnova, J.A. Mares, P. Maly, J.K. Kvapil. ESR Study of cerium-doped $YAlO_3$ single crystals. Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and their Applications, SCINT 95. The Netherlands, Delft, 1995, p. 329-331.
44. M. Nikl, J. Rosa, K. Nitsch, H.R. Asatryan, S. Vaccaro, A. Cecilia, M. Montecchi, B. Borgia, I. Dafinei, M. Diemoz, P. Lecoq. Optical and EPR study of point defects in $PbWO_4$ single crystals. Proc. Int. Conf. On defects in Insulating Materials, ICDIM 96. USA, North California, Winston-Salem, 1996, p. 271-274.

45. H.R. Asatryan, J. Rosa, J.A. Mares. EPR study of Ce^{3+} doped $Y_{(1-x)}Lu_xAlO_3$ single crystals. Abstracts of XI Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition ions. Russia, Kazan, 2001, p.136.
46. Maksimova, V. Vikhnin, H. Asatryan, Hermanowicz, M. Maczka and J.Hanuza. EPR – and optical spectroscopy of MnO_4^{2-} doped proper ferroelastic $K_3Na(CrO_4)_2$: local transition and Jahn-Teller effect. Abstracts of the 10th European Conference on Defects in Insulating Materials, EURODIM – 2006. Italy, Milano, p. 325.
47. Vikhnin, H. Asatryan, T. Maksimiova. V. Local transition induced by Jahn-Teller effect controlled by order parameter of phase transition. Abstracts of 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, PHONONS 2007. France, Paris, 2007, p.135.
48. H.R. Asatryan, P.G. Baranov, V.A. Khramtsov EPR of ground and thermally populated excited states of Er^{3+} in $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$. Abstracts of VII Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes”. Russia, Chernogolovka, 2007, p. 148-149.
49. R.A. Babunts, A.G. Badalyan, E.V. Edinach, A.S. Gurin, Yu.A. Uspenskaya, H.R. Asatryan, A.G. Petrosyan, N.G. Romanov, P.G. Baranov. High-frequency magnetic resonance study of non-Kramers Tb^{3+} ions in yttrium aluminum garnet crystals. Book of abstract of the Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Eurodim-2018. Poland, Bydgoszcz, P. 105.
50. R. Babunts, Yu. Uspenskaya, E. Edinach, A. Gurin, H. Asatryan, A. Badalyan, N. Romanov, P. Baranov. High-frequency EPR-ESE non-Kramers Tb^{3+} centers in garnet crystals. Book of abstract of the European Magnetic Resonance Meeting – EUROMAR/ISMAR 2019. Germany, Berlin, P. 689
51. Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин, Р.А. Бабунц, Г.Р. Асатрян, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян. Исследования методом высокочастотного ЭПР сцинтилляционных материалов для ПЭТ и КТ на основе гранатов. Сборник тезисов третьей российской конференции с международным участием «Физика – наукам о жизни». Россия, Санкт-Петербург, 2019, с. 146.
52. Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, И.В. Ильин, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, М.В. Дердзян. Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов Tb^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$. Материалы XXVII Международной конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". Краснодар, 2021, с. 77-79.
53. Г.Р. Асатрян, Р.А. Бабунц, Е.В. Единач, А.С. Гурин, Д.Д. Крамущенко, Н.Г. Романов, М.В. Дердзян, А.Г. Петросян. Оптически детектируемый магнитный резонанс ионов Tb^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Tb$. Материалы XXVII Международной конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". Краснодар, 2021, с. 80-85.
54. G.S. Shakurov, H.R. Asatryan, A.G. Petrosyan, K.L. Hovannesyanyan, M.V. Derdzyan. Tunable EPR spectroscopy of non-Kramers ions in a $YAlO_3$ crystal. Book of abstracts of Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR-2021). Russia, Kazan, 2021, p. 223.
55. N. Romanov, Yu. Uspenskaya, E. Edinach, A. Gurin, H. Asatryan, R Babunts, P. Baranov. Light and spins in rare-earth doped garnets. Book of abstracts of XVIII International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (IFS-2022). Moscow, 2022, p. 89-90.

Ամփոփում

Ատենյախոսությունը նվիրված է նյութերի մի քանի դասի, ինչպես արդեն կիրառվող, այնպես էլ քվանտային էլեկտրոնիկայում, սցինտիլյացիոն տեխնիկայում և այլ բնագավառներում ապագա կիրառությունների հետանկարային համարվող հետազոտմանը էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսային (ԷՊՌ)-սպեկտրոսկոպիայի միջոցով՝ նոնաքարերում, այլումինատներում և կապարի վոլֆրամատում խառնուկային և արատային պարամագնիսական կենտրոնների ուսումնասիրմանը: Հետազոտվել են նաև իտրիում-յուտեցիումային անկանոն խառը համակարգեր և նոնաքարի բյուրեղային ցանցում հակասայտային արատներ (antisite defects): ԷՊՌ մեթոդով MnO_4^{2-} մոլեկուլային իոն պարունակող $K_3Na(CrO_4)_2$ սեգնետոէլաստիկ միաբյուրեղում ցածր ջերմաստիճաններում հայտնաբերվել, ուսումնասիրվել և բացատրվել է տեղային կառուցվածքային անցման էֆֆեկտը:

Աշխատանքը բաղկացած է ներածությունից և վեց գլուխներից:

Ներածական մասում ներկայացված է թեմայի արդիականությունը, ձևակերպված են աշխատանքի նպատակը և առաջադրված ու լուծված խնդիրները, ցույց է տրված ստացված արդյունքների գիտական նորույթը և գործնական արժեքը, ինչպես նաև բերված են պաշտպանության ներկայացված հիմնական դրույթները:

Առաջին գլխում ներկայացված են հազվագյուտ հողային և անցումային խառնուկային իոններ պարունակող իտրիում այլումինիումային և յուտեցիում այլումինիումային նոնաքարերի ($Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$) միաբյուրեղների հետազոտումը: Այդ թվում՝ Mo^{3+} , Fe^{2+} , V^{2+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} և Eu^{2+} իոնների համար պարզաբանվել են նրանց վալենտականությունը, տեղակայման հանգույցները բյուրեղային ցանցում, էներգիական մակարդակները և հաշվվել են սպինային համիլտոնիանի պարամետրերը:

Երկրորդ գլխում ներկայացված են հազվագյուտ հողային և անցումային խառնուկներ (Er^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} , Fe^{2+} և Mo^{3+}) պարունակող իտրիումի օրթոայլումինատի ($YAlO_3$) միաբյուրեղների փորձնական հետազոտությունների արդյունքները: Պարզաբանվել են խառնուկների տեղակայումը բյուրեղային ցանցում և ստացվել են բոլոր սպեկտրոսկոպիական պարամետրերը: Ցույց է տրվել, որ $YAlO_3$ միաբյուրեղում պարամագնիսական կենտրոնի տեղային գլխավոր մագնիսական առանցքների ուղղությունները բյուրեղային ցանցի ուղղությունների նկատմամբ փոփոխվում են և կախված են իոնի տեսակից:

Երրորդ գլխում ներկայացված են Mo^{3+} , Er^{3+} պարունակող իտրիում յուտեցիումային ($Y_{1-x}Lu_x$) $_3Al_5O_{12}$ և Mo^{3+} պարունակող իտրիում սկանդիումային $Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$ նոնաքարերի պինդ լուծույթներում, ինչպես նաև Ce^{3+} պարունակող $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$ անկանոն համակարգերի հետազոտման արդյունքները: Սպեկտրային գծերի լայնացումներն այդ պինդ լուծույթներում պայմանավորված են բյուրեղային ցանցում $Lu^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ և $Sc^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ իզովալենտ փոխարինումների արդյունքում բաշխման վիճակագրական ֆլուկտուացիաներով և իոնական շառավիղների տարբերությամբ:

Բացահայտվել են նոր պարամագնիսական կենտրոնների բնույթը, հաշվվել են նոր կենտրոնների առաջացման հավանականությունները և քանակը կախված պինդ լուծույթի կազմից (x):

Չորրորդ գլխում ներկայացված են առանց խառնուկների աճեցված և խառնուկ պարունակող կապարի վոլֆրամատի ($PbWO_4$) բյուրեղների հետազոտությունները: Պարզվել է որ առանց խառնուկի աճեցված միաբյուրեղներում այն ու ամենայնիվ հայտնաբերվել են Nd^{3+} և Ce^{3+} իոնների մնացորդային խառնուկներ: Ցույց է տրվել, որ մանգանով ակտիվացված բյուրեղներում առաջանում են նոր տիպի արատային կենտրոններ: Բացի հիմնական Pb^{2+} տետրաէդրալ հանգույցներում տեղակալված Mn^{2+} - ից հայտնաբերվել են վոլֆրամի հանգույցներում տեղակալված Mn^{4+} , զուգորդված մոտակա O^{2-} և Pb^{2+} իոնների թափուրներով: Հայտնաբերվել են Fe^{3+} - V^{5+} կլաստերներ տեղային լիցքային կոմպենսացիայով: Կապարի վոլֆրամատի բյուրեղներում առաջին անգամ հայտնաբերվել է երկվալենտ բիսմուտի իոնների խառնուկ:

Հինգերորդ գլխում ներկայացված է իտրիում այլումինիումային նոնաքարի բյուրեղային ցանցում հայտնաբերված հակասայտային արատների ազդեցությունը Ce^{3+} և Tb^{3+} իոնների ԷՊՌ սպեկտրերի վրա: Հակասատային արատները ոչ պարամագնիսական են և չեն առաջացնում ԷՊՌ սպեկտրեր: Սակայն երբ շառավղով զգալիորեն ավելի մեծ իտրիումի իոնները հայտնվում են օկտաէդրալ այլումինիումի հանգույցներում կամ Al^{3+} իոնը տեղակալվում է Y^{3+} - ի հանգույցներում տեղի են ունենում բյուրեղային ցանցի զգալի տեղային փոփոխություններ: Մերձակա շրջակայքի և բյուրեղային դաշտի աղավաղումները բերում են նոր պարամագնիսական կենտրոնների առաջացմանը, որը գրանցվում է փորձնականորեն: Չափվել են նոր կենտրոնների պարամետրերը՝ g-ֆակտորները Ce^{3+} - ի և զրոյական դաշտում ձեռքումները Tb^{3+} - ի համար: $Y_3Al_5O_{12}$ բյուրեղային ցանցում ԷՊՌ մեթոդի միջոցով տրվել է հակասայտային արատների կոնցենտրացիայի գնահատականը:

Վեցերորդ գլխում ԷՊՌ-սպեկտրասկոպիայի միջոցով հայտնաբերվել և հետազոտվել է տեղային կառուցվածքային անցման էֆեկտ MnO_4^{2-} մոլեկուլային իոն պարունակող սեգնետոէլաստիկ $K_3Na(CrO_4)_2$ միաբյուրեղում (սեգնետոէլաստիկ փուլային անցման ջերմաստիճանն է 239 K): Ցույց է տրվել, որ ցածր (3.5-25 Կ) ջերմաստիճանների տիրույթում ԷՊՌ սպեկտրերը ցուցաբերում են յուրահատուկ վարքագիծ: Նախ և առաջ դիտվել են գերնուրբ գծերի կտրուկ նեղացում և ինտեգրալ ինտենսիվության կտրուկ աճ, մոտ 2,7 անգամ: Գրանցվել է որ գերնուրբ կառուցվածքի ձեռքումները ոչ հավասարահեռ են (118 Գաուս փոքր և 109 Գաուս մեծ դաշտերում երբ $T = 4,2$ K աստիճանում): Ինչպես նաև ԷՊՌ սպեկտրերի առանձին գերնուրբ գծերի տեսքերի փոփոխություններ 4,2 - ից 3,7 K անցնելիս, հատկապես որոշ գծերի ձեռքումների և առանձին գծերի ամպլիտուդաների տարբերության առաջացում: Փորձարարական

արդյունքների բացատրության համար առաջարկվել է Յան-Թեյլերի պսևդո-էֆեկտի հիման վրա կառուցված մոդել:

Summary

The dissertation is devoted to the investigation of several classes of materials, both as already used and promising for future applications in quantum electronics, scintillation techniques and other fields, by means of electron paramagnetic resonance (EPR)-spectroscopy. Including the study of impurity and defect paramagnetic centers in garnets, aluminates, and lead tungstate. Irregular yttrium-lutetium mixed systems and antisite defects in the crystal lattice of garnet were also investigated. The effect of local structural transition was detected, studied and explained in the ferroelastic single crystal $K_3Na(CrO_4)_2$ containing MnO_4^{2-} molecular ion at low temperatures using the EPR method.

The work consists of an introduction and six chapters.

The dissertation begins with an introduction, where the relevance of the topic is presented, the purpose of the work and the problems presented and solved are formulated, the scientific novelty and practical importance of the obtained results are shown, and the basic results to be defended are presented.

The first chapter presents the investigation of single crystals of yttrium aluminum and lutetium aluminum garnets ($Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$) containing rare earth and transition impurity ions by the EPR method. Among them Mo^{3+} , Fe^{2+} , V^{2+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} and Eu^{2+} ions. Their valence, location positions in the crystalline lattice, energy levels were clarified and the parameters of the spin Hamiltonian were calculated.

The second chapter presents the results of EPR experimental studies of yttrium orthoaluminate ($YAlO_3$) single crystals containing rare earth and transition impurities (Er^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} and Mo^{3+}). The location of impurities in the crystalline lattice was clarified, all spectroscopic parameters were obtained. It was shown that the directions of the main local magnetic axes of the paramagnetic center in the $YAlO_3$ single crystal change relative to the directions of the crystal lattice and depend on the type of ion.

The third chapter presents the results of Mo^{3+} and Er^{3+} containing yttrium lutetium ($Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ and Mo^{3+} containing yttrium scandium $Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$ garnet solid solutions, as well as Ce^{3+} containing $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$ irregular systems research by EPR method. Broadening of spectral lines in those solid solutions is caused by statistical fluctuations in distribution and difference in ionic radii as a result of $Lu^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ and $Sc^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ isovalent substitutions in the crystal lattice. The nature of new paramagnetic centers has been identified. The probabilities and number of new centers were calculated depending on the composition of the solid solution (x).

Chapter four presents investigations of as-grown and admixture containing lead tungstate ($PbWO_4$) crystals. Nevertheless it was revealed that trace impurities of Nd^{3+} and

Ce^{3+} ions were found, in single crystals grown without admixtures. It has been shown that a new type of defect centers is formed in the activated by manganese crystals. In addition to main Mn^{2+} ion replacing the Pb^{2+} in tetrahedral sites, it was found Mn^{4+} ions located in tungsten sites and coupled with vacancies of nearest O^{2-} and Pb^{2+} ions, it also were detected $Fe^{3+} - V_{Pb}$ clusters with local charge compensation. A mixture of divalent bismuth ions in lead tungstate crystals was registered for the first time.

The fifth chapter presents the founded influence of antisite defects (AD) in the crystal lattice of yttrium aluminum garnet on the EPR spectra of Ce^{3+} and Tb^{3+} ions. Antisite defects are non-paramagnetic and do not cause EPR spectra. However, when yttrium ions with a significantly larger radius appear in the octahedral aluminum sites or the Al^{3+} ion is substituted in the Y^{3+} sites, significant local changes in the crystal lattice occur. Distortions of the nearest environment and crystal field lead to the emergence of new paramagnetic centers, which is recorded experimentally. The parameters of the new centers - g-factors for Ce^{3+} and zero-field splitting for Tb^{3+} ions - were measured. The EPR method was used to estimate the concentration of antisite defects in the $Y_3Al_5O_{12}$ crystal lattice.

In the sixth chapter, a local structural transition effect in the ferroelastic $K_3Na(CrO_4)_2$ single crystal containing MnO_4^{2-} molecular ion was discovered and investigated using EPR-spectroscopy (the ferroelastic phase transition temperature is 239 K). It was shown that EPR spectra in the low (3.5-25 K) temperature range exhibit the unusual behavior of the temperature dependence. First of all, a sharp narrowing of the hyperfine lines and a sharp increase in the integrated intensity, by a factor of about 2.7 was observed. It was observed that the splittings of the ultrafine structure are unequally spaced (118 Gauss in small and 109 Gauss in large fields at $T = 4.2K$). As well as changes in the appearance of individual hyperfine lines shape of the EPR spectra when passing from 4.2 to 3.7 K, and especially the occurrence of some line breaks and the difference in the amplitudes of individual lines. A model built on the basis of Jahn-Teller pseudo-effect was proposed to explain the low temperature experimental results.