

**Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского –  
обособленное структурное подразделение Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»**

*На правах рукописи*

**Ликеров Родион Фаридович**

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА 3d- И 4f- ИОНОВ В  
МОНОКРИСТАЛЛАХ ОРТОСИЛИКАТОВ  $Y_2^{28}SiO_5$  И  $Sc_2^{28}SiO_5$  ПО ДАННЫМ  
ЭПР**

Специальность 1.3.12. Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Еремина Р.М.

Казань - 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. Кристаллы силикатов .....	15
1.2. Примесные центры, образованные ионами редкоземельных металлов (Nd <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> ) в монокристаллах ортосиликатов.....	19
1.3. Примесные центры, образованные ионами переходных металлов (Cr <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup> ) в монокристаллах ортосиликатов.....	23
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	26
2.1. Структура кристаллов Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> и Sc <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> .....	26
2.2. Методика ЭПР исследования.....	32
3.1. Характеристика исследуемых образцов <sup>143</sup> Nd <sup>3+</sup> : Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> и <sup>143</sup> Nd <sup>3+</sup> : Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> .....	36
3.2. Результаты импульсного ЭПР для ионов <sup>143</sup> Nd <sup>3+</sup> .....	38
3.2.1. Спиновое эхо в системе <sup>143</sup> Nd <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> .....	38
3.2.2. Температурные зависимости спинов – решёточной и фазовой релаксации для <sup>143</sup> Nd <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> и <sup>143</sup> Nd <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> .....	40
3.2.3. Параметры кристаллического поля для центра Nd <sup>3+</sup> в кристаллах Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> и Sc <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> .....	45
3.3. Парамагнитный центр <sup>171</sup> Yb <sup>3+</sup> в Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> .....	49
3.3.1. Результаты спектроскопии ЭПР для <sup>171</sup> Yb <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> .....	50
3.3.2. Спин – решёточная релаксация ионов <sup>171</sup> Yb <sup>3+</sup> в Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> .....	53
3.3.3. Фазовая релаксация ионов <sup>171</sup> Yb <sup>3+</sup> в Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> .....	56
3.4. Выводы к Главе 3 .....	58
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В КРИСТАЛЛАХ Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> И Sc <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> С ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ ИОНОВ <sup>53</sup> Cr <sup>3+</sup> .....	60
4.1. Исследование кристалла Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> : <sup>53</sup> Cr <sup>3+</sup> .....	60
4.1.1. Характеристика исследуемого образца .....	60
4.1.2. Стационарный ЭПР ионов <sup>53</sup> Cr <sup>3+</sup> в кристалле Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> .....	61
4.1.3. Импульсный ЭПР в кристалле Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> : <sup>53</sup> Cr <sup>3+</sup> .....	70
4.2. Исследование кристалла Sc <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub> : <sup>53</sup> Cr <sup>3+</sup> .....	79
4.3. Выводы к Главе 4 .....	90

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЦЕНТРОВ $^{51}\text{V}^{4+}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .....	92
5.1. Стационарный ЭПР в кристалле $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .....	92
5.2. Импульсный ЭПР в кристалле $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .....	99
5.2.1 Спин – решеточная релаксация ионов $^{51}\text{V}^{4+}$ в $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .....	99
5.2.2. Исследование температурной зависимости времени фазовой релаксации ионов $^{51}\text{V}^{4+}$ в $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .....	102
5.3. Выводы к Главе 5 .....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	106
БЛАГОДАРНОСТИ .....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

С 1980-ых годов прошлого века и вплоть до сегодняшних дней, во всем мире активно продолжают исследования в области квантовых технологий, связанных с квантовыми компьютерами [1]. Предполагается, что данные компьютеры будут способны превзойти классические компьютеры в некоторых областях, таких как криптография и высоконагруженные вычисления, вследствие фундаментальных отличий в логике работы подобных компьютеров.

В классическом компьютере информация представляется в виде последовательностей 0 и 1, и производя операции с данными последовательностями можно выполнять те или иные вычисления. На физическом уровне, 0 или 1 равносильны отсутствию или наличию электрического заряда на затворе транзисторов, являющихся структурной единицей большинства устройств, составляющих компьютер.

В основе квантового компьютера лежат эффекты и явления, имеющие квантовую природу [2]. Например, в случае единичного электрона, его магнитный момент (спин)  $S = 1/2$  может быть использован в качестве кубита, квантового бита, поскольку проекция спина электрона может принимать два противоположных значения  $+1/2$  и  $-1/2$ , которые можно принять за 0 и 1. Помимо электронов, можно использовать ядра и их магнитные моменты, а также ансамбли электронов и/или ядер, тем самым увеличивая число возможных состояний системы, вследствие суперпозиции.

Для создания квантового компьютера необходима квантовая память—устройство для хранения информации. Конкретная реализация этих устройств зависит от нескольких факторов, но одним из главных является то, как будет осуществляться взаимодействие с потоком информации. Большое развитие получил метод передачи информации посредством лазеров, а сама информация представляется в виде конфигурации квантовых состояний электромагнитного

излучения. Поэтому необходимы материалы, способные взаимодействовать с лазерным электромагнитным излучением.

К таким материалам можно отнести различные примесные кристаллы, активно применяющиеся в лазерах, например кристаллы ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ , ортосиликата иттрия  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , иттрий-литиевого фторида  $\text{YLiF}_4$  с примесями ионов редкоземельных металлов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и других [3 - 6]. Помимо примесных ионов редкоземельных металлов, можно использовать ионы металлов переходных групп, например ионы  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Ti}^{3+}$  [7, 8].

Для того, чтобы подобные кристаллы можно было использовать для создания квантовой памяти с длительными временами хранения информации и высокой эффективностью записи, материал должен иметь высокую оптическую плотность, что проявляется в большей вероятности взаимодействия между фотонами, испускаемыми лазером и электронами примесных ионов. Кроме этого, желательно, чтобы время жизни квантовых состояний ядер и электронов было достаточно велико для успешного считывания информации, записанной ранее. Этого можно добиться путем изоляции примесных ионов друг от друга в кристалле с помощью понижения концентрации примеси. Также, увеличить время жизни состояний можно с помощью использования примесей и основных элементов кристалла моноизотопного состава, что позволит уменьшить влияние спектральной диффузии на релаксационные процессы.

В данной работе рассматриваются кристаллы ортосиликатов иттрия  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  (YSO) и скандия  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  (SSO), допированные примесными ионами  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  и  $^{51}\text{V}^{4+}$ . В этих кристаллах ионы иттрия или скандия занимают две кристаллографические позиции Y1/Sc1 и Y2/Sc2, для которых ионы кислорода формируют искаженные октаэдры с шестикратным и семикратным окружением соответственно. Для каждой из кристаллографических позиций существует два магнитно – неэквивалентных центра, зеркально-симметричных относительно плоскости скольжения,

ортогональной кристаллографической оси  $b$ . Эти кристаллы были выбраны из – за их успешного использования в качестве лазерных сред, а также из – за легкости легирования примесными ионами как редкоземельных металлов, так и металлов переходных групп. Выбор вышеперечисленных изотопов примесных ионов обусловлен наличием ненулевого ядерного спина у каждого из них, что проявляется в наличии сверхтонкого взаимодействия между ядерными и электронными спинами примесного иона. Именно это взаимодействие играет ключевую роль в хранении информации, полученной от фотонов через взаимодействие с электронами примесного иона, так как время жизни квантовых состояний значительно превышает это время для электронов.

Подобные магнитные взаимодействия изучались методом стационарного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Охарактеризовать квантовые состояния можно с помощью методов импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Изучая зависимости времени спин-решеточной и фазовой релаксации от температуры, можно получить представление о различных процессах, протекающих в кристалле и оценить пригодность того или иного материала для создания устройств квантовой памяти, с учетом внешних условий использования данных устройств.

Потому, с точки зрения развития области квантовой информатики и квантовых компьютеров, **исследование** кристаллов ортосиликатов  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$  с примесями ионов  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$ ,  $^{53}Cr^{3+}$  и  $^{51}V^{4+}$  с помощью методов ЭПР является **актуальным**.

### **Степень разработанности темы**

Исследования особенностей кристаллографической структуры монокристаллов YSO были проведены в работах Максимова Б. А., Харитонova Ю. А., Илюхина В. В. в 1968 – 1970 годах.

Одной из первых работ, посвященных исследованиям методами ЭПР релаксационных и магнитных свойств парамагнитных центров, образованных ионами  $4f$  – группы, в монокристаллах ортосиликатов  $Y_2SiO_5$  является работа

Куркина И. Н. и Чернова К. П. В данной работе было показано, что различия во временах спин – решеточной релаксации и компонентах  $g$  – тензора, измеренных для примесных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  замещающих ионы  $\text{Y}^{3+}$  в двух кристаллографических позициях, позволяют точно различить эти позиции между собой.

С течением времени, возрос интерес к квантовым технологиям обработки и передачи информации, с использованием сверхтонких состояний ионов в кристаллах, например состояний редкоземельных ионов в кристаллах ортосиликатов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ . Так, в работах ученых Guillot-Noël O., Goldner Ph., Bushev P., Probst S. и др. были исследованы сверхтонкие состояния ионов эрбия  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Кроме этого, в них также была продемонстрирована применимость системы  $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  в качестве переходного мостика между сверхпроводящими квантовыми устройствами и оптическими квантовыми сетями.

Дальнейшие исследования проводились с кристаллами ортосиликатов, где в качестве примесей выступали изотопы редкоземельных ионов, например в работе за авторством Arcangeli A., Lovrić M., Tumino V. и др. был исследован кристалл  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  с примесью ионов европия  $^{151}\text{Eu}^{3+}$ , а в работе, выполненной группой ученых во главе с G. Wolfowicz и соавторами показаны результаты исследования кристалла  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  с примесью ионов иттербия  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ .

В работах Важенина В. А. и соавторов приведены результаты исследования кристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  с примесями ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  с помощью методов ЭПР. В рамках исследования были получены интересные результаты, в частности обнаружено, что при определенной ориентации кристаллов во внешнем магнитном поле вероятности “разрешенных” сверхтонких резонансных переходов становятся меньше вероятностей “запрещенных” сверхтонких резонансных переходов.

## Объекты исследования

В качестве объектов исследования выступали монокристаллы ортосиликатов  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ , допированные ионами редкоземельных металлов  $^{143}Nd^{3+}$  и  $^{171}Yb^{3+}$ , а также ионами металлов переходных групп, такими как  $^{53}Cr^{3+}$  и  $^{51}V^{4+}$ . Исследуемые образцы имеют форму параллелепипедов с гранями, параллельными либо кристаллографическим плоскостям  $ab$ ,  $ac$ ,  $bc$ , либо в плоскостях кристалла  $bD_1$ ,  $D_1D_2$ ,  $bD_2$ , где оси  $D_1$  и  $D_2$  лежат в плоскости ( $ac$ ) монокристалла. Направления этих осей были определены из измерений максимумов и минимумов поляризации кристалла при наблюдении через скрещенные поляризаторы.

Размеры исследованных монокристаллов были ограничены размерами  $3 \times 3 \times 5 \text{ мм}^3$  из-за размеров области пучности магнитного поля в резонаторах спектрометров X – диапазона Bruker EMX+ и Bruker ELEXSYS E580X.

## Предмет исследования

Предметом исследования являлись магнитные и релаксационные свойства парамагнитных центров примесных ионов редкоземельных и переходных металлов, в частности электронное зеемановское взаимодействие, сверхтонкое магнитное взаимодействие, а также скорости спин – решеточной и фазовой релаксации электронных спинов и температурные зависимости этих скоростей в монокристаллах  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ .

## Цель работы

Изучить магнитные и релаксационные свойства парамагнитных центров, образованных примесными ионами редкоземельных металлов  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$  и ионами переходных металлов  $^{53}Cr^{3+}$ ,  $^{51}V^{4+}$  в монокристаллах ортосиликатов  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$  с помощью методов импульсного и стационарного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для оценки применимости данных материалов в создании устройств квантовой памяти.



### **Задачи, поставленные для достижения цели работы**

1. Методом стационарного электронного парамагнитного резонанса измерить спектры магнитного резонанса и ориентационные зависимости этих спектров для монокристаллов ортосиликатов  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ , допированных ионами редкоземельных металлов  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$  и ионами переходных металлов  $^{53}Cr^{3+}$ ,  $^{51}V^{4+}$ .

2. Используя модель эффективного спинового гамильтониана для аппроксимации экспериментальных результатов, описать измеренные ориентационные зависимости спектров ЭПР и получить параметры спинового гамильтониана для каждого из исследованных монокристаллов и примесных ионов.

3. Аппроксимировать результаты измерений времен спин – решеточной и фазовой релаксации для каждого значения температуры, при котором проводились измерения.

4. Описать температурные зависимости времен спин-решеточной и фазовой релаксации и получить количественные характеристики, описывающие релаксационные процессы, протекающие в монокристаллах  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ .

### **Методология и методы исследования**

Исследованные в работе монокристаллы  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$  с примесями ионов  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$ ,  $^{53}Cr^{3+}$ ,  $^{51}V^{4+}$  были выращены методом Чохральского. Подготовка образцов для ЭПР измерений проводилась с помощью 2-х координатной алмазной дисковой пилы. Контроль структуры образцов и ориентации спилов производился методами рентгеновской дифракции на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Дрон - 7. Для измерений спектров стационарного ЭПР использовался спектрометр ЭПР X – диапазона Bruker EMX+. Измерения скорости спин – решеточной и фазовой релаксации и их температурных зависимостей проводились на спектрометрах Bruker ELEXSYS E580 и E580X.

### Положения, выносимые на защиту

1. Значения параметров кристаллического поля, полученные из анализа ориентационных зависимостей положений линий ЭПР и известной схемы электронных энергетических уровней, а также модель эффективного спинового гамильтониана для примесных центров ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , описывают экспериментальные данные с хорошей точностью.

2. Значения параметров эффективного спинового гамильтониана парамагнитных центров ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  и  $^{51}\text{V}^{4+}$ , в монокристаллах  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , определенные из анализа ориентационных зависимостей спектров ЭПР в двух ортогональных плоскостях.

3. Вероятности «разрешенных» ( $\Delta m_l = 0$ ) и «запрещенных» ( $\Delta m_l = \pm 1$ ) переходов между сверхтонкими подуровнями электронных уровней энергии  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  сильно зависят от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. При повороте кристалла в плоскости  $D_1D_2$  в интервале  $35^\circ - 48^\circ$ , а также  $132^\circ - 144^\circ$  для  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ , вероятность «запрещенных» переходов становится больше вероятности «разрешенных» переходов в монокристаллах и для  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  в диапазоне от  $105^\circ$  до  $110^\circ$ , соответственно.

4. Процессы спин – решеточной релаксации для всех исследованных ионов описываются с использованием модели, представленной в виде суммы прямого процесса, процесса Рамана (с поправками на тип иона) и процесса Аминова – Орбаха. Применение изотопически чистого кристалла  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  приводит к двукратному увеличению времени спин-решеточной релаксации в процессе Рамана для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

5. Для допированных в кристаллы  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  ионов время спин – решеточной релаксации при 10К составляет  $T_1 \approx 1.3$  мс для хрома  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $T_1 \approx 3.5$  мс для ванадия  $\text{V}^{4+}$  и значительно выше, чем время спин-решеточной релаксации для ионов  $\text{Nd}^{3+}$   $T_1 \approx 8$  мкс; для ионов иттербия  $\text{Yb}^{3+}$   $T_1 \approx 30$  мкс, что делает кристаллы  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , легированные ионами переходных

металлов, перспективными для приложений квантовой памяти в области рабочих температур выше  $T = 10$  К.

### Научная новизна работы

1. Впервые исследованы монокристаллы ортосиликатов  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ , где вместо кремния с естественным содержанием изотопов используется изотоп кремния  $^{28}Si$ , а в качестве примесных ионов выступают изотопы ионов  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$ ,  $^{53}Cr^{3+}$ ,  $^{51}V^{4+}$ .

2. Для  $^{53}Cr^{3+}$ :  $Y_2^{28}SiO_5$  показано, что существуют ориентации кристалла во внешнем магнитном поле, при которых вероятность резонансных переходов между сверхтонкими подуровнями с  $\Delta m_I > 1$  (“запрещенные” резонансные переходы) превышает вероятность резонансных переходов между сверхтонкими подуровнями с  $\Delta m_I = \pm 1$  (“разрешенные” резонансные переходы).

3. Из особенностей ориентационных зависимостей спектров стационарного ЭПР для  $Sc_2^{28}SiO_5$ , допированных ионами ванадия, было показано, что ионы ванадия  $V^{4+}$  замещают ионы скандия  $Sc^{3+}$ , а ионы  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  замещают ионы  $Y^{3+}$  и  $Sc^{3+}$  в  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$  изовалентно.

4. Установлено, что ионы  $Yb^{3+}$  занимают обе кристаллографические позиции в кристалле  $Y_2^{28}SiO_5$ , в то время как ионы  $Nd^{3+}$  замещают ионы  $Y^{3+}$  только в позиции с семикратным окружением ионами кислорода.

### Практическая и теоретическая значимость работы

Результаты данной работы дают представление об особенностях процессов спиновой релаксации ионов  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$ ,  $^{53}Cr^{3+}$ ,  $^{51}V^{4+}$  в монокристаллах  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$  при различных температурах (от температуры жидкого гелия до температуры жидкого азота), что позволит оценить применимость данных материалов в качестве основы для устройств квантовой памяти. Вид структуры электронных и ядерных спиновых уровней энергии, определяемый из ориентационных зависимостей сверхтонкого и магнитного зеемановского взаимодействия в спектрах стационарного ЭПР позволит создать протоколы управления квантовыми устройствами на их основе.

Теоретическая значимость данной работы заключается в оценке влияния кристаллического поля в  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$  на структуру энергетических уровней примесных ионов  $Nd^{3+}$ . В результате форма выбранного для оценки гамильтониана, включающего в себя слагаемые, отвечающие за взаимодействие примесного иона с кристаллическим полем, примет вид, наиболее полно описывающий взаимодействия в исследуемых системах, в том числе в ещё не исследованных.

### **Степень достоверности работы**

Все экспериментальные данные были получены с помощью методов, описанных в рецензируемой литературе, а способы обработки экспериментальных данных являются стандартными в области стационарного и импульсного ЭПР. Оборудование, использованное для проведения измерений, относится к числу профессиональных, сертифицированных устройств.

### **Публикации**

Всего соискателем по материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 8 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, что соответствует статьям, опубликованным в журналах, входящих в перечень ВАК.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались лично автором на следующих конференциях: Magnetic Resonance and Its Applications (SPINUS – 2018), (г. Санкт – Петербург, 2018); The European Conference «Physics of Magnetism 2021 (PM'21)», (г. Познань, Польша); Modern Development of Magnetic Resonance 2021 (MDMR 21), (г. Казань, 2021); VIII Euro – Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2022), (г. Казань, 2022); XXII International Youth Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application» (APMRA 2022), (г. Казань, 2022); Modern Development of Magnetic Resonance 2022, (MDMR 2022), (г. Казань, 2022).

### **Личный вклад автора**

Личный вклад диссертанта Ликерова Р.Ф. состоит в следующем: автором были подготовлены образцы для проведения измерений методом электронного парамагнитного резонанса. Измерения спектров стационарного ЭПР и их ориентационных зависимостей как в низких температур (десятки кельвин), так и при комнатной температуре, а также обработка экспериментальных результатов проводились автором самостоятельно. Кроме этого, автором была произведена аппроксимация экспериментальных данных с использованием модели эффективного спинового гамильтониана. Результаты измерения температурных зависимостей скоростей спин – решеточной и фазовой релаксаций для всех образцов были также интерпретированы автором. Публикации автора по теме диссертации подготавливались совместно с научным руководителем Ереминой Р.М. и соавторами. Результаты, представленные в диссертации, были доложены автором на научных конференциях.

Исходные кристаллы были выращены Заварцевым Ю.Д. и Кутовым С.А. (ИОФ им. А.М. Прохорова, г. Москва). Исследования структуры кристаллических образцов проводились с помощью метода рентгеновской дифракции Шустовым В. А. (КФТИ им. Е.К. Завойского, г. Казань). Измерения методом импульсного ЭПР проводились Сухановым А.А. и Коновым К.Б. (КФТИ им. Е. К. Завойского, г. Казань).

### **Соответствие диссертации паспорту специальности.**

Материалы диссертации соответствуют пункту 1 «Изучение взаимодействий веществ и их структурных элементов (атомов, их ядер, молекул, ионов, электронов), обладающих магнитным моментом, между собой или с внешними магнитными полями; явлений, обусловленных этими взаимодействиями», а также пункту 5 «Исследование явлений, связанных с взаимодействием различного рода электромагнитных излучений и потоков элементарных частиц с магнитными моментами вещества или его структурных составляющих: атомов, атомных ядер, электронов (парамагнитный,

ферромагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма резонансы и др.)» паспорта специальности 1.3.12 «Физика магнитных явлений».

### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из следующих частей: содержание, введение, 5 глав, заключения, списка литературы и списка публикаций автора по теме диссертаций. Общий объем диссертации составляет 122 страниц, 39 рисунков, 14 таблиц. Список литературы содержит 107 наименований на 12 страницах.

### **Краткое содержание диссертации.**

*Во введении* представлены аргументы в пользу актуальности работы, описаны новизна и практическая значимость темы, сформулированы цель, задачи и положения, выносимые на защиту.

*В первой главе* представлен литературный обзор по материалам, исследованным в данной диссертационной работе. Показаны и выделены основные результаты в других работах, с которыми сравнивались результаты данной работы.

*Во второй главе* кратко представлена информация о структуре исследуемых образцов, с указанием основных особенностей, а также приведена общая информация об использованных экспериментальных методах.

*В третьей главе* приведены результаты исследований кристаллов  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ , допированных ионами  $^{143}Nd^{3+}$  и  $^{171}Yb^{3+}$ .

*В четвертой главе* представлены результаты по примесным ионам  $^{53}Cr^{3+}$  в кристаллах  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ .

*В пятой главе* представлены результаты исследования парамагнитных центров ванадия  $^{51}V^{4+}$  в кристалле  $Sc_2^{28}SiO_5$  с помощью методов ЭПР.

*В заключении* приведены основные выводы по диссертационной работе, а также указаны перспективы и дальнейшие возможности разработки темы.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Так как данная диссертационная работа связана с изучением свойств ортосиликатов иттрия и скандия, легированных редкоземельными элементами и ионами переходных металлов, кратко рассмотрим представленные в литературе особенности физических свойств соединений и применение данных материалов.

### 1.1. Кристаллы силикатов

Минералы и кристаллы силикатов имеют наибольшую естественную распространённость в природе вследствие того, что основные химические элементы образующие силикаты, кислород и кремний, занимают первое и второе место по естественной распространённости среди всех элементов в литосфере соответственно. Согласно классификации [9] среди минералов силикатов выделяется несколько подгрупп, отличающихся кристаллической структурой, соотношением кремний/кислород, а также наличием или отсутствием дополнительных элементов в составе. Кристаллы силикатов можно разделить на несколько групп в зависимости от соотношения Si/O и взаимным расположением тетраэдров  $[\text{SiO}_n]$  в кристалле. Упрощенная классификация кристаллов приведена в таблице 1.1.

Как отмечено в таблице 1.1,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  также относятся к ортосиликатам, поскольку дополнительный ион кислорода  $\text{O}^{2-}$  не искажает структуру тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$ , а встраивается в структуру октаэдрических позиций Y и Sc.

Таблица 1.1. Упрощенная классификация кристаллов силикатов			
Подгруппа силикатов	Соотношение Si/O	Особенности структуры	Примеры кристаллов
Метасиликаты	1/3	Тетраэдры [SiO <sub>4</sub> ] объединены в цепочки	MgSiO <sub>3</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , LiAl(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ортосиликаты	1/4	Тетраэдры [SiO <sub>4</sub> ] изолированы друг от друга	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , Sc <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> ,
Пиросиликаты	2/7	Два тетраэдра [SiO <sub>4</sub> ] с общим ионом O <sup>2-</sup> изолированы от других пар тетраэдров	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Sc <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

Соединение Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> является многообещающим кандидатом для создания стойких к окислению, экологических чистых материалов, которые могут быть термобарьерным покрытием, благодаря своей превосходной стабильности при высоких температурах, низкому модулю упругости и низкой проницаемости по кислороду. В статье [10] всесторонне исследовали тепловые свойства Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, в результате были определены коэффициент теплового расширения, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности. Интересно, что Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> обладает очень низким коэффициентом теплопроводности порядка 1,40 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, но относительно высоким коэффициентом линейного теплового расширения ((8,36 ± 0,5) × 10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>), что сравнимо с термическими и механическими



свойствами некоторых не оксидных керамик и никелевых суперсплавов, используемых в качестве защитных покрытий устойчивых к воздействию окружающей среды и высоких температур. Соединение  $Y_2SiO_5$  также является идеальным защитным покрытием для слоя стабилизированного иттрием диоксида циркония из-за их близких коэффициентов теплового расширения. Прогнозируется, что в качестве постоянного источника ионов  $Y^{3+}$ ,  $Y_2SiO_5$  может продлить срок службы термобарьерного покрытия на основе диоксида циркония, остановив деградацию, вызванную потерей Y-стабилизатора. В работе [11] проведены синтез и характеристика, а также изучена катодоллюминесценция ультрафиолетовых излучающих люминофоров  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ . Измерения УФ-фотоллюминесценции проводились с использованием возбуждения длиной волны 160 нм, генерируемого путем объединения вакуумного монохроматора с излучением дейтериевой лампы. Эти фотоллюминесцентные люминофоры проявляли сильную люминесценцию в ультрафиолетовой части электромагнитного спектра при возбуждении электронной бомбардировкой. Спектры были зарегистрированы в диапазоне от 210 до 650 нм при энергиях электронного пучка 5, 10 и 15 кэВ. Энергоэффективность для  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  в ультрафиолетовом диапазоне составила 2,7% соответственно при 15 кэВ.

Ячейки для квантовых вычислений, основанные на джозефсоновских контактах, активно совершенствуются в течение нескольких последних десятилетий, предлагая высокую частоту обработки квантовой информации в микроволновом диапазоне [12 – 17]. Возможность передачи квантового состояния от микроволновых фотонов к оптическим фотонам является важной для гибридных квантовых систем передачи и обработки информации. Это позволит создать дальнедействующие системы передачи квантовых состояний между сверхпроводящими кубитами оптоволоконными линиями. Обратная передачи из оптического в микроволновый диапазон позволит создать устройство квантовой памяти для хранения фотонных состояний на основе ансамблей электронных и ядерных спинов с очень длительным временем

сохранения когерентности состояний [18, 19]. В настоящее время большое внимание уделяется практической реализации различных алгоритмов квантовой информатики. Большой успех достигнут в квантовых телекоммуникациях и квантовой криптографии. Ведется активный поиск квантовых систем для практической реализации квантовых компьютеров. Перевод квантовых состояний из микроволновых в оптические и наоборот может быть осуществлен с помощью кристаллов с примесями редкоземельных ионов [20 – 23]. У данных ионов в этих кристаллах проявляются долгоживущие когерентные оптические квантовые состояния, а также имеются ненулевые ядерные и электронные спины, которые могут быть использованы для установления взаимодействия между оптическими фотонами и сверхпроводящими кубитами микроволнового диапазона.

Обработка и изменение информации выполняется с помощью квантовых процессоров, а хранение и передача осуществляется с помощью квантовых повторителей и квантовой памяти [24, 25]. Одним из вариантов устройств квантовой памяти является реализация таких устройств на основе ядерных спиновых ансамблей, связанных с электронными спиновыми кубитами через сверхтонкое взаимодействие [22, 26, 27]. В дополнение к наличию сверхтонкого взаимодействия, также важно, чтобы устройство квантовой памяти обладало долгоживущими ядерными спиновыми состояниями, малыми однородными и неоднородными уширениями оптических электронных переходов и высокой оптической плотностью среды при низкой концентрации примесей [28, 29, 30].

Ключевая особенность таких материалов это способность запоминать информацию в виде когерентности спиновых состояний. Время жизни когерентности определяется релаксационными процессами. Спин – решёточная релаксация и спин – спиновая релаксация, а также спектральная диффузия являются главными процессами, определяющими время жизни когерентности спиновых состояний. В экспериментах по электронному парамагнитному резонансу, процессы спин – спиновой релаксации и спектральной диффузии

обычно измеряются совместно и получаемый результат характеризуется величиной, обозначаемой как время фазовой релаксации.

Авторы в работе [18] показали, что в кристаллах ортосиликата иттрия с примесями ионов эрбия возможен перевод микроволнового сигнала в оптическую область за счёт процесса ап-конверсии и стимулированного рамановского рассеяния. В работе [19] показана возможность использования в качестве среды для хранения квантовой информации кристалл  $\text{YLiF}_4$  с примесью ионов неодима  $\text{Nd}^{3+}$ .

В качестве материалов для практической реализации квантовой памяти в оптическом диапазоне могут использоваться оксидные кристаллы, например кристаллы ортосиликата иттрия, с примесями редкоземельных ионов и ионов группы железа с ненулевым ядерным спином  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO) и  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  (SSO). В настоящее время активно исследуются кристаллы YSO с примесями различных редкоземельных ионов: Nd [31], Er [32], Tm [33], Eu [34], Pr [35], Yb [36].

## **1.2. Примесные центры, образованные ионами редкоземельных металлов ( $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ ) в монокристаллах ортосиликатов**

Впервые измерения скорости спин – решеточной релаксации для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  с естественным содержанием изотопов в кристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO) проведены в работе [37]. Было обнаружено, что скорость спин – решеточной релаксации ( $1/T_1$ ) уменьшается с  $10 \text{ мс}^{-1}$  до  $0.03 \text{ мс}^{-1}$  при уменьшении температуры, а скорость фазовой релаксации уменьшается с  $0.0357 \text{ мкс}^{-1}$  до  $0.0094 \text{ мкс}^{-1}$  при уменьшении температуры для ионов  $^{145}\text{Nd}^{3+}$  в монокристалле YSO с естественным содержанием Si [38].

Кристаллы ортосиликатов, легированные ионами редких земель, начали активно исследоваться как источники фемтосекундной импульсной генерации или для создания лазерной генерации высокой мощности [39]. Первоначально был получено лазерное излучение на переходах между уровнями энергии для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , легированных в кристалл  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Позднее было установлено, что

ионы неодима занимают позицию ионов иттрия с семикратным кислородным окружением. Были предприняты попытки реализовать квантовую память на сверхтонких уровнях изотопа  $^{145}\text{Nd}^{3+}$  в изотопически обогащенных кристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  с помощью эффективной оптической накачки, которая является важным инструментом квантовых технологий, таких как оптическая квантовая память. В кристаллах, легированных редкоземельными крамерсовыми ионами, такими как эрбий и неодим, эффективная оптическая накачка является сложной задачей из-за относительно короткого времени жизни электронных уровней Зеемана, порядка 100 мс при температуре около 4 К. В статье [40] показано, что оптическая накачка сверхтонких уровней в изотопически обогащенных кристаллах  $^{145}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  более эффективна, благодаря более длительному времени релаксации заселенности сверхтонких уровней. Путем многократного оптического циклирования населенностей через возбужденное состояние на сверхтонких уровнях основного состояния может быть принудительно осуществлен переворот ядерного спина, и в этом случае населенность задерживается на несколько секунд, прежде чем вернуться к накачанному сверхтонкому уровню. Чтобы продемонстрировать эффективность этого подхода к практическому приложению, был проведен эксперимент с атомно-частотной гребенчатой памятью с эффективностью хранения 33% в  $^{145}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , что соответствует результатам, полученным для некрамерсовых ионов, например, европия и празеодима, где оптическая накачка, как правило, эффективна. Эффективная оптическая накачка в кристаллах, легированных неодимом, также представляет интерес для спектральной фильтрации в биомедицинской визуализации, поскольку неодим обладает длиной волны поглощения, совместимой с визуализацией тканей.

По сравнению с лазерами, работающими на переходах между уровнями энергии ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , лазеры, работающие на переходах между уровнями энергии ионов  $\text{Yb}^{3+}$  демонстрируют меньший квантовый выход (всего около 6%, тогда как для  $\text{Nd}^{3+}$  лазеров он достигает 30%). Это приводит к уменьшению нагрева,

минимизации теплового линзирования и снижению вероятности катастрофического разрушения лазерного стержня. Анализ эмиссионных спектров показал, что ионы Yb замещают как позиции Y1, так и позицию Y2 в YSO. В частности допированный ионами Yb<sup>3+</sup> кристалл Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Yb:YSO) демонстрирует наибольшее расщепление уровней кристаллическим полем, дает лазерное излучение мощностью 7 Вт на длине волны 1 мкм и 14.4 Вт на длине волны 978 нм, что приводит к высокой оптической конверсии - около 50% что важно для создания лазеров [41].

В работе [42] была определена схема уровней энергии для ионов Yb допированных в монокристаллы Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> из анализа оптических спектров и сравнена с теоретическими оценками, полученными в рамках полуэмпирической модели расчёта параметров кристаллического поля, используя простую модель перекрывания. Полученные параметры кристаллического поля из работы [42] приведены в таблице 1.2. Теплопроводность Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> равна 4.4 Вт м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, тогда как для изоструктурного соединения Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> она составляет 7.5 Вт м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>.

Таблица 1.2. Экспериментальные и вычисленные значения уровней энергии для иона Yb в монокристаллах Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> и Sc <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> .				
	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>		Sc <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	
	Y1 (см <sup>-1</sup> )	Y2 (см <sup>-1</sup> )	Sc1 (см <sup>-1</sup> )	Sc2 (см <sup>-1</sup> )
<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> эксп.	0; 113; 496; 715	0; 236; 615; 964	0; 160; 515- 581; 770	0; 513; 770; 1026
<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> расчет	0; 107; 439; 653	0; 241; 630; 978	0; 338; 582; 775	0; 475; 780; 1040
<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> эксп.	10194; 10420; 10878	10224; 10517; 11084	10209; 10451; 10862	10209; 10759; 11117
<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> расчет	10209; 10385; 10778	10237; 10496; 11047	10186; 10568; 10853	10239; 10745; 11113

При нанесении тонкой пленки монослоя графена был успешно изготовлен и впервые применен для реализации лазер с синхронизацией режимов на основе  $\text{Yb:Y}_2\text{SiO}_5$ . Лазер с непрерывной синхронизацией режимов излучал импульсы длительностью 14 пс и частотой повторения 90,7 МГц на центральной длине волны 1062,8 нм. Была получена максимальная средняя выходная мощность в 480 МВт, что соответствует энергии импульса в 5,3 нДж и пиковой мощности в 378 Вт. Экспериментальные результаты показывают, что графен SA является многообещающим насыщаемым поглотителем для лазера с пассивной синхронизацией режимов [43].

В работе [44] был синтезирован люминофор  $\text{Er: Y}_2\text{SO}_5$  двумя различными методами, проведено сравнение их структурных и оптических свойств. Рентгеновский анализ показал, что синтезированный при горении  $\text{Er: Y}_2\text{SO}_5$  имеет фазу X1, а из-за воздействия высокой температуры  $\text{Er: Y}_2\text{SO}_5$ , полученный методом твердофазного синтеза, кристаллизуется в фазе X2. Показано, что изменение оптических характеристик связано с изменением размера кристаллитов для образцов, полученных двумя методами. Образцы были изучены в двух различных режимах возбуждения с длиной волны 380 нм и 980 нм. При обоих возбуждениях наблюдались излучения в видимой области, что подтверждает два различных механизма излучения, называемых нисходящей конверсией и восходящей конверсией, соответственно. Настроенный излучаемый цвет при различном возбуждении подтверждает излучение зеленого и желтовато-зеленого спектра при различных условиях. Полученный люминофор может быть использован для различных применений в оптических приборах. Чистота цвета для всех образцов находилась в диапазоне 76-89%, что еще раз подтверждает монохроматичность образца. Анализ кривой затухания люминесценции показывает время жизни зеленого излучения в микросекундах, и увеличение времени жизни наблюдалось с увеличением размера частиц из-за улучшенного поведения переходов.

Материал  $Y_{2-x}Sc_xSiO_5:Er^{3+}$  был исследован для применения в оптическом квантовом запоминающем устройстве и обработке сигналов. Замена 1%  $Y^{3+}$  в кристалле на  $Sc^{3+}$  приводит к статической деформации решетки, которая увеличивает неоднородную ширину линии оптического перехода  $Er^{3+}$  на частоте 1,536 мкм до 25 ГГц, что в 50 раз больше по сравнению с образцами  $Er^{3+}:Y_2SiO_5$  без совместного легирования  $Sc^{3+}$ . Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса показывает, что ширина резонансных линий также сильно увеличивается, подтверждая ранее предложенный механизм подавления декогеренции путем использования беспорядка для подавления резонансных спин-спиновых взаимодействий. Анализ уширения линии ЭПР в зависимости от ориентации магнитного поля указывает на наличие вкладов, которые не могут быть смоделированы простым изменением g-тензора. Однородные ширины оптических линий менее 2 кГц наблюдаются при слабом магнитном поле 0,1 Тл, а также при полях более 2 Тл, ориентированных вблизи оси кристалла  $D_2$  при температуре 1.7 К [45].

### **1.3. Примесные центры, образованные ионами переходных металлов ( $Cr^{3+}$ , $V^{4+}$ ) в монокристаллах ортосиликатов**

Диэлектрические кристаллы, допированные ионами переходных металлов активно исследуются в качестве материалов для создания твердотельных лазеров и оптоэлектронных устройств [46, 47]. Высокая производительность твердотельных лазеров основана на использовании примесей трехвалентных и четырехвалентных ионов хрома в кристаллах рубина и форстерита [48 – 50]. Следовательно, структурные и лазерные свойства диэлектрических кристаллов с примесями хрома представляют значительный интерес. В частности, эффект лазерной генерации был обнаружен в кристалле ортосиликата иттрия с примесью ионов хрома [49, 50]. Магнитные характеристики примесных ионов хрома в кристалле  $Y_2SiO_5$  были определены в работе [51]. В работе [52] с помощью метода электронного парамагнитного резонанса было показано, что ионы хрома замещают ионы скандия сразу в двух кристаллографических

позициях, в то время как примесные ионы хрома замещают иттрий в одной из двух структурно – неэквивалентных позициях. Помимо этого, в работе [52] были измерены ориентационные зависимости спектров ЭПР, при этом вращение кристалла осуществлялось вокруг относительных осей, что не позволило описать магнитные характеристики примесного центра с учетом кристаллической симметрии. По сравнению с примесями редкоземельных ионов, спин – решёточная релаксация ионов переходных металлов в  $Y_2SiO_5$  уменьшается медленнее с ростом температуры, что позволяет достичь времен порядка 1 мкс при температуре жидкого азота. Кроме кристалла ортосиликата иттрия, также была измерена спин – решёточная релаксация ионов хрома в кристалле корунда  $Al_2O_3$  при экстремально низких температурах  $T = 143 \pm 7$  мК, которая достигалась с помощью непрерывного лазерного возбуждения [53]. Время спин – решёточной релаксации  $T_1 = 3.67 \pm 0.35$  с было достигнуто при температуре  $T = 0.1$  К и авторы смогли установить, что главным процессом, влияющим на спин – релаксационную динамику, является фононная релаксация при низких температурах. В работе [54] представлены результаты исследования процессов спин – решёточной релаксации ионов хрома в кристалле рубина при различных значения магнитного поля. Достигнутое значение равно  $T_1 = 200$  мс при температуре  $T = 4.2$  К. В работе [55] были исследованы кристаллы  $SrTiO_3$ , допированные ионами хрома  $Cr^{3+}$ .

Среди всех переходных металлов, ионы хрома  $Cr^{3+}$  наиболее легко внедряются в исходный кристалл  $Y_2SiO_5$ . В работах [51, 52, 56], авторы представили результаты исследования кристалла  $Y_2SiO_5:Cr^{3+}$  спектроскопическими методами, получили параметры, описывающие примесные парамагнитные центры хрома. Ранее в монокристаллах ортосиликата иттрия с примесями ионов хрома был обнаружен эффект лазерной генерации в близко-инфракрасном диапазоне [49, 50]. В этих исследованиях явление лазерной генерации отнесли к четырёхвалентным ионам хрома, которые замещают четырёхвалентные ионы кремния в тетрагональной позиции. Однако, как было предложено в статьях [57, 58], в зависимости от условий роста



кристаллов, хром может быть внедрен в состав монокристаллов ортосиликата иттрия в виде трехвалентных ионов. Парамагнитные центры, сформированные ионами хрома, изучались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [59, 52]. Несколько резонансных переходов было обнаружено в исследованных образцах, которые принадлежали ионам хрома. В [59] эти переходы были отнесены к четырехвалентным ионам хрома с электронным спином  $S = 1$ , однако, в [52] было однозначно показано, что данные переходы принадлежат трехвалентным ионам хрома с электронным спином  $S = 3/2$ . В [52], ориентационные зависимости спектров ЭПР были измерены при вращении магнитного поля в относительных плоскостях, что не позволило описать магнитные свойства ионов хрома относительно кристаллографических осей кристалла ортосиликата иттрия. Авторы работ [56, 60] показали, что ионы хрома  $\text{Cr}^{3+}$  замещают ионы иттрия  $\text{Y}^{3+}$  в искаженных октаэдрических позициях с локальной триклинной симметрией  $C_1$ , которые становятся парамагнитными центрами, что позволяет изучить их с помощью электронного парамагнитного резонанса.

Примесные центры ионов ванадия  $\text{V}^{4+}$  в монокристаллах ортосиликатов иттрия и скандия до сих пор не были исследованы с помощью методов ЭПР. Ранее, с помощью ЭПР были исследованы монокристаллы  $\text{KTiOPO}_4$  и  $\text{YVO}_4$ , допированные ионами  $\text{V}^{4+}$ . В работе [61] с помощью описания угловых зависимостей спектров ЭПР было показано, что существует две позиции ионов  $\text{V}^{4+}$  в монокристалле  $\text{YVO}_4$ , одна из которых является позицией, соединенной с кислородной вакансией, а вторая позиция образуется путем замещения ионов  $\text{Y}^{3+}$ . В некоторых ситуациях, изначальное допирование ионами ванадия  $\text{V}^{4+}$  может приводит к образованию других ионов, как например ионов  $\text{VO}^{2+}$  в монокристалле  $\text{KTiOPO}_4$  [62].

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Структура кристаллов $Y_2SiO_5$ и $Sc_2SiO_5$

В рамках работы изучались монокристаллы ортосиликатов иттрия и скандия с примесями ионов  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$ ,  $^{53}Cr^{3+}$ ,  $^{51}V^{4+}$ . Все монокристаллы были выращены методом Чохральского: исходный затравочный монокристалл ортосиликата иттрия или скандия располагался в контакте с расплавом оксидов  $Y_2O_3/Sc_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Me_xO_3$  [ $Me = ^{143}Nd, ^{171}Yb, ^{53}Cr, ^{51}V$ ] в слабокислой газовой среде (99%об. Ar + 1%об.  $O_2$ ), а затем затравочный монокристалл медленно вытягивался из зоны расплава с одновременным вращением. Ранние исследования структуры кристалла  $Y_2^{28}SiO_5$  (YSO) были проведены в 60-ых годах 20 века Yb [63, 64, 65], которые затем были уточнены в работах Весерго и Jain [67, 68]. Как кристалл ортосиликата иттрия  $Y_2SiO_5$  (YSO), так и кристалл ортосиликата скандия  $Sc_2SiO_5$  (SSO) относятся к кристаллам с моноклинной пространственной симметрией  $C_{2/c}$ . [64]. Моноклинная симметрия характеризуется полным различием параметров элементарной ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), кроме этого, только два угла  $\alpha$  и  $\gamma$  равны  $90^\circ$ , а угол  $\beta$  между осями  $a$  и  $c$  отличен от  $90^\circ$ . У иттрия имеется лишь один стабильный изотоп  $^{89}Y$  с ядерным спином  $I = 1/2$ . У кремния имеется три стабильных изотопа с естественными содержаниями: 92.18% для  $^{28}Si$ , 4.71% для  $^{29}Si$ , 3.12% для  $^{30}Si$ . У изотопа  $^{29}Si$  имеется ядерный спин  $I = 1/2$ . Для того, чтобы можно было использовать данные кристаллы в качестве материала для квантовой памяти, необходимо чтобы у редкоземельных примесных ионов был ненулевой ядерный магнитный момент (ядерный спин). Кроме этого, если использовать только один изотоп, то можно добиться высокой оптической плотности среды при низкой концентрации примесных ионов. Присутствие других изотопов нежелательно из-за негативного вклада длительность фазовой релаксации вследствие спин – спинового взаимодействия. Помимо использования изотопически чистой примеси, также возможно модифицировать исходный кристалл  $Y_2SiO_5$ ,

использовав в процессе роста кристалла оксид кремния, обогащенный изотопом  $^{28}\text{Si}$ . Данный изотоп имеет нулевой ядерный спин, по сравнению с кремнием с естественным содержанием изотопов (из – за  $^{29}\text{Si}$ ). Подобная модификация кристалла YSO позволит уменьшить как неоднородное, так и однородное уширение резонансных линий.

В кристаллах YSO и SSO имеется две кристаллографические позиции для ионов иттрия  $\text{Y}^{3+}$  и скандия  $\text{Sc}^{3+}$ . Каждая из позиций имеет симметрию, принадлежащую к триклинной группе  $C_1$ , что характеризуется полным различием как параметров (a, b, c) так и углов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Особенность одной из позиций заключается в наличии дополнительного иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  в ближайшем окружении. Позиция с шестикратным кислородным окружением  $[\text{YO}_6/\text{ScO}_6]$  в данной работе обозначается как Y1 (или Sc1), а позиция  $[\text{YO}_7/\text{ScO}_7]$  с семикратным кислородным окружением как Y2 (или Sc2). Структура элементарной ячейки кристалла YSO и кристаллографических позиций Y1 и Y2 показаны на рисунках 2.1 и 2.2, а для кристалла SSO на рисунках 2.3 и 2.4 соответственно. Параметры элементарных ячеек кристаллов YSO и SSO приведены в таблице 2.1.

Каждая из кристаллографических позиций в обоих кристаллах YSO и SSO, при замещении исходных ионов  $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Sc}^{3+}$  примесными ионами, образует два магнитно – неэквивалентных парамагнитных центра. Неэквивалентность этих центров заключается в том, что внешнее магнитное поле по-разному взаимодействует с парамагнитными центрами, образованными примесными ионами, что проявляется в различающемся поведении зависимостей магнитных свойств этих центров от ориентации кристаллов во внешнем магнитном поле. Существуют определенные ориентации внешнего магнитного поля, при которых неэквивалентность центров пропадает, в случае кристаллов YSO и SSO внешнее магнитное поле должно быть либо перпендикулярно кристаллографической оси  $\mathbf{b}$  ( $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{b}$ ) либо параллельно ей ( $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ ).

Таблица 2.1. Параметры элементарных ячеек кристаллов $Y_2SiO_5$ и $Sc_2SiO_5$					
Кристалл	Пространственная группа симметрии	Параметры элементарной ячейки			
		a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	$\beta$ , [°]
$Y_2SiO_5$	$C_{2/c}$	12.49	6.721	10.41	102.65
$Sc_2SiO_5$	$C_{2/c}$	12.03	6.429	9.961	103.80

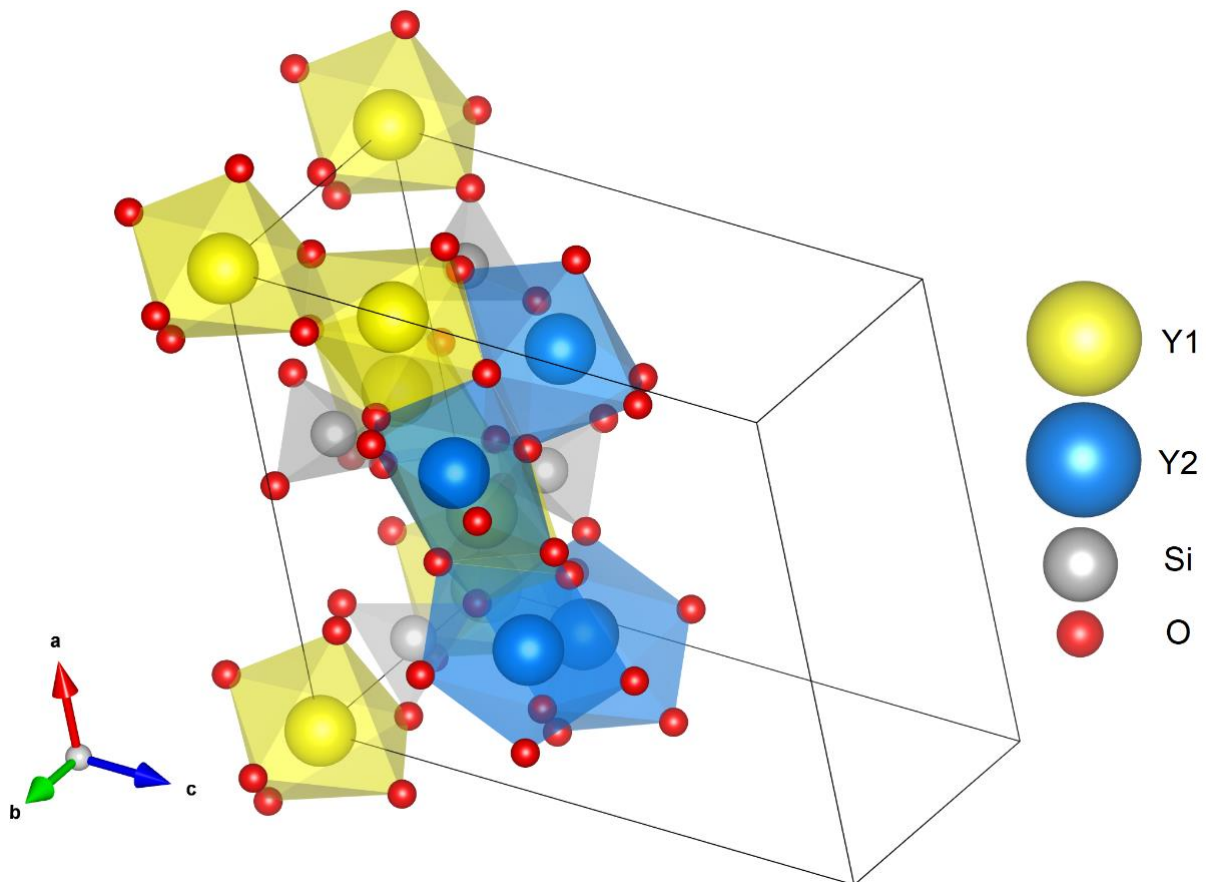


Рисунок 2.1. Структура элементарной ячейки кристалла  $Y_2SiO_5$ . Угол  $\beta$  является углом между кристаллографическими осями a и c.

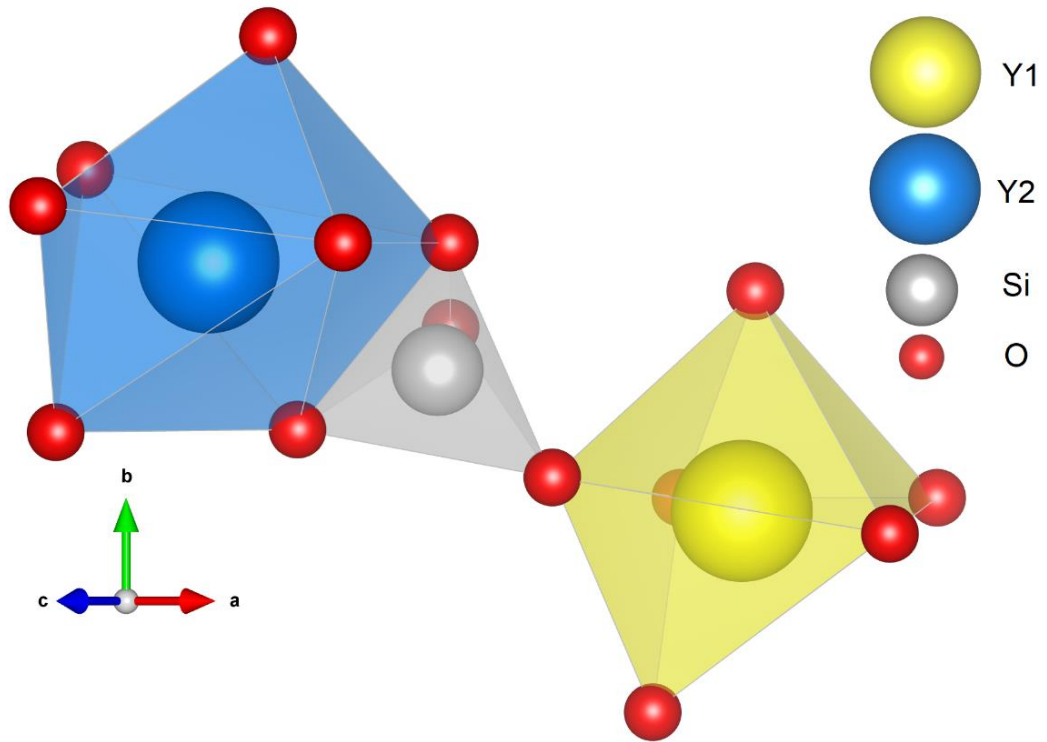


Рисунок 2.2. Структура кристаллографических позиций Y1 и Y2.

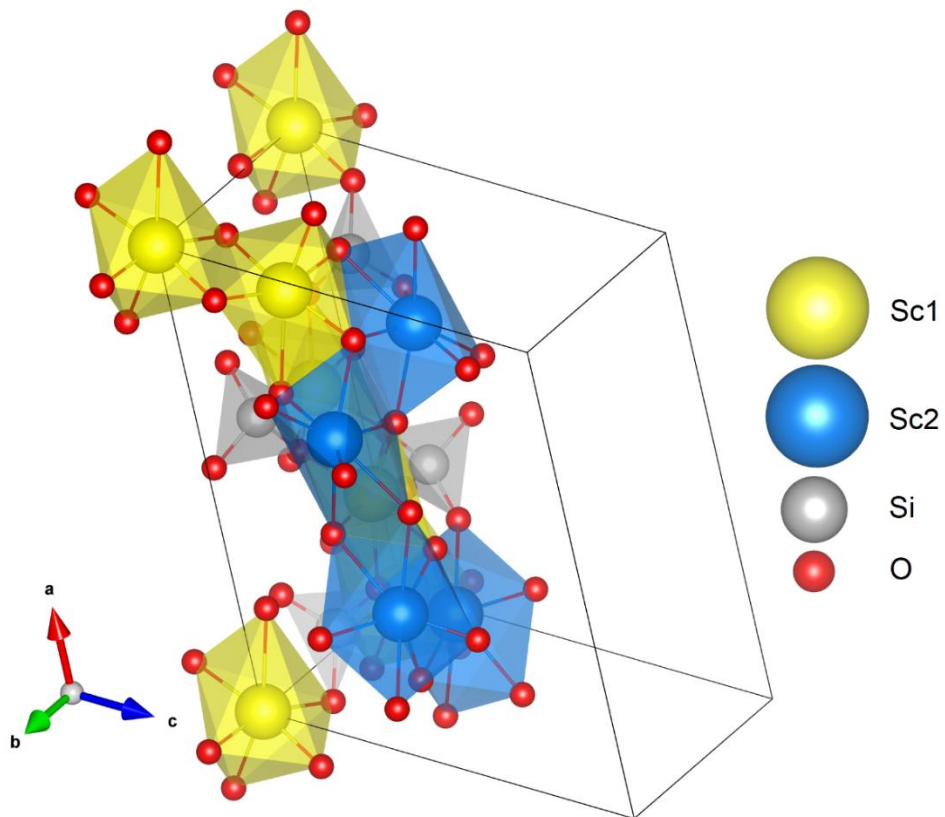


Рисунок 2.3. Структура элементарной ячейки кристалла  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ . Угол  $\beta$  является углом между кристаллографическими осями a и c.

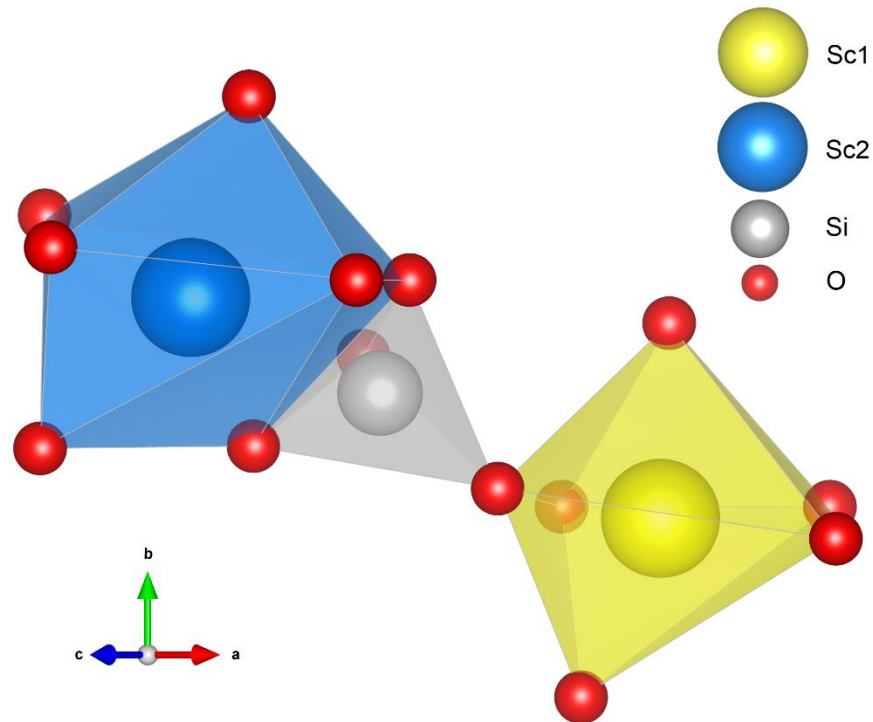


Рисунок 2.4. Структура кристаллографических центров Sc1 и Sc2.

Зависимость магнитных свойств от направления внешнего магнитного поля описывается  $g$  – тензором (тензором зеемановского взаимодействия). В зависимости от выбора системы координат, в которой определены компоненты  $g$  – тензора, в результате можно получить значения компонент, сильно отличающихся от результатов из литературных источников. В такой ситуации следует уделить особое внимание выбору системы координат в которой будут определяться основные параметры исследуемых систем. В качестве системы координат для определения параметров парамагнитных центров в монокристаллах ортосиликатов была выбрана система из трёх осей, одна из которых совпадает с кристаллографической осью  $b$ , а две другие оси  $D_1$  и  $D_2$  совпадают с направлениями оптических осей кристалла, вдоль которых наблюдаются минимум и максимум интенсивности проходящего света при исследовании кристалла в скрещенных поляризаторах. Система координат  $(bD_1D_2)$  является ортогональной. Связь между системами координат  $(abc)$  и  $(bD_1D_2)$  в случае кристалла SSO показана на рисунке 2.5. Для кристалла YSO

преобразование систем координат будет аналогичным, за исключением того, что угол между осями  $D_2$  и  $c$  будет равен  $11.35^\circ$ .

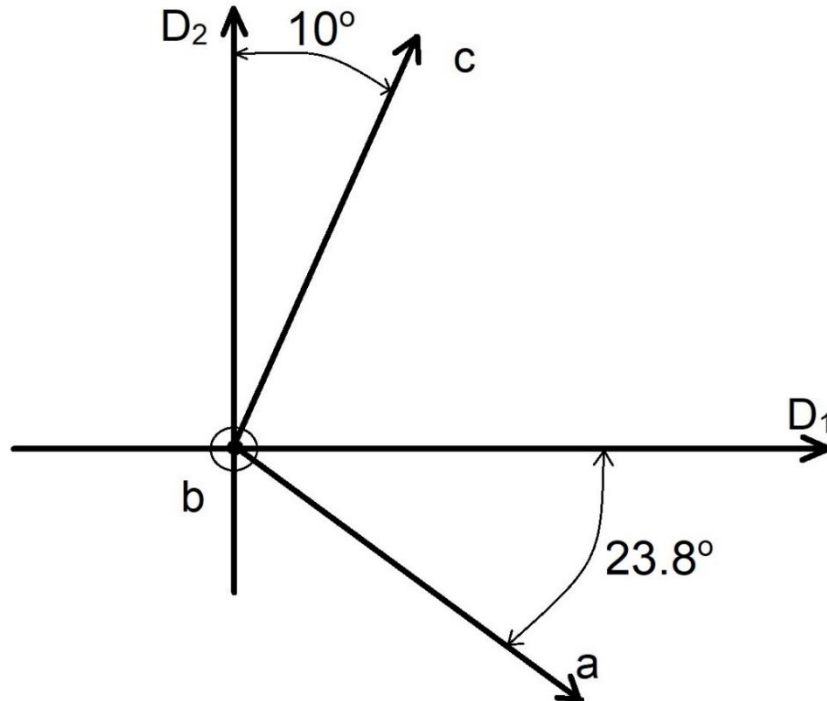


Рисунок 2.5. Связь между системами координат  $(abc)$  и  $(bD_1D_2)$  в случае кристалла  $Sc_2SiO_5$ .

## 2.2. Методика ЭПР исследования

Основным методом исследования парамагнитных центров является электронный парамагнитный резонанс. Суть данного метода заключается в том, что на исследуемый образец с парамагнитными центрами, находящийся в постоянном магнитном поле, подается переменное электромагнитное излучение из области сверхвысоких частот (СВЧ излучение). Примесные ионы, образующие парамагнитные центры, состоят из неспаренных электронов и ядер. Электроны и ядра обладают собственными моментами, называемым спинами и обозначаемыми  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{I}$  соответственно. Кроме этого, у электронов имеется орбитальный момент движения вокруг ядра, обозначаемый  $\mathbf{L}$ . Полный момент электрона обозначается как  $\mathbf{J}$  и является векторной суммой орбитального момента  $\mathbf{L}$  и спина  $\mathbf{S}$ . В простейшем случае стационарного ЭПР, когда учитывается только взаимодействие полного момента электрона с внешним магнитным полем  $\mathbf{H}$ , оно расщепляет основное энергетическое состояние на подуровни с энергиями  $E_n = g\mu_B H J_n$ , где  $J_n = -J, \dots, J$  – значения проекции полного момента,  $g$  – фактор Ланде ( $g$  - фактор),  $\mu_B$  – магнетон Бора.

Расстояние между двумя подуровнями будет равно  $\Delta E_n = g\mu_B H$  [68]. Явление резонансного поглощения СВЧ излучения будет возникать, если выполняется условие:

$$h\nu_{\text{свч}} = g\mu_B H_{\text{рез}} \quad (1),$$

тогда на спектре ЭПР появится резонансная линия поглощения в магнитном поле  $H_{\text{рез}}$ . При легировании кристалла примесный ион взаимодействует с электрическим полем кристаллического окружения и благодаря эффекту Штарка, возникает расщепление уровней энергии на несколько подуровней, число которых определяется величиной орбитального момента  $n_{\text{ЛТС}} = (2L + 1)$ . Данное расщепление называется тонкой структурой. Кроме этого существует сверхтонкое взаимодействие (СТВ), обусловленное взаимодействием ядерного и электронного спинов. Данное взаимодействие приводит к расщеплению



электронных уровней энергии на подуровни, называемые сверхтонкой структурой (СТС), число которых пропорционально ядерному спину  $I$  и равно  $n_{\text{ЛСТС}} = (2I + 1)$ . В случае кристалла, каждое из описанных взаимодействий может быть анизотропным и характеризуется тензорными величинами, которые могут быть получены из аппроксимации ориентационных зависимостей спектров ЭПР, полученных в стационарном режиме.

Основным недостатком стационарного ЭПР является слабая разрешающая способность по отношению к различным взаимодействиям электронной спиновой системы с окружением в исследуемых веществах. В результате часто становится трудно различить вклад того или иного взаимодействия в вид спектра ЭПР, и как следствие, оценить величину взаимодействия и получить характеризующие его параметры. Увеличить разрешающую способность ЭПР можно с помощью импульсного СВЧ - воздействия на исследуемую систему. Используя импульсные последовательности с определенными характеристиками, а именно длительность импульсов, частота повторения импульсов, число импульсов, можно ограничить число взаимодействий между электронной спиновой системой и окружением.

С точки зрения импульсного ЭПР воздействие СВЧ импульса, поворачивающего электронные спины на угол  $\pi$ , а в свою очередь конкретный угол поворота спина определяется длительностью СВЧ – импульса, равносильно обращению в ноль некоторых слагаемых Гамильтониана. Обращение спина  $J$  в таком случае будет эквивалентно обращению всех слагаемых в спиновом гамильтониане линейных по оператору полного момента  $J$  (а также  $J^3$ ,  $J^5$  и т.д.).

При исследовании кристаллов выделяют время спин – решеточной релаксации и время спин – спиновой релаксации. Первое характеризуется процессами релаксации, связанными с взаимодействием спиновой системы с фононами кристаллической решетки, а время спин – спиновой релаксации определяется взаимодействием спинов между собой.

Спин-спиновые взаимодействия исследуют методом двух импульсного эха, когда амплитуда и длительность первого импульса выбирается такой, чтобы

по окончании этого импульса результирующий вектор намагниченности оказался повернутым на  $90^\circ(\pi/2)$  и расположенным перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля. Под действием различных спин-спиновых взаимодействий вектор намагниченности распадается на набор векторов с различной скоростью прецессии. Убрать разброс скоростей прецессии можно при подаче второго импульса  $180^\circ(\pi)$ , начинающегося в момент времени  $\tau$ . Спиновое эхо можно получить при помощи большего числа импульсов. Рассмотрим метод Карра – Парселла – Мейбума - Гилла, в котором после первого импульса, поворачивающего результирующий вектор намагниченности на  $\pi/2$ , через временной интервал  $\tau$  подается серия импульсов длительностью  $\pi$  с интервалами  $2\tau$ . В промежутках между  $\pi$  импульсами возникает серия вызванных ими сигналов эхо с постепенно уменьшающейся амплитудой.

Рассмотрим метод измерения времени продольной релаксации  $T_1$ , предложенный Ханом, при котором на образец подаются три одинаковых  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ) радиочастотных импульса. После первых двух импульсов возникает, сигнал эхо. Третий импульс начинается в момент времени  $t$  от начала первого импульса, после которого возникают четыре сигнала эха. Сигнал в момент  $t + \tau$  обязан своим возникновением всем трем импульсам и назван «возбужденным эхо» и служит для определения  $T_1$ . Экспоненциальная функция описывает зависимость амплитуды сигналов возбужденного эхо от интервала  $t$ , аппроксимация которой позволяет определить  $T_1$ . Вторым методом измерения, который был использован, основан на наблюдении спада амплитуды сигналов свободной прецессии, возникающих после второго импульса при подаче на образец пары одинаковых  $\pi/2$  импульсов. После первого импульса вектор намагниченности оказывается повернутым на  $\pi/2$ , благодаря тепловой релаксации появляется составляющая по оси  $z$ , которая растет экспоненциально, приближаясь к равновесной величине. Вторым импульс поворачивает компоненту  $M_z$  и вызывает сигнал свободной прецессии, начальная амплитуда которого экспоненциально увеличивается с

увеличением временного интервала между импульсами, показатель экспоненты определяется величиной  $T_1$ .

### ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $Y_2^{28}SiO_5$ и $Y_2SiO_5$ , ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ $^{143}Nd^{3+}$ и $^{171}Yb^{3+}$

#### 3.1. Характеристика исследуемых образцов $^{143}Nd^{3+}: Y_2^{28}SiO_5$ и $^{143}Nd^{3+}: Y_2SiO_5$

Монокристаллы YSO были выращены методом Чохральского в иридиевых тиглях в слабокислой атмосфере (99% об. Ar и 1% об. O<sub>2</sub>). Химическая чистота исходных материалов, а именно Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> была не менее 99.99%. Было исследовано два монокристалла YSO с содержанием примесных ионов неодима 0.001% ат  $^{143}Nd^{3+}$ . Первый монокристалл содержит только изотоп кремния  $^{28}Si$ , данные, полученные для него, обозначены ниже римской цифрой I. Вторым монокристалл имеет в своем составе кремний с природным содержанием изотопов, результаты, полученные для данного образца, обозначены римской цифрой II. Монокристалличность образцов была подтверждена рентгенодиффракционными методами. Для измерений были подготовлены экспериментальные образцы с размерами 1.5x2x3 мм<sup>3</sup> таким образом, что плоскости спилов параллельны кристаллографическим плоскостям ( $bD_1$ ) и ( $bD_2$ ). Измерения скоростей спин – решёточной и фазовой релаксации производились на спектрометре Bruker ELEXSYS E580X ESR на частоте 9.7 ГГц (X – диапазон) в температурном диапазоне от 4 до 10 К.

Примесные ионы неодима могут замещать ионы иттрия в кристаллической решетке YSO, в двух структурно – неэквивалентных кристаллографических позициях Y1 и Y2. У иона неодима  $Nd^{3+}$  электронная конфигурация  $4f^3$  с основным мультиплетом  $^4I_{9/2}$ . Ион неодима относится к крамеровским ионам с полуцелым электронным спином и потому, в нулевом магнитном поле все энергетические уровни будут по крайней мере двукратно вырожденными. Энергетическое расстояние между возбужденным и основным электронными дублетами больше чем энергия зеемановского взаимодействия с

внешним магнитным полем. Поэтому, для описания магнитных свойств системы в основном состоянии можно воспользоваться моделью эффективного спинового гамильтониана с эффективным спином  $S_{\text{эфф}} = 1/2$ .

Изотоп неодима  $^{143}\text{Nd}$  имеет ядерный спин равный  $I = 7/2$  и потому в спектрах ЭПР можно наблюдать сверхтонкую структуру, которая состоит из 8 линий, отвечающих разрешенным резонансным переходам между ядерными энергетическими подуровнями с одинаковыми проекциями ядерного спина  $I_z$ . Две группы резонансных линий принадлежат двум магнитно – неэквивалентным парамагнитным центрам, образованным ионами  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ , которые замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$  в одной из двух кристаллографических позиций.

Известно, что радиус иона неодима  $\text{Nd}^{3+}$  в шести- и семикратном окружении равен  $0.98 \text{ \AA}$  и  $1.05 \text{ \AA}$ , в то время как радиус иона  $\text{Y}^{3+}$  равен  $0.9$  и  $0.96 \text{ \AA}$  [69, 70], соответственно. Этот факт и информация из работы [71] свидетельствуют о том, что ионы неодима  $\text{Nd}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$  в кристаллографической позиции Y2, имеющей семикратное кислородное окружение  $\text{YO}_7$ .

В работе [72] из описания угловых зависимостей стационарных спектров ЭПР для  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , измеренные в плоскостях  $(bD_1)$  и  $(bD_2)$ , были определены главные значения компонент  $g$  – тензора, которые равны:  $g_x = 0.6193$ ,  $g_y = 1.6879$ ,  $g_z = 4.1038$ , а также значения диагональных компонент тензора сверхтонкого взаимодействия  $A_x = 0.24 \text{ МГц}$ ,  $A_y = 524.26 \text{ МГц}$ ,  $A_z = 1323.1 \text{ МГц}$ . Для  $g$  – тензора также были определены направления его главных осей с привязкой к лабораторной системе координат XYZ: ось Z сонаправлена с кристаллографической осью  $b$ , а ось X отклонена на  $61^\circ$  от кристаллографической оси  $c$ . Полученные из анализа ориентационных зависимостей спектров ЭПР значения параметров сверхтонкой структуры и  $g$  – тензора согласуются с литературными данными.

## 3.2. Результаты импульсного ЭПР для ионов $^{143}\text{Nd}^{3+}$

### 3.2.1. Спиновое эхо в системе $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$

ЭПР спектр, полученный с помощью метода детектирования электронного спинового эха, представлен на рисунке 3.1. Сигнал спинового эха был получен благодаря использованию метода возбуждения спиновой системы двухимпульсной последовательностью Хана, имеющей следующий вид:  $\frac{\pi}{2}$  (12 нс) –  $\tau$  (300 нс) –  $\pi$  (24 нс). Для того чтобы получить зависимости времен релаксации от внешнего магнитного поля, измерения проводились для двух компонент сверхтонкой структуры неодима в слабых магнитных полях (3090 Э и 2540 Э для образцов I и II соответственно) и в сильных полях (5880 Э и 5840 Э для образцов I и II соответственно). Спектры сигналов спинового эха, полученных в магнитных полях 3090 Э и 5880 Э показаны на рисунке 3.2.

Видно, что зависимость интенсивности сигнала эха от времени хорошо описывается экспоненциальными функциями с характерными временами 44 и 30 нс для резонансных линий в полях 3090 Э и 5880 Э (Рисунок 3.2), соответственно. Данные характерные времена хорошо коррелируют с неоднородными ширинами линий 4 и 6 Э для соответствующих спектральных линий на рисунке 3.1.

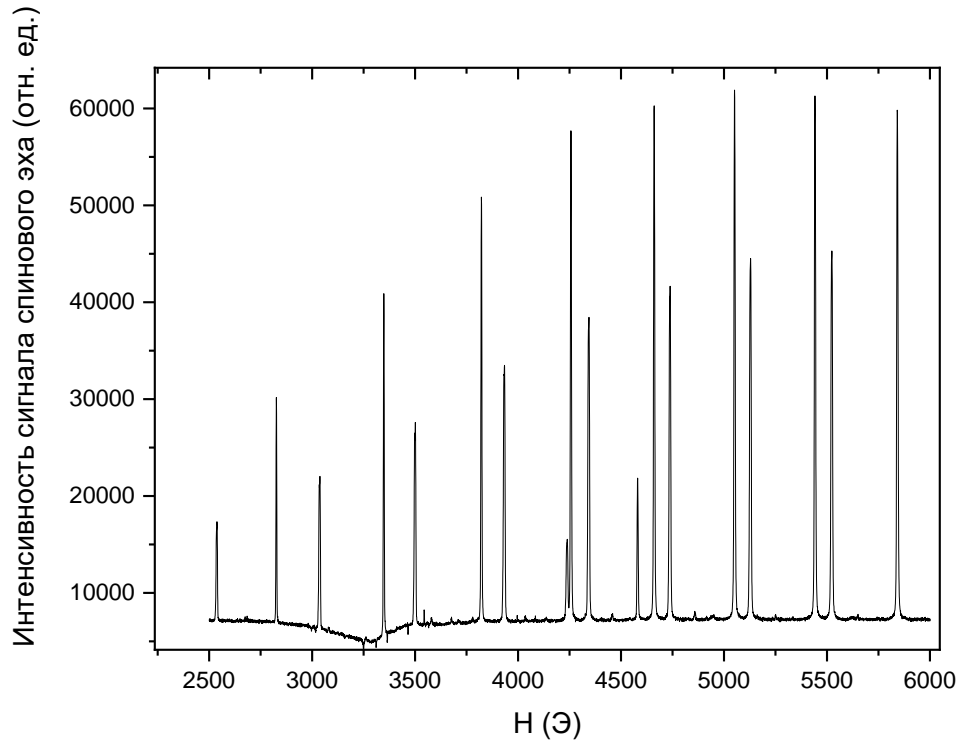


Рисунок 3.1. Спектр ЭПР монокристалла  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ , полученный с помощью метода детектирования сигнала спинового эха при температуре  $T = 7\text{ К}$ .

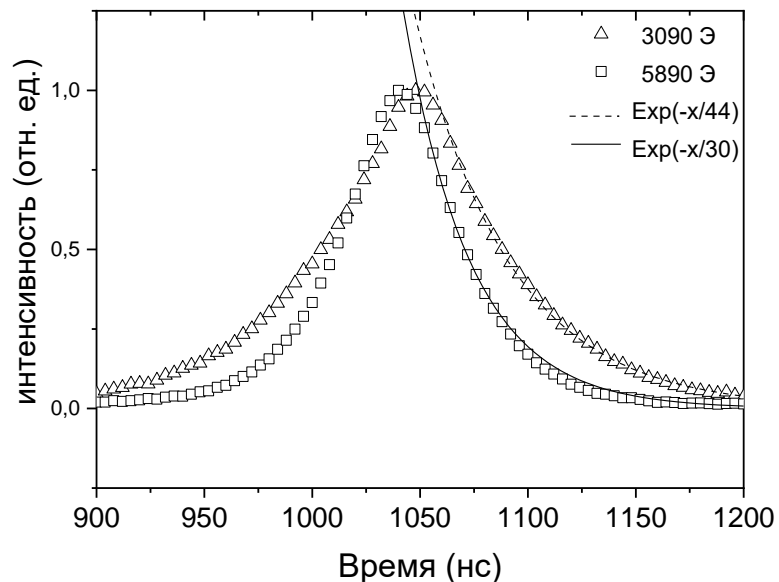


Рисунок 3.2. Сигналы спинового эха, полученные для линий сверхтонкой структуры с резонансным магнитном полем 3090 Э и 5890 Э, в спектре ЭПР для ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ .

### 3.2.2. Температурные зависимости спин – решёточной и фазовой релаксации для $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ и $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$

Спин – решёточная релаксация  $T_1$  была измерена методом стимулированного спинового эха в температурном диапазоне 6 – 10 К и методом насыщения сигнала спинового эха [73] в температурном диапазоне от 4 до 5 К. Температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации  $T_1$  для линий сверхтонкой структуры двух образцов представлены на рисунке 3.3. Для аппроксимации температурных зависимостей спин решёточной релаксации была использована комбинация процессов релаксации, характерная для крамерсовых ионов редкоземельных элементов [74]:

$$T_1^{-1} = C_D T + C_R T^9 + C_O e^{-\frac{\Delta}{kT}}, \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое описывает однофононный процесс релаксации на частоте равной резонансной частоте для конкретного ЭПР перехода. Второе слагаемое описывает процесс двухфононной релаксации Рамана через виртуальный энергетический подуровень, а третье слагаемое описывает процесс двухфононной релаксации Аминова – Орбаха через электронный энергетический подуровень возбужденного энергетического состояния, которое отделено от основного состояния и соответствующих электронных подуровней энергии на величину  $\Delta$ . Параметры  $C_D$ ,  $C_R$  и  $C_O$  получены методом наименьших квадратов в результате наилучшего совпадения модельной кривой с экспериментальными данными, итоговые результаты представлены в таблице 3.1.



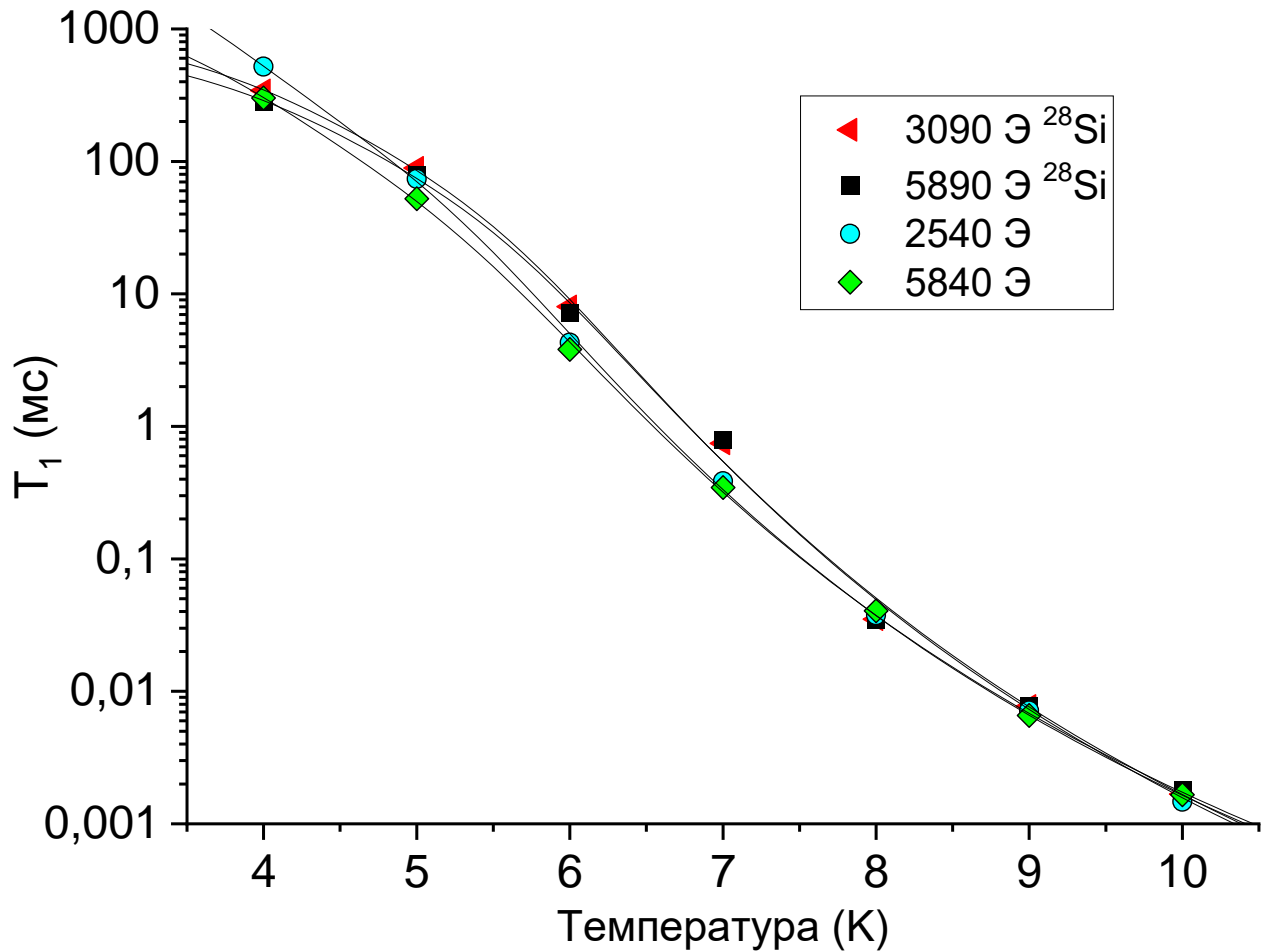


Рисунок 3.3. Температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации  $T_1$  для  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$

Значения параметра  $\Delta$  в результате усреднения модельных кривых для каждого из четырех резонансных переходов получилось равным 131.6 К (91.4 см<sup>-1</sup>). Данное значение хорошо согласуется с результатами  $\Delta = 126.72$  К (88 см<sup>-1</sup>), полученными в результате оптических измерений [75], но при этом расходятся со значениями, полученными в работах [37, 38].

Таблица 3.1. Параметры модели температурных зависимостей спин – решёточной релаксации $T_1$ для $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$			
$H_p$ , [Э]	$C_D$ , [ $\text{с}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]	$C_R$ , [ $\text{с}^{-1}\text{K}^{-9}$ ]	$C_O$ , [ $\text{с}^{-1}$ ]
3090 (I)	0.49	$3.71 \times 10^{-6}$	$2.82 \times 10^{11}$
5890 (I)	0.6	$4.29 \times 10^{-6}$	$2.74 \times 10^{11}$
2540 (II)	0.0	$7.23 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{11}$
5840 (II)	0.123	$10.5 \times 10^{-6}$	$3.375 \times 10^{11}$
[76]	-	$5.7 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{11}$
[77]	-	-	$6 \times 10^{10}$

Значения времени фазовой релаксации  $T_m$  были измерены методом спинового электронного эха Хана. Температурные зависимости времени фазовой релаксации для всех изученных резонансных переходов представлены на рисунке 3.4. Видно, что при температурах 9 и 10 К, значения  $T_m$  остаются одинаковыми, при измерениях для всех линий сверхтонкой структуры, и увеличиваются с ростом температуры. Для обоих образцов увеличение  $T_m$  проявляется сильнее для высокополевых компонент, чем для низкополевых компонент линий сверхтонкой структуры. Помимо этого, в области низких температур время фазовой релаксации для образца II короче, чем для образца I как для низкополевой, так и для высокополевой компоненты ЭПР спектра.

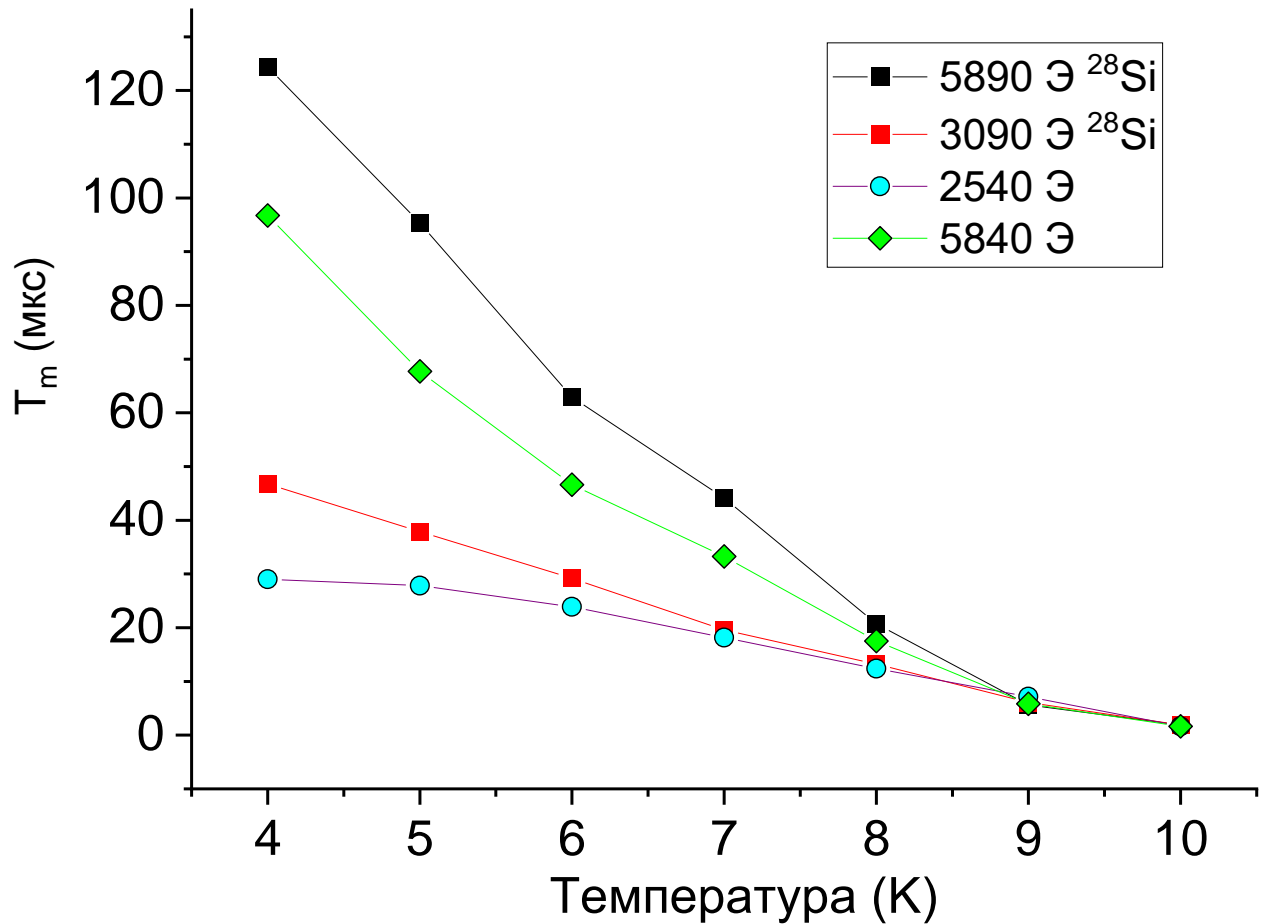


Рисунок 3.4. Температурная зависимость времени фазовой релаксации для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в монокристаллах  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  и  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ .

Особенности процессов фазовой релаксации обсуждались в работе [78]. Было показано, что случайный характер модуляции локальными магнитными полями, образованными близко расположенными электронными и ядерными спинами, проявляет себя в виде спектральной диффузии электронных спинов, что в свою очередь укорачивает время фазовой релаксации. Если спектральная диффузия связана с переориентацией соседних электронных спинов, то тогда вклад спектральной диффузии в фазовую релаксацию должен сильно зависеть от температуры. Подобная зависимость была исследована в работе [38] в монокристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  с примесью ионов  $^{145}\text{Nd}^{3+}$ . Из температурных зависимостей видно, что существует дополнительный механизм релаксации, уменьшающий время фазовой релаксации в области низких температур. Мы

предполагаем, что этот механизм связан со спектральной диффузией вследствие электронно – ядерного взаимодействия между электронными спинами неодима и ядерными спинами иттрия и кремния. Данный эффект более выражен для ионов  $^{143}\text{Nd}$  по сравнению с ионами  $^{145}\text{Nd}$  из – за большего значения гиромагнитного отношения ( $-1.47 \times 10^7$  и  $-0.91 \times 10^7$  [ $\text{с}^{-1}\text{Тл}^{-1}$ ] для  $^{143}\text{Nd}$  и для  $^{145}\text{Nd}$  соответственно).

При низких температурах время спин – решёточной релаксации очень велико и поэтому только флип – флоп процессы между ядерными спинами искажают локальное магнитное поле вблизи электронных спинов, что приводит к спектральной диффузии [79, 80].

Зависимость фазовой релаксации от величины внешнего магнитного поля может быть объяснена следующим образом. Полная энергия системы двух спинов во флип – флоп процессе должна либо сохраняться, либо изменяться на величину, меньшую чем энергия спин – спинового взаимодействия. Следовательно, флип – флоп процесс наиболее эффективен для спинов с одинаковой резонансной частотой. Резонансные частоты ядерных спинов, локализованных рядом с электронными спинами, определяются, в основном, сверхтонким взаимодействием с этими электронными спинами. Внешнее магнитное поле создает разницу между резонансными частотами для ядерных спинов с противоположными ориентациями спинов. Эта разница уменьшает вероятность флип – флоп процесса. В результате, спин – спиновая релаксация для высокополевой компоненты сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР длиннее, чем для низкополевой компоненты сверхтонкой структуры.

Разница между зависимостями фазовой релаксации от температуры для образца с естественным содержанием изотопов кремния и с моноизотопным кремнием объясняется вкладом взаимодействия ядерных спинов  $^{29}\text{Si}$  с ионами  $^{143}\text{Nd}$  и результирующей спектральной диффузией.

Известно, что последовательность возбуждения системы Carr – Purcell – Meiboom – Gill, имеющая следующий вид:

$$\frac{\pi}{2_x} (16 \text{ нс}) - [\tau (5 \text{ нс}) - \pi_y (32 \text{ нс}) - \tau (5 \text{ нс}) - \text{echo}]_{N=32}$$

позволяет уменьшить влияние спектральной диффузии на процессы спада сигнала спинового эха [80, 81]. Мы применили данный метод для высокополевых компонент сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР для двух образцов и получили увеличение времени фазовой релаксации в 1.5 раза при температуре 7 К.

### 3.2.3. Параметры кристаллического поля для центра $\text{Nd}^{3+}$ в кристаллах $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ и $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$

Ион неодима  $\text{Nd}^{3+}$  ( $4f^3$ ) с основным энергетическим состоянием  $^4I_{9/2}$  замещает ионы иттрия  $\text{Y}^{3+}$  или скандия  $\text{Sc}^{3+}$  в кристаллографических позициях, имеющих триклинную симметрию  $C_1$ . Кристаллическое поле триклинной симметрии расщепляет мультиплет с  $J = 9/2$  на дважды вырожденные энергетические подуровни, называемые крамерсовыми [82]. Общая форма гамильтониана кристаллического поля [83] для основного энергетического мультиплета  $J$  выражается через приведенные операторы Стивенса  $O_k^q$  [84]:

$$\mathcal{H} = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q, \quad (3)$$

где  $q$  изменяется от  $-k$  до  $k$ , а  $B_k^q$  являются параметрами кристаллического поля. Гамильтониан кристаллического поля триклинной симметрии, описывающий его взаимодействие с ионами неодима  $\text{Nd}^{3+}$ , содержит 27 параметров. Благодаря методам стандартизации гамильтониана [84, 85], существует возможность выбора такой локальной системы координат в точке нахождения примесного иона неодима, что гамильтониан кристаллического поля будет иметь более высокую симметрию, по сравнению с триклинной. Подобная стандартизация продемонстрирована, например, в работах [86 – 90] для примесных ионов неодима в различных кристаллах. Удовлетворительное

описание экспериментальных данных можно получить, воспользовавшись гамильтонианом кристаллического поля следующего вида:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & B_2^0 O_2^0 + (B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} O_2^{-2}) + B_4^0 O_4^0 + (B_4^2 O_4^2 + B_4^{-2} O_4^{-2}) + \\ & + (B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4}) + B_6^0 O_6^0 + (B_6^2 O_6^2 + B_6^{-2} O_6^{-2}) + \\ & + (B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4}) + (B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6}) \end{aligned} \quad (4)$$

Используя главные значения компонент  $g$  – тензора из [31, 91] и значения энергий энергетических подуровней основного мультиплета, полученные из оптических измерений, проведенных в [75] и [92] и представленных в таблице 3.2, были вычислены параметры кристаллического поля для иона неодима. Сначала была построена матрица гамильтониана (4) на базисе волновых функций проекций полного момента системы  $J$ . Затем, в среде MATLAB, изменяя параметры кристаллического поля, полученная матрица гамильтониана (4) была диагонализирована. Далее были выделены волновые функции основного состояния, на которых были получены значения компонент  $g$  – тензора, а также значения интервалов между уровнями энергии, которые сравнивались с экспериментом.

Энергии крамеровских дублетов основного мультиплета неодима представляют собой собственные значения гамильтониана (4). Параметры кристаллического поля  $B_k^q$  были выбраны таким образом, чтобы достигалось хорошее согласование экспериментальных значений энергий для дублетов основного состояния и значений компонент  $g$  – тензора (см. таблицу 3.2). Начальными параметрами кристаллического поля были выбраны параметры для ионов неодима  $Nd^{3+}$  в кристалле  $BaY_2F_8$ . Полученные параметры кристаллического поля для ионов  $Nd^{3+}$  представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.2. Экспериментальные и теоретические значения компонент g-тензора и энергий подуровней основного состояния для Nd<sup>3+</sup>

	Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub>		Sc <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub>	
	Эксперимент*	Теория	Эксперимент**	Теория
g <sub>x</sub>	0,619	0,570	1,53	1,52
g <sub>y</sub>	1,688	1,485	1,72	1,62
g <sub>z</sub>	4,104	4,049	3,48	3,68
ε <sub>0</sub> [см <sup>-1</sup> ]	0	0	0	0
ε <sub>1</sub> [см <sup>-1</sup> ]	88	84,9	97	85,4
ε <sub>2</sub> [см <sup>-1</sup> ]	229	234	224	233,4
ε <sub>3</sub> [см <sup>-1</sup> ]	357	354,9	379	375,8
ε <sub>4</sub> [см <sup>-1</sup> ]	472	480	526	542,3

\* значения g<sub>x</sub>, g<sub>y</sub>, g<sub>z</sub> взяты из [31], ε<sub>n</sub> из [75]

\*\* значения g<sub>x</sub>, g<sub>y</sub>, g<sub>z</sub> взяты из [91], ε<sub>n</sub> из [92]

Таблица 3.3. Параметры кристаллического поля для ионов Nd<sup>3+</sup>

Параметры КП	Y <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub>		Sc <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiO <sub>5</sub>	
	Re [см <sup>-1</sup> ]	Im [см <sup>-1</sup> ]	Re [см <sup>-1</sup> ]	Im [см <sup>-1</sup> ]
B <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-383,7	-	-473	-
B <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-172,7	241,2	-198	238,3
B <sub>4</sub> <sup>0</sup>	-90,7	-	-113,2	-
B <sub>4</sub> <sup>2</sup>	192	515,3	237,6	606,5
B <sub>4</sub> <sup>4</sup>	685,7	-844,4	730,7	-697,8
B <sub>6</sub> <sup>0</sup>	-43,5	-	-44,6	-
B <sub>6</sub> <sup>2</sup>	59,7	136,6	73,6	137,6
B <sub>6</sub> <sup>4</sup>	186,3	-176,2	210,6	-180,2
B <sub>6</sub> <sup>6</sup>	585,2	282,9	719,6	282,5

Только нижний дублет подуровней основного мультиплета, обозначенный как  $\epsilon_0$ , остается заселенным при низких температурах, а потому для описания магнитных свойств системы, образованной ионами неодима, можно воспользоваться гамильтонианом с эффективным спином  $S \sim 1/2$ . Для расчета значений компонент g-тензора были использованы следующие выражения:

$$\begin{aligned} g_{xx} &= \text{Re}(2g_J \langle + | J_x | - \rangle); g_{xy} = \text{Im}(2g_J \langle + | J_x | - \rangle); g_{xz} = 2g_J \langle - | J_x | - \rangle; \\ g_{yx} &= \text{Re}(2g_J \langle + | J_y | - \rangle); g_{yy} = \text{Im}(2g_J \langle + | J_y | - \rangle); g_{yz} = 2g_J \langle - | J_y | - \rangle; \\ g_{zx} &= \text{Re}(2g_J \langle + | J_z | - \rangle); g_{zy} = \text{Im}(2g_J \langle + | J_z | - \rangle); g_{zz} = 2g_J \langle - | J_z | - \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\langle + |$  и  $| - \rangle$  это волновые функции дублета основного состояния,  $g_J = 8/11$  – фактор Ланде для свободного иона  $\text{Nd}^{3+}$  [72],  $J_x$ ,  $J_y$  и  $J_z$  это операторы полного углового момента иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Используя соотношения (5), были получены значения компонент g-тензора:

$$\begin{array}{ccc} -1,0246 & -0,6643 & 0 \\ -1,6822 & -3,5938 & 0 \\ 0 & 0 & -1,4847 \end{array} \quad (6)$$

Для сравнения полученных значений компонент g-тензора с данными из таблицы 3.2, тензор (6) был приведен к диагональному виду. Для этого была использована матрица поворота, которая соответствует локальной системе координат, выбранной для гамильтониана (4). Матрица поворота имеет вид:

$$\begin{array}{ccc} x' & -0,3617 & 0 & 0,9323 \\ y' & 0 & 1 & 0 \\ z' & 0,9323 & 0 & 0,3617 \end{array} \quad (7)$$

Полученная матрица поворота в (7) позволяет перевести локальную систему координат, использованную для расчета в систему координат  $bD_1D_2$  [93].



### 3.3. Парамагнитный центр $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$

У иттербия существует два изотопа, обладающих ненулевым ядерным спином,  $^{171}\text{Yb}$  и  $^{173}\text{Yb}$ . У  $^{171}\text{Yb}$  ядерный спин равен  $I = 1/2$ , что приводит к существованию наиболее простой схемы энергетических подуровней как основного, так и возбужденного состояния. Ион иттербия замещает ион иттрия в одной из двух кристаллографических позициях с локальной симметрией  $C_1$ . У каждой из этих позиций два магнитно – неэквивалентных центра, чьи магнитные оси зеркально симметричны относительно плоскости  $(ac)$ . Эти центры становятся эквивалентными, когда внешнее магнитное поле либо перпендикулярно кристаллографической оси  $b$ , либо параллельно ей. Схема расщепления электронных энергетических подуровней для иона  $\text{Yb}^{3+}$  была определена в [41, 94]. Исследования поляризации и относительной интенсивности переходов между мультиплетами  $^2F_{7/2}$  и  $^2F_{5/2}$  в кристалле  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  представлены в работе Welinski, et al [95]. Важно отметить, что существует различие в обозначениях кристаллографических позиций: в работах позиция с семикратным кислородным окружением обозначена, как Y2, в то время как в работе [96] таким образом обозначена позиция с шестикратным окружением. Значения диагональных компонент  $g$ -тензора были определены в работе Tiranov et al. [96]:  $g_x = 0.31$ ,  $g_y = 1.60$ ,  $g_z = 6.53$  для позиции Y1 и  $g_x = 0.13$ ,  $g_y = 1.50$ ,  $g_z = 6.06$  для позиции Y2. Помимо  $g$ -тензора, в работе [96] были также определены значения компонент тензора сверхтонкой структуры (в ГГц):  $A_x = 0.481$ ,  $A_y = 1.159$ ,  $A_z = 5.251$  (для Y1) и  $A_x = 0.126$ ,  $A_y = 1.184$ ,  $A_z = 4.867$  (для Y2).

Температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации ионов иттербия в кристалле YSO были опубликованы в работах [36, 37]. Выяснено, что значения времени релаксации  $T_1$  при температуре  $T = 5$  К в этих двух работах отличаются на порядок. В связи с этой неоднозначностью, мы провели измерения температурной зависимости времени спин – решёточной релаксации для ионов иттербия в YSO.

Для измерений методом импульсного ЭПР из монокристалла был выпилен образец размерами  $2 \times 2 \times 5 \text{ мм}^3$  вдоль направлений осей  $D_1$ ,  $b$  и  $D_2$ , соответственно.

### 3.3.1. Результаты спектроскопии ЭПР для $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$

Эхо-детектированный спектр ЭПР показан на рисунке 3.5. Две группы линий относятся к сверхтонкой структуре ионов иттербия, каждая из которых соответствует иону иттербия либо в позиции Y1, либо в позиции Y2. Ориентации главных осей  $g$ -тензора для ионов иттербия  $\text{Yb}^{3+}$  в обоих кристаллографических позициях представлены в работе [96]. Магнитные свойства ионов иттербия в монокристалле YSO являются квазиодномерными ( $g_z$  гораздо больше  $g_x$  и  $g_y$ ), но при этом направления оси  $z$  отличаются для позиций Y1 и Y2, что видно из представленных в [96] значений углов Эйлера.

Поскольку для каждой из кристаллографических позиций существует по два магнитно-неэквивалентных центра, симметричных друг другу относительно плоскости  $(ac)$ , то и магнитные свойства будут обладать свойством симметрии относительно плоскости  $(ac)$ . В случае, когда внешнем магнитное поле параллельно кристаллографической оси  $b$  спектры ЭПР, принадлежащие двум магнитно – неэквивалентным центрам совпадут. В нашем случае имеется некоторое отклонение между направлением внешнего магнитного поля и кристаллографической оси  $b$ , что приводит к расщеплению линий ЭПР для каждого из парамагнитных центров.

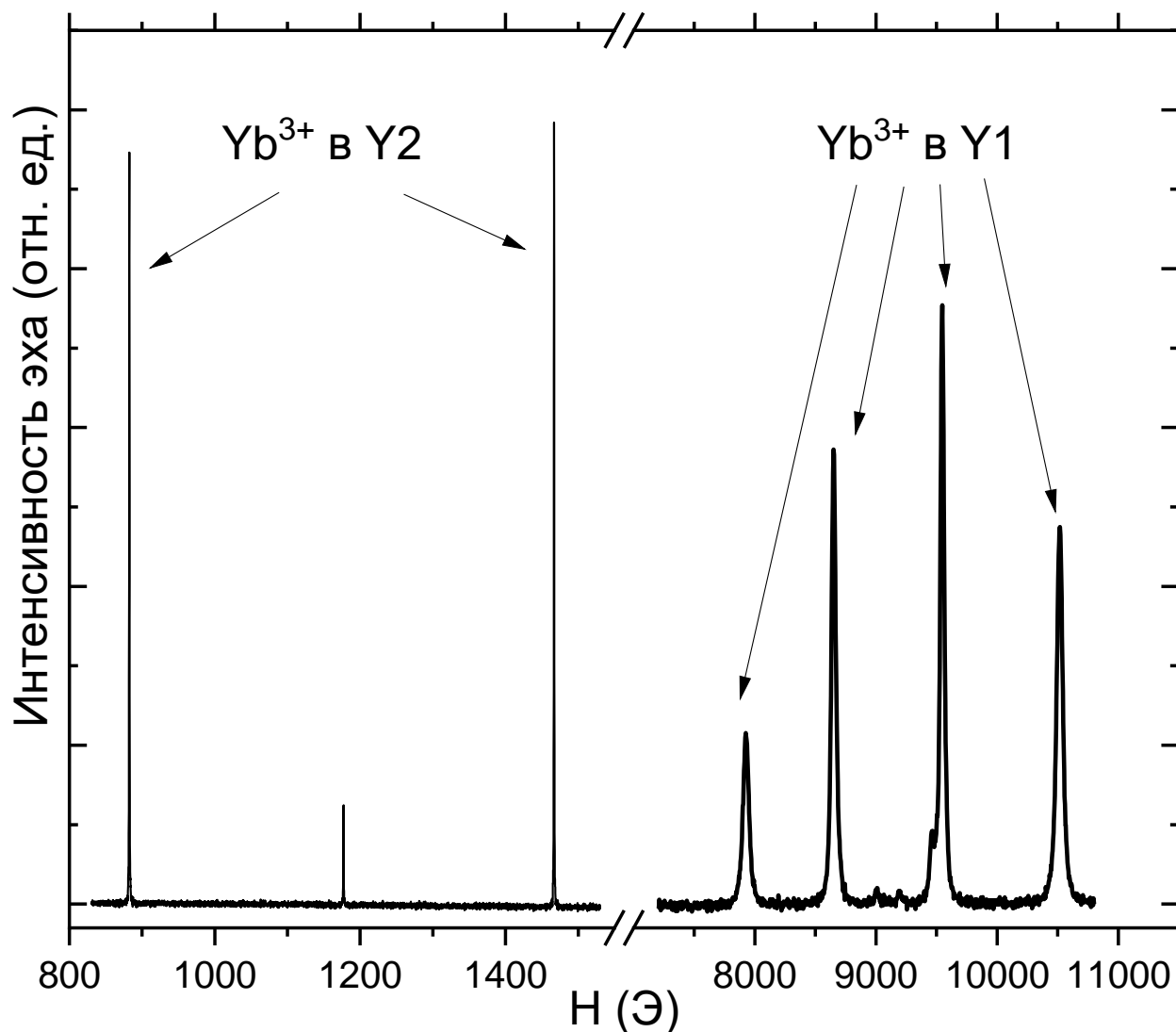


Рисунок 3.5. Эхо-детектированный спектр ЭПР для  $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.001 % ат.), полученный при  $T = 7$  К и  $f = 9.81$  ГГц,  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ .

Это расщепление проявляется по-разному для центров позиций Y1 и Y2. Так для позиции Y1 отклонение оси  $z$   $g$ -тензора от оси  $\mathbf{b}$  составляет  $\pm 88.7^\circ$ , в то время как для позиции Y2 отклонение равно  $\pm 11.8^\circ$ . Из-за этого, сдвиг резонансных линий на спектре ЭПР для позиции Y1 будет пропорционален  $\sin \varphi$ , а для позиции Y2 сдвиг линий будет пропорционален  $\sqrt{1 - \sin^2 \varphi}$ , где  $\varphi$  – угол поворота образца во внешнем магнитном поле. Вследствие этого, при небольших значениях  $\varphi$  расщепление линий от примесного иона в позиции Y1 будет больше, чем расщепление линий в позиции Y2.

Именно по этой причине, только две линии сверхтонкой структуры (СТС) наблюдается в спектре ЭПР от ионов иттербия  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ , находящихся в позиции Y2, в то время как на этом же спектре в области высоких магнитных полей видно четыре линии сверхтонкой структуры ионов иттербия, находящихся в позиции Y1. Помимо этого, между двумя линиями СТС в низких магнитных полях наблюдается слабо интенсивная линия, принадлежащая четным изотопам иттербия, неизбежно присутствовавших в исходной ростовой шихте. Время спин – решёточной релаксации, а также время фазовой релаксации измерялись для линий со значением резонансного магнитного поля  $H_0 = 10500$  Э для позиции Y1 и  $H_0 = 880$  Э для позиции Y2, соответственно.

### 3.3.2. Спин – решёточная релаксация ионов $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$

Время спин – решёточной релаксации было измерено методом насыщения спинового эха с высокой частотой повторений двухимпульсной последовательности  $\frac{\pi}{2_x}$  (16 нс) –  $\tau$  –  $\pi_x$  (32 нс) в температурном диапазоне от 5 до 7 К и методом инверсии восстановления при температуре выше 8 К с использованием последовательности  $\pi_x$  (32 нс) –  $\tau$  –  $\frac{\pi}{2_x}$  (16 нс) –  $\tau$  –  $\pi$  –  $\tau$ , где  $\tau = 200$  нс. После измерений, полученные временные спектры сигналов электронного спинового эха были аппроксимированы для оценки величины  $T_1$ . Данная оценка была получена для каждого значения температуры, что позволило получить температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации, которые показаны на рисунке 3.6.

Для аппроксимации температурной зависимости спин – решёточной релаксации использовалась формула (2), где первое слагаемое описывает однофононный прямой процесс релаксации на частоте равной частоте резонансного ЭПР перехода, второе слагаемое описывает Рамановский двухфононный процесс релаксации и третье слагаемое описывает двухфононный процесс релаксации Аминова – Орбаха [97],  $\Delta$  [см<sup>-1</sup>] – расстояние между основным и возбужденным электронным энергетическим подуровнями. Процесс Аминова – Орбаха имеет низкую интенсивность в случае ионов  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  при температурах ниже 10 К. Расстояние  $\Delta$  между основным и возбужденным энергетическими уровнями мультиплета  $^2\text{F}_{7/2}$  взяты из схемы штарковских уровней энергии из работы [42], которые приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Схема уровней энергии $\text{Yb}^{3+}$ в кристалле $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$		
Энергия уровня	Позиция Y1 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Позиция Y2 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\epsilon_0$	0	0
$\epsilon_1$	113	236
$\epsilon_2$	494	615
$\epsilon_3$	715	964

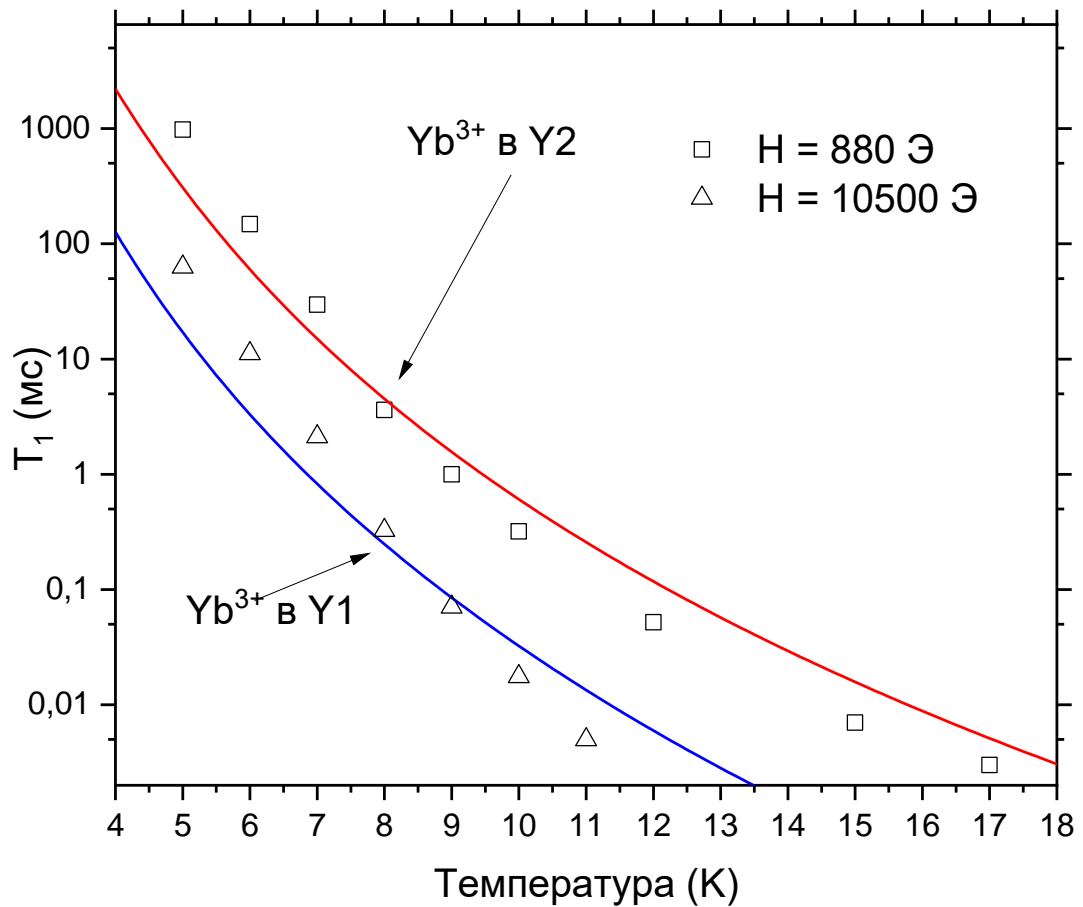


Рисунок 3.6. Температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации, измеренные для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в центрах Y1 и Y2 кристалла  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  при частоте  $f = 9.8$  ГГц. Сплошные линии являются результатом аппроксимации экспериментальных данных с помощью выражения (1) параметрами из таблицы 3.4.

Параметры  $C_D$ ,  $C_R$ ,  $C_O$ , используемые в выражении (2), приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Параметры аппроксимации времени $T_I$ в выражении (1)				
Параметр	Позиция Y1	Позиция Y2	Yb <sup>3+</sup> в Y1[37]	Yb <sup>3+</sup> в Y2[37]
$C_D$ , [с <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> ]	0.004	0.005	17.4	5.4
$C_R$ , [с <sup>-1</sup> К <sup>-9</sup> ]	$3.1 \pm 0.1 \times 10^{-5}$	$1.7 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$
$C_O$ , [с <sup>-1</sup> ]	$8.2 \pm 0.1 \times 10^9$	-	$9 \times 10^{11}$	$10 \times 10^9$
$\Delta$ , [К]	162.6	-	107	97
$\Delta$ , [см <sup>-1</sup> ]	113	-	74	67

### 3.3.3. Фазовая релаксация ионов $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$

Для того, чтобы оценить пригодность монокристалла  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5:^{171}\text{Yb}^{3+}$  для создания устройств хранения и передачи квантовой информации, необходимо измерить времена фазовой релаксации, которые характеризуют время жизни когерентных состояний электронных спинов. В большинстве случаев, значительное влияние на длительность фазовой релаксации влияет процесс спектральной диффузии. Данный процесс варьирует частоту прецессии спинов, меняя взаимную ориентацию соседствующих электронных и ядерных спинов случайным образом. Это приводит к дефазировке векторов намагниченности различных спиновых пакетов [98].

Измерения времени фазовой релаксации проводились методом двухимпульсного спинового эха и методом CPMG (Carr – Purcell – Meiboom – Gill). Импульсная последовательность для изучения спада сигнала эха в случае двухимпульсного метода имеет следующий вид:

$$\frac{\pi}{2}_x (16 \text{ нс}) - \tau - \pi_x (32 \text{ нс}) - \tau - \text{эхо}$$

Величина  $\tau$  определяет величину задержки между первым и вторым импульсами и в рамках эксперимента изменялась с шагом 200 нс, что позволило получить зависимость интенсивности сигнала спинового эха от величины задержки между импульсами. Измерения проводились при температуре от 5 до 12 К,  $H_0 = 10500$  Э. Затем, экспериментальные данные были аппроксимированы зависимостью

$$I(\tau): I = I_0 + I_1 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_m}\right) \quad (9)$$

где  $I$  интенсивность сигнала эха,  $I_0$  – интенсивность шумового сигнала,  $T_m$  – время фазовой релаксации. Значения  $T_m$ , полученные при различных температурах, формируют температурную зависимость времени фазовой релаксации, которая приведена на рисунке 3.7 черным квадратами.

В двухимпульсном методе значительный вклад в конечный результат вносит спектральная диффузия электронных спинов. Для того, что



минимизировать влияние этого процесса на релаксацию, было решено использовать метод CPMG с импульсной последовательностью:

$$\frac{\pi}{2}_x (16 \text{ нс}) - [\tau (5 \text{ нс}) - \pi_y (32 \text{ нс}) - \tau (5 \text{ нс}) - \text{echo}]_{N=32}$$

Данный метод позволил получить времена фазовой релаксации, в семь раз превышающие результаты измерений двухимпульсным методом,  $T_m = 146 \pm 10$  мкс при  $T = 5$  К. Температурная зависимость времени фазовой релаксации измеренных методом CPMG показаны на рисунке 3.7 красным кругами.

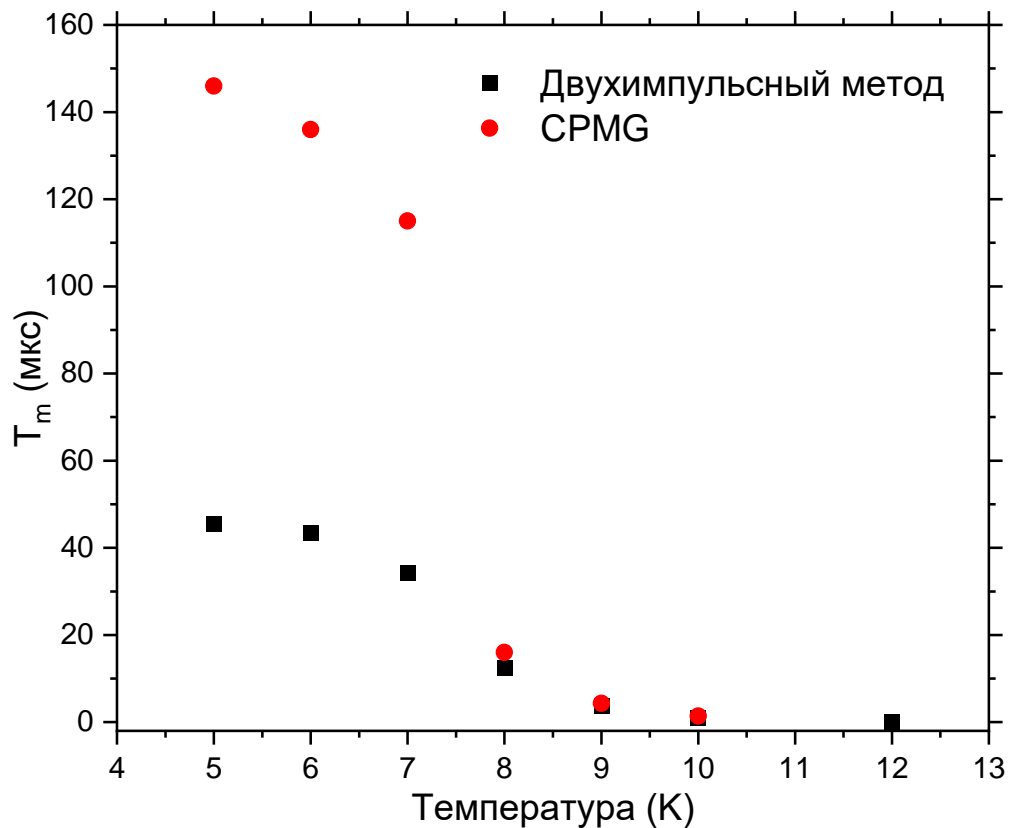


Рисунок 3.7. Температурные зависимости времени фазовой релаксации, измеренные для  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  на частоте  $f = 9.8$  ГГц,  $H_0 = 10500$  Э. Красными кругами показаны экспериментальные точки, полученные методом CPMG, черными квадратами показаны точки, полученные двухимпульсным методом спинового эха.

### 3.4. Выводы к Главе 3

По результатам измерений спектров стационарного ЭПР и их ориентационных зависимостей, а также из анализа информации о структуре ближайшего окружения ионов иттрия было определено, что ионы неодима замещают ионы иттрия в кристаллографической позиции с семикратным кислородным окружением,  $Y_2O_7$ .

Температурные зависимости времён спин – решёточной и спин – спиновой релаксации были измерены для примесных ионов  $^{143}Nd^{3+}$  в монокристаллах  $Y_2SiO_5$ , один из которых содержал только  $^{28}Si$  изотоп, а в другом было естественное содержание изотопов кремния. Установлено, что для обоих образцов спин – решёточная релаксация описывается тремя процессами: однофононным прямым процессом, двухфононным процессом Рамана и двухфононным процессом Аминова – Орбаха. Из анализа процесса релаксации Аминова – Орбаха было получено значение энергии возбужденного электронного состояния  $\Delta = 91.4 \text{ см}^{-1}$ .

Показано, что температурная зависимость времени фазовой релаксации  $T_m$  отличается для низкополевой и высокополевой компонент спектра ЭПР. Если при температуре  $T = 10 \text{ К}$  значения  $T_m$  почти одинаковые, порядка  $1.9 \pm 0.1 \text{ мкс}$  и  $1.6 \pm 0.1 \text{ мкс}$  для образцов, содержащих только  $^{28}Si$  и с естественным содержанием изотопов кремния, соответственно. При понижении температуры до  $4 \text{ К}$ , время  $T_m$  увеличилось до  $124 \pm 0.2$  и  $47 \pm 0.2 \text{ мкс}$  для высокополевой ( $5880 \text{ Э}$ ) и низкополевой ( $3090 \text{ Э}$ ) компонент для образца с  $^{28}Si$  и до  $97 \pm 0.2$  и  $29 \pm 0.2 \text{ мкс}$  для высокополевой ( $5840 \text{ Э}$ ) и низкополевой ( $2540 \text{ Э}$ ) компонент для образца с естественным содержанием изотопов кремния. Таким образом можно сказать, что отсутствие изотопов кремния с ненулевым ядерным спином позволило увеличить время фазовой релаксации на  $\sim 27 \text{ мкс}$  для высокополевой компоненты СТС и на  $\sim 18 \text{ мкс}$  для низкополевой компоненты СТС. Различие во времени фазовой релаксации между низко- и высокополевыми компонентами объясняется

большой изолированностью резонансных переходов в высоких полях от других потенциальных переходов.

С помощью параметров спинового гамильтониана и данных о штарковском расщеплении энергетических подуровней, удалось получить параметры кристаллического поля для примесных ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , описывающие взаимодействие примесных ионов с кристаллической решеткой, при этом полученные значения компонент  $g$  – тензора и энергий дублетов основного состояния отличаются незначительно от литературных данных.

Для кристалла  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  с примесными ионами  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  по результатам измерений импульсного эхо-детектированного спектра ЭПР было обнаружено, что ионы иттербия замещают ионы иттрия в обеих кристаллографических позициях.

Определено, что время спин – решеточной релаксации для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в позиции Y2 в кристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ , измеренное при температуре 5 К на порядок превышает это же время для ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , замещающих ионы иттрия в позиции Y1. Подобное различие сохраняется и с ростом температуры, и, предположительно, объясняется тем, что для  $\text{Yb}^{3+}$  в позиции Y1 окружающая решетка является менее искаженной, что приводит к более эффективному взаимодействию с последней и более быстрой релаксации, по сравнению с  $\text{Yb}^{3+}$  в позиции Y2.

Измерения времени фазовой релаксации двумя методами показало, что при температурах ниже 9 К, основной вклад в разрушение когерентности электронных спиновых состояний дает спектральная диффузия. Поэтому был использован метод CPMG, позволивший при температуре 5 К достичь времени фазовой релаксации  $T_m = 147 \text{ мкс} \pm 10 \text{ мкс}$ , что в 3.6 раза превышает значение времени, полученное при этой же температуре методом двухимпульсного эха.

## ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В КРИСТАЛЛАХ $Y_2^{28}SiO_5$ И $Sc_2^{28}SiO_5$ С ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ ИОНОВ $^{53}Cr^{3+}$

### 4.1. Исследование кристалла $Y_2^{28}SiO_5:^{53}Cr^{3+}$

#### 4.1.1. Характеристика исследуемого образца

Был исследован образец YSO с примесью ионов хрома  $^{53}Cr^{3+}$ . Образец был выращен в обедненной кислородной атмосфере методом Чохральского на промышленной установке Кристалл – 3М из расплава, содержащего 0.005%  $^{53}Cr$  от числа атомов иттрия. В процессе выращивания кристалла также был использован оксид кремния, содержащий только изотоп кремния  $^{28}Si$  с нулевым ядерным спином. Примесные ионы хрома замещают иттрий в одной из двух структурно неэквивалентных позиций с точечной симметрией  $C_1$  и обозначенных как Y1 и Y2 [52].

Существует 4 стабильных изотопа хрома со следующим процентным распределением в природе:  $^{50}Cr$  (4.345%),  $^{52}Cr$  (83.789%),  $^{53}Cr$  (9.501%) и  $^{54}Cr$  (2.365%). Из всех этих изотопов, только  $^{53}Cr$  обладает ненулевым ядерным спином  $I = 3/2$ . В природе существует три стабильных изотопа кремния  $^{28}Si$  (92.23%),  $^{29}Si$  (4.67%),  $^{30}Si$  (3.10%). Изотопы  $^{28}Si$  и  $^{30}Si$  имеют нулевой ядерный спин, в отличие от  $^{29}Si$ , у которого ядерный спин равен  $I = 1/2$ . Наличие ненулевого ядерного спина, не принадлежащего примесному иону хрома, потенциально уменьшает время фазовой релаксации  $T_m$  из – за взаимодействия ядерных спинов между собой.

Трехвалентные ионы хрома имеют электронную конфигурацию  $3d^3$ , электронный спин  $S = 3/2$ . В электрическом кристаллическом поле  $Y_2^{28}SiO_5$  схема уровней энергии представлена двумя дублетами с расщеплением в нулевом магнитном поле  $\Delta = 53$  ГГц [52]. Сверхтонкое взаимодействие между электронными и ядерными спинами приводит к расщеплению электронных уровней энергии на 4 ядерных подуровня. Из этого следует, что в спектрах ЭПР

для каждого резонансного перехода между электронными подуровнями существует 4 «разрешенных» резонансных перехода между ядерными подуровнями с одинаковым значением проекции ядерного спина  $I_z$  на ось квантования. В некоторых случаях, также возможно наблюдение «запрещенных» переходов, возникающих между ядерными подуровнями с разными значениями  $I_z$ .

#### 4.1.2. Стационарный ЭПР ионов $^{53}\text{Cr}^{3+}$ в кристалле $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$

Для определения магнитных свойств примесных ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  были измерены ориентационные зависимости спектров ЭПР, когда образец вращался во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0$ , лежащем в плоскостях  $D_1D_2$  и  $bD_2$ . На рисунке 4.1 показана ориентационная зависимость спектров ЭПР при вращении кристалла  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  в плоскости  $bD_2$ . На ориентационной зависимости видно, что имеется 4 резонансных перехода между электронными уровнями энергии с характерной структурой из 4 линий сверхтонкой структуры.

Переходы, которые являются зеркально – симметричными относительно ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0 \parallel D_2$ , принадлежат двум магнитно – неэквивалентным центрам хрома  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ , которые отмечены как А и В в дальнейшем обсуждении. Переходы с различной интенсивностью принадлежит двум внутри-дублетным переходам, показанным на рисунке 4.2 стрелками и отмеченных цифрами. Переходы 1 и 2 являются внутри-дублетными, переход 3 является меж-дублетным.

Кристаллическое поле орторомбической и ниже конфигураций примешивает спиновые состояния  $S_z$  и  $S_z \pm 2$ , а поперечная компонента внешнего магнитного поля примешивает  $S_z$  и  $S_z \pm 1$ . Следовательно, собственные состояния четырёх электронных уровней энергии представляют собой суперпозицию четырёх проекций спина  $S = 3/2$  на оси квантования. Несмотря на это, спиновые состояния  $S_z = \pm 1/2$  вносят основной вклад в определение собственных состояний одного из дублетов, когда как  $S_z = \pm 3/2$

вносят вклад в собственные состояния другого дублета. Поскольку магнитные дипольные переходы разрешены между состояниями  $S_z$  с разницей  $\pm 1$ , вероятность резонансных переходов и, следовательно, интенсивности линий в спектрах ЭПР будут больше для первого дублета, чем для второго дублета. В сильном магнитном поле, для некоторых ориентаций, обнаруживаются междублетные переходы. Они отмечены цифрой 3 на рисунке 4.2.

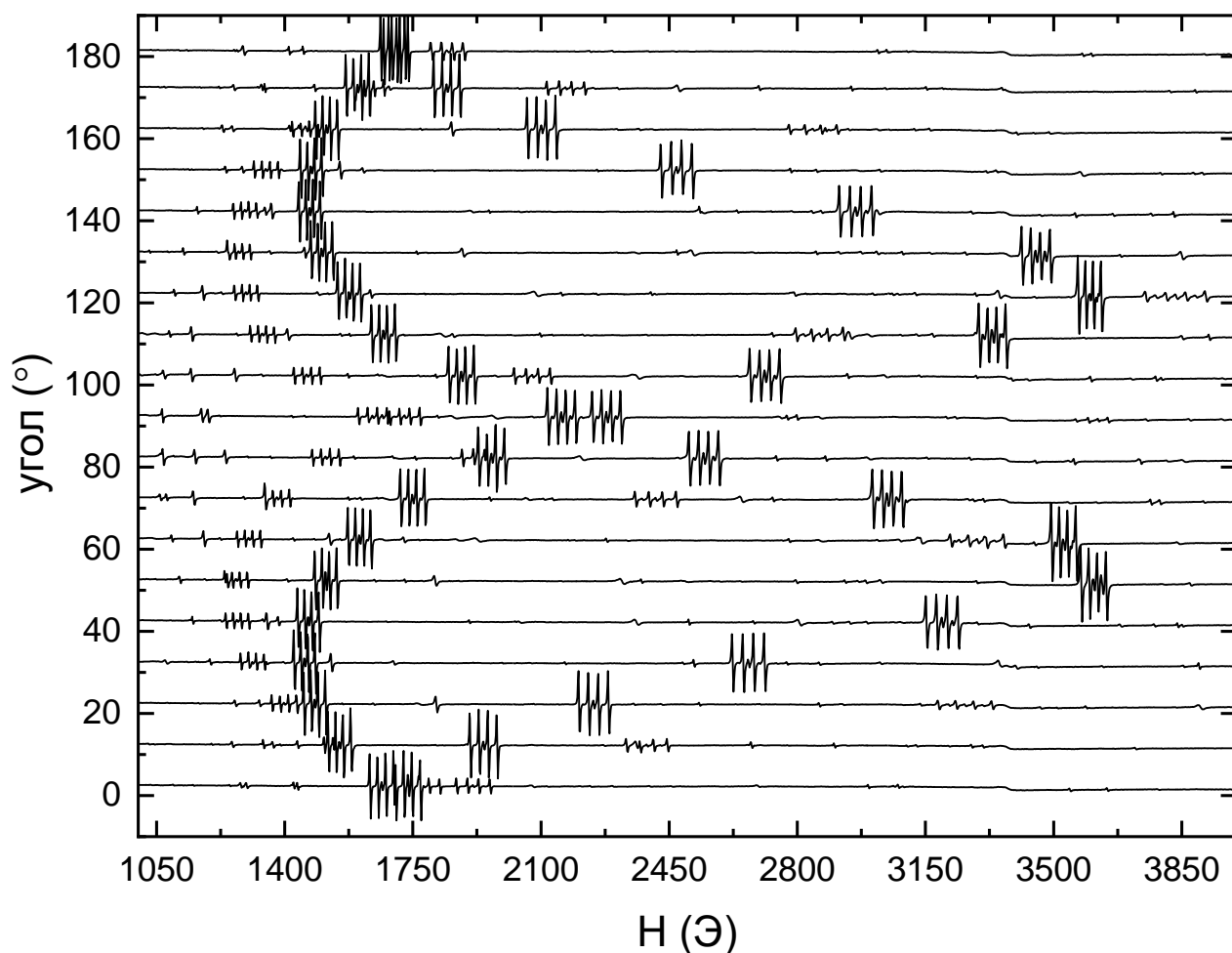


Рисунок 4.1. Ориентационная зависимость спектра ЭПР, полученного для ионов хрома  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в монокристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  при вращении во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0$  в плоскости  $(bD_2)$ .  $f = 9,473$  ГГц, по оси ординат отложен угол поворота внешнего магнитного поля в плоскости  $(bD_2)$ ,  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$  при  $0^\circ$  и  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{D}_2$  при  $90^\circ$ .

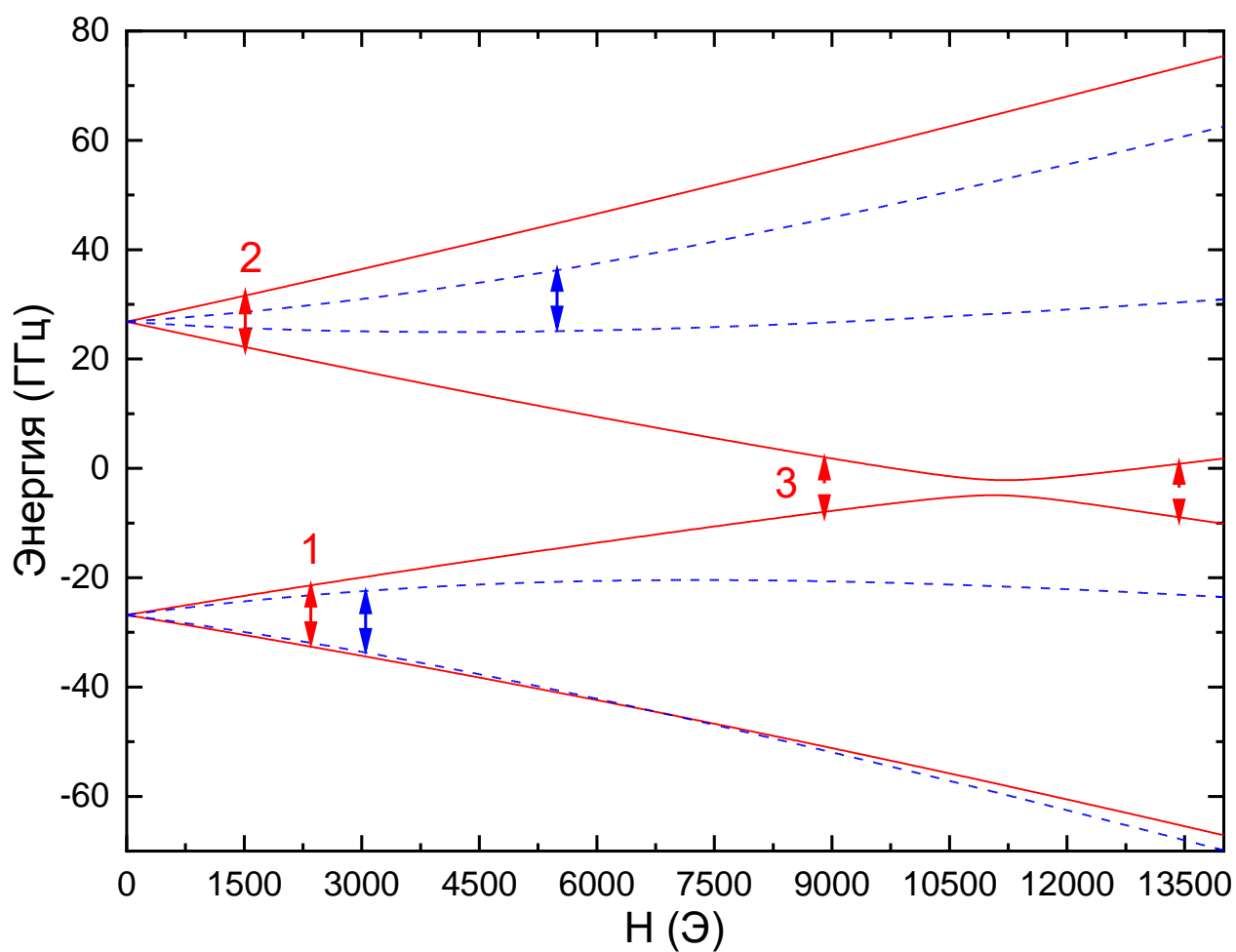


Рисунок 4.2. Зависимость энергии электронных спиновых подуровней от внешнего магнитного поля для  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ . Красные сплошные линии и синие штрих – линии описывают зависимость энергии от внешнего магнитного поля  $H_0 \parallel D_2$  и  $H_0 \parallel D_1$  соответственно. Стрелками показаны резонансные переходы, наблюдаемые в спектре ЭПР.

Спектры междулетных переходов, измеренные при вращении магнитного поля в плоскости  $D_1D_2$ , представлены на рисунке 4.3.

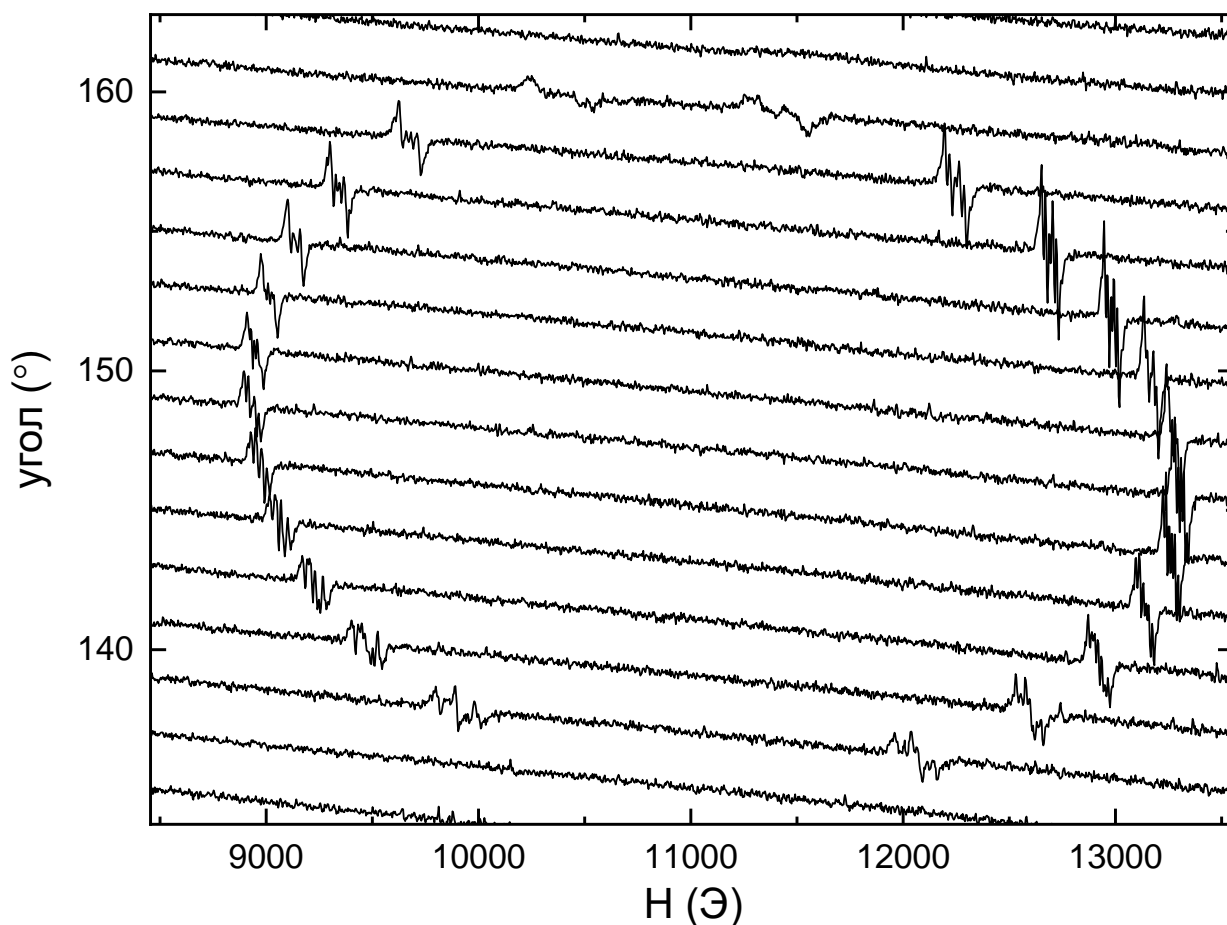
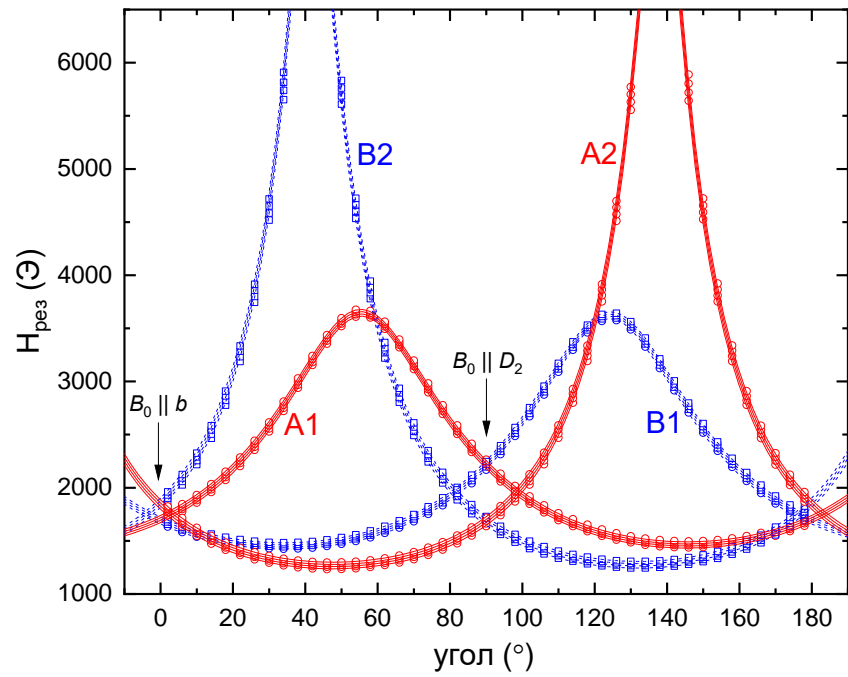


Рисунок 4.3. Ориентационная зависимость междулетных резонансных переходов в спектре ЭПР при различных ориентациях  $\mathbf{H}_0$  в плоскости  $(D_1D_2)$ .  $f = 9,473$  ГГц.

Если внешнее магнитное поле лежит в плоскости  $(D_1D_2)$ , ЭПР спектры двух магнитно-неэквивалентных центров хрома  $\text{Cr}^{3+}$  должны совпасть. В нашем случае, наблюдается некоторое различие для внутри-дублетных переходов 1 и 2 из-за отклонения оси вращения кристалла от кристаллографической оси  $b$ . Для меж-дублетного перехода 3, спектры двух магнитно – неэквивалентных центров совпадают. Ориентационные зависимости спектров ЭПР для ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в ортосиликате иттрия  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  показаны на рисунках 4.4а и 4.4б. Обозначение резонансных переходов совпадает с обозначениями на рисунке 4.2.

(а)





(б)

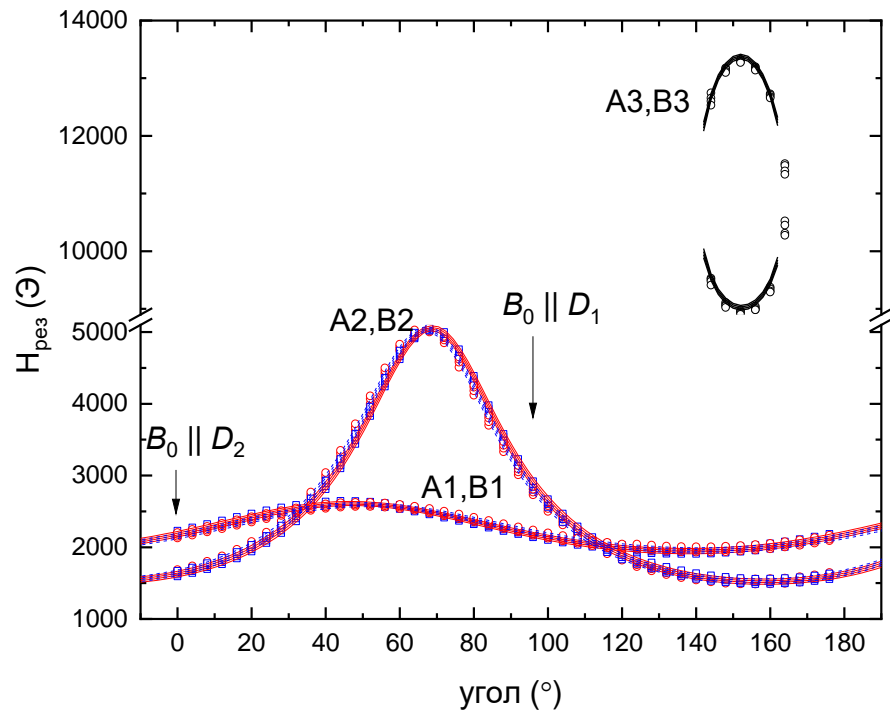


Рисунок 4.4. Ориентационные зависимости резонансных магнитных полей при вращении в плоскости (а) ( $bD_2$ ), (б) ( $D_1D_2$ ). Синие квадраты и красные круги – экспериментальные данные, синие штрих – линии и красные сплошные линии – результаты расчетов для двух магнитно – неэквивалентных вариаций, А и В соответственно.

Для теоретического описания ориентационных зависимостей ЭПР спектров было использовано программное обеспечение EasySpin [99]. Оказалось, что магнитные свойства центров  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  хорошо описываются гамильтонианом второго порядка, имеющем вид:

$$\mathcal{H} = \mu_B(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} - \mu_n(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{I}) \quad (10)$$

и соответствующий орторомбической симметрии кристаллического поля [74].

Здесь, первое слагаемое отвечает за зеемановскую энергию взаимодействия электронного спина с внешним магнитным полем, второе слагаемое определяет тонкую структуру электронных уровней под действие электрического кристаллического поля и, наконец, третье слагаемое отвечает за сверхтонкое взаимодействие электронных спинов хрома с ядерными спинами хрома. В процессе определения параметров спинового гамильтониана, мы предположили, что  $g$  – фактор и компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия являются изотропными, а анизотропия спектров ЭПР полностью описывается анизотропным  $D$  – тензором. Мы получили следующие параметры:  $g_x = g_y = g_z = 1.967$ ,  $A_x = A_y = A_z = 52.4$  МГц,  $D = 3/2D_z = 25.4$  ГГц и  $E = 1/2(D_x - D_y) = 5.3$  ГГц. Знаки параметров  $D$  и  $E$  не были определены. Направления главных магнитных осей были выбраны таким образом, чтобы  $D > 3E$ . Рассчитанное значение расщепления в нулевом магнитном поле равно  $\Delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2} = 54$  ГГц, что согласуется со значением, полученным непосредственно из эксперимента [52] и равным  $\Delta = 53$  ГГц.

Углы Эйлера  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  описывают углы поворота вокруг осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  и определяют направление осей  $D$  – тензора  $D_x$ ,  $D_y$  и  $D_z$  в ортогональной системе координат  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $b$ . Значения углов для двух магнитно – неэквивалентных центров следующие:  $\alpha_1 = 81.7^\circ$ ,  $\beta_1 = 129.0^\circ$ ,  $\gamma_1 = 293.4^\circ$ ,  $\alpha_2 = 278.3^\circ$ ,  $\beta_2 = 51.0^\circ$ ,  $\gamma_2 = 293.4^\circ$ . Объективной величиной, независимой от выбора специфической системы углов Эйлера, является матрица косинусов, которая определяет направление

любого вектора в ортогональной системе координат. Направляющие косинусы для главных осей  $D$  – тензора представлены в таблице 4.1. Первый и второй знаки соответствуют двум магнитно – неэквивалентным центрам.

Таблица 4.1. Направляющие косинусы главных осей $D$ - тензора			
	x	y	z
$D_1$	$\pm 0,8717$	$- - 0,3806$	$- - 0,3086$
$D_2$	$\mp 0,4769$	$- - 0,5143$	$- - 0,7128$
$b$	$+ + 0,1126$	$\pm 0,7686$	$\mp 0,6298$

Линии на рисунках 4.4а и 4.4б отвечают теоретическим зависимостям спектров ЭПР, рассчитанных при описанных выше параметрах. На рисунке 4.2 представлена схема электронных уровней энергии во внешнем магнитном поле  $B_0$ , рассчитанная для ориентаций  $B_0 \parallel D_2$  и  $B_0 \parallel D_1$ . Собственные состояния электронных подуровней ионов  $Cr^{3+}$  в YSO сильно зависят от направления внешнего магнитного поля. Поэтому, вероятности переходов между различными сверхтонкими подуровнями также сильно зависят от направления внешнего магнитного поля. На рисунке 4.5 показаны ориентационные зависимости вероятностей резонансных переходов для двух низко-полевых компонент сверхтонкой структуры спектров ЭПР для переходов A2 и B2 (см. рисунки 4.4а, 4.4б).

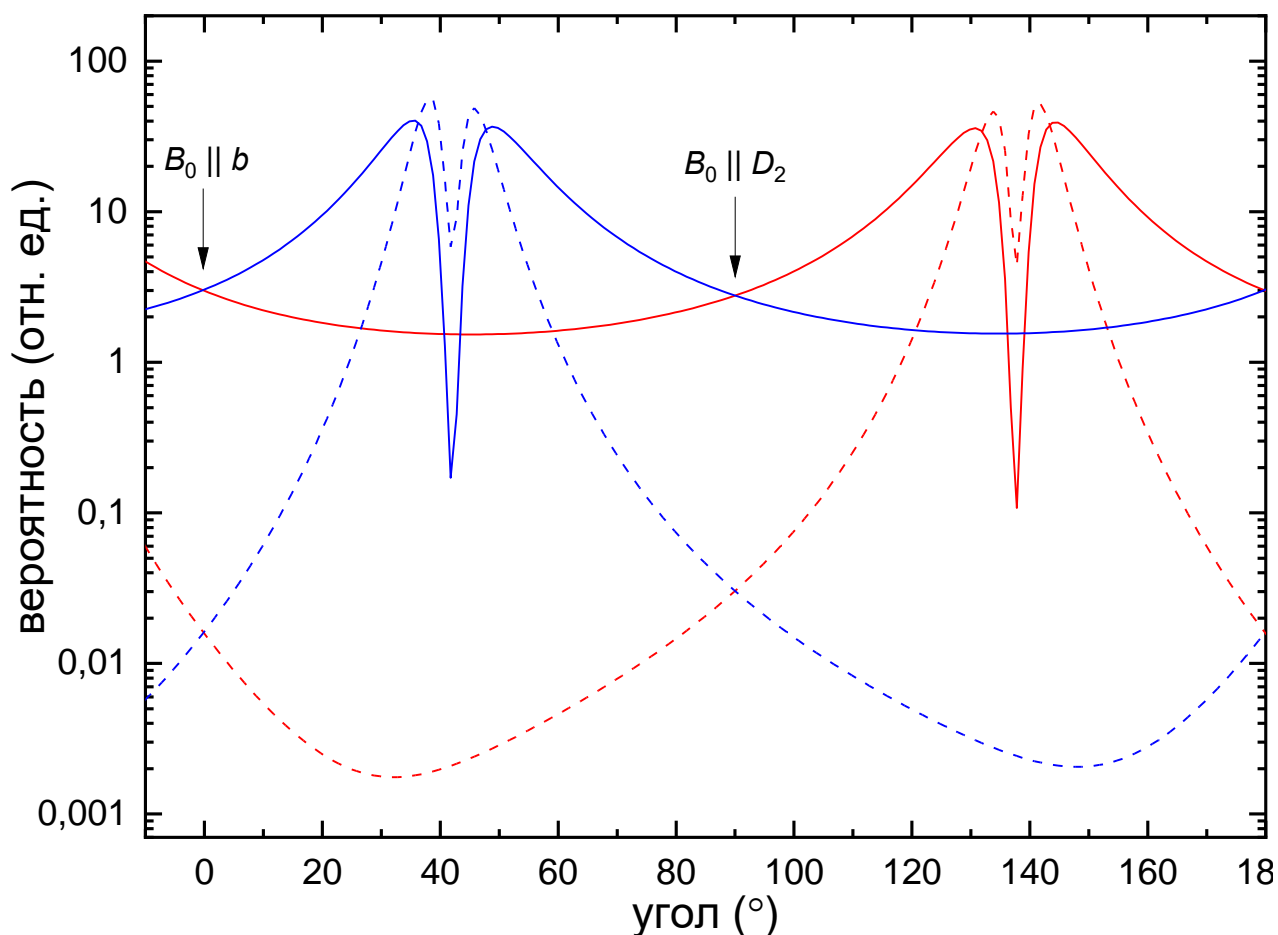


Рисунок 4.5. Ориентационные зависимости вероятностей ЭПР переходов для двух линий сверхтонкой структуры  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  при вращении в плоскости  $(bD_2)$ . Синие и красные линии соответствуют магнитно – неэквивалентным центрам А и В. Сплошные линии описывают разрешенные резонансные переходы, пунктирные линии описывают запрещенные переходы.

Видно, что вероятности «разрешенных» переходов изменяются в пределах двух порядков. Вероятности «запрещенных» переходов изменяются на 4 порядка, а для областей углов  $35^\circ - 48^\circ$  и  $132^\circ - 144^\circ$  вероятность «запрещенных» переходов превышает вероятность «разрешенных» переходов. Это отображено на рисунке 4.6, где показан спектр ЭПР для перехода 2 для двух магнитно – неэквивалентных центров. Данный спектр получен при повороте внешнего магнитного поля на  $126^\circ$  относительно оси  $D_1$ . Структура в низких магнитных полях состоит из 4 линий, отвечающих разрешенным переходам между

сверхтонкими подуровнями с одинаковым значением  $I_z$ . Линия по центру данной структуры появляется вследствие наличия четных изотопов хрома в кристалле. В высоких магнитных полях помимо сверхтонкой структуры из 4 линий, соответствующих разрешенным переходам, присутствуют 3 линии, соответствующие запрещенным переходам с изменением  $I_z$  на  $\pm 1$ .

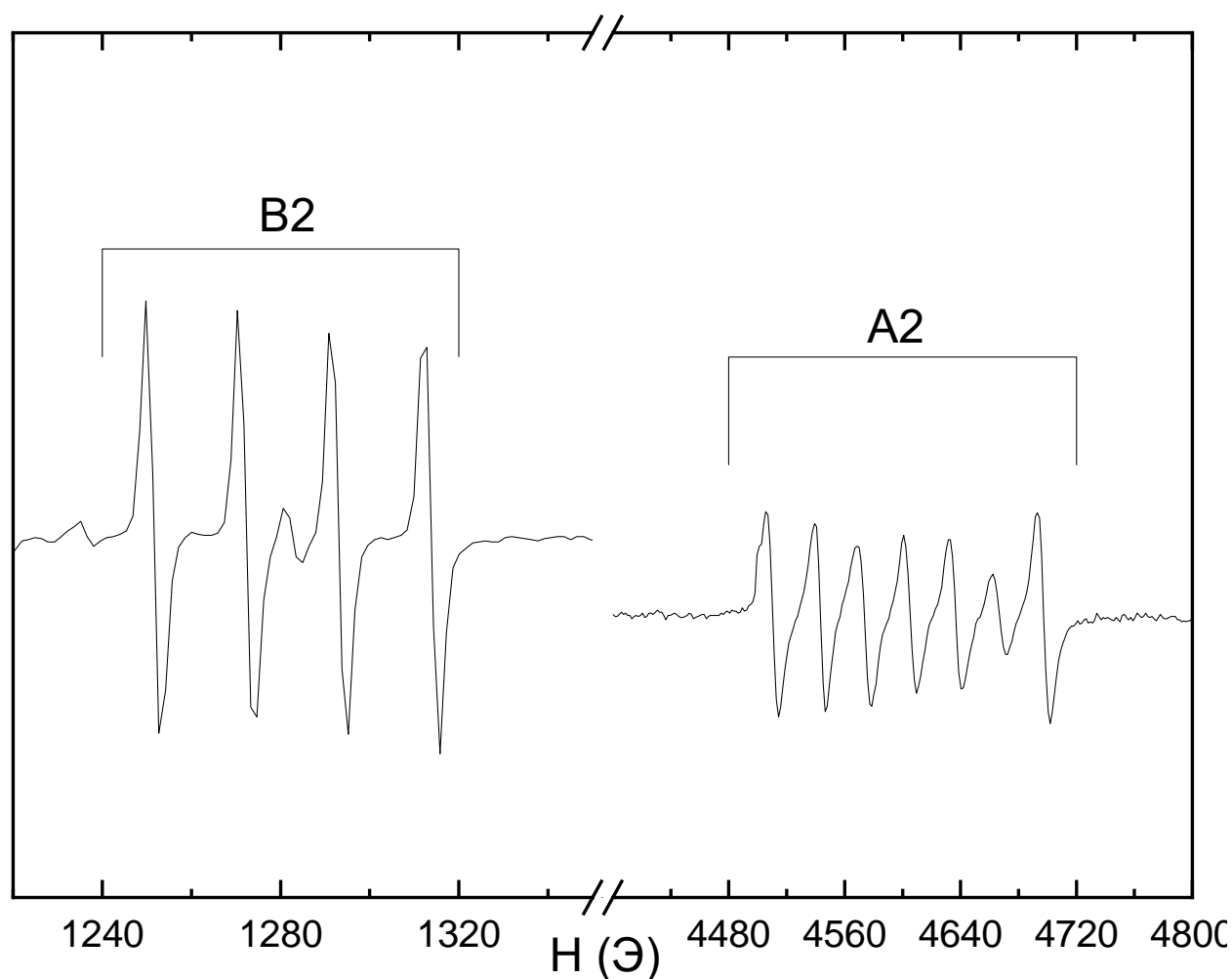


Рисунок 4.6. Спектр ЭПР внутридублетного перехода с номером 2 для двух магнитно – неэквивалентных центров А и В. Угол поворота внешнего магнитного поля  $H_0$  равен  $126^\circ$  (см. рисунок 4.4а).

Высокая вероятность возбуждения «запрещенных» переходов между сверхтонкими подуровнями электронных уровней энергии ионов хрома  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  позволяет провести эффективный обратимый перенос микроволновой

когерентности между электронными и ядерными спинами по аналогии с лямбда – схемой, применяемой в оптике.

#### 4.1.3. Импульсный ЭПР в кристалле $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5:^{53}\text{Cr}^{3+}$

Из рисунка 4.3 видно, что ширина линий резонансных переходов и сверхтонкая структура резонансных переходов сильно зависит от ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ . Данный эффект является следствием нелинейной зависимости резонансной частоты от магнитного поля. С точки зрения физики, ширина линии резонансного перехода  $\delta\nu$  определяется распределением резонансных частот при некотором значении магнитного поля. Ширина линии резонансного перехода в спектре ЭПР определяется значением производной частотно – полевого зависимости:  $\delta H = \delta\nu \cdot \left(\frac{d\nu}{dH}\right)^{-1}$ . Нас интересует такая ориентация внешнего магнитного поля относительно кристалла, при которой  $\frac{d\nu}{dH} = 0$ . В такой ориентации энергетическая щель будет иметь минимальную ширину и описывать, так называемый, нулевой эффект Зеемана в первом приближении (ZEFOZ) [100 – 102]. В таких условиях, электронные спины не реагируют на возмущения локального магнитного поля, создаваемого соседними электронными спинами или ядрами в узлах кристаллической решётки. В подобной ситуации, ширина линии резонансного поглощения в спектрах ЭПР определяется не реальной шириной линии резонансного перехода, а кривизной частотно – полевого зависимости данного перехода. Чем меньше отклонение ориентации магнитного поля от ориентации, соответствующей эффекту ZEFOZ, тем меньше значение производной  $\frac{d\nu}{dH}$  и, следовательно, тем больше ширина линии резонансного перехода в спектрах ЭПР.

Зависимость ширины линии спектра ЭПР от ориентации магнитного поля показана на эхо – детектированном спектре на рисунке 4.7. Из данного рисунка видно, что расщепление линий ЭПР уменьшается с уменьшением отклонения магнитного поля от направления ZEFOZ вплоть до слияния двух резонансных

линий ЭПР в точке ZEFOZ со значением магнитного поля  $H_0 = 11000$  Э (отмечено звёздочкой).

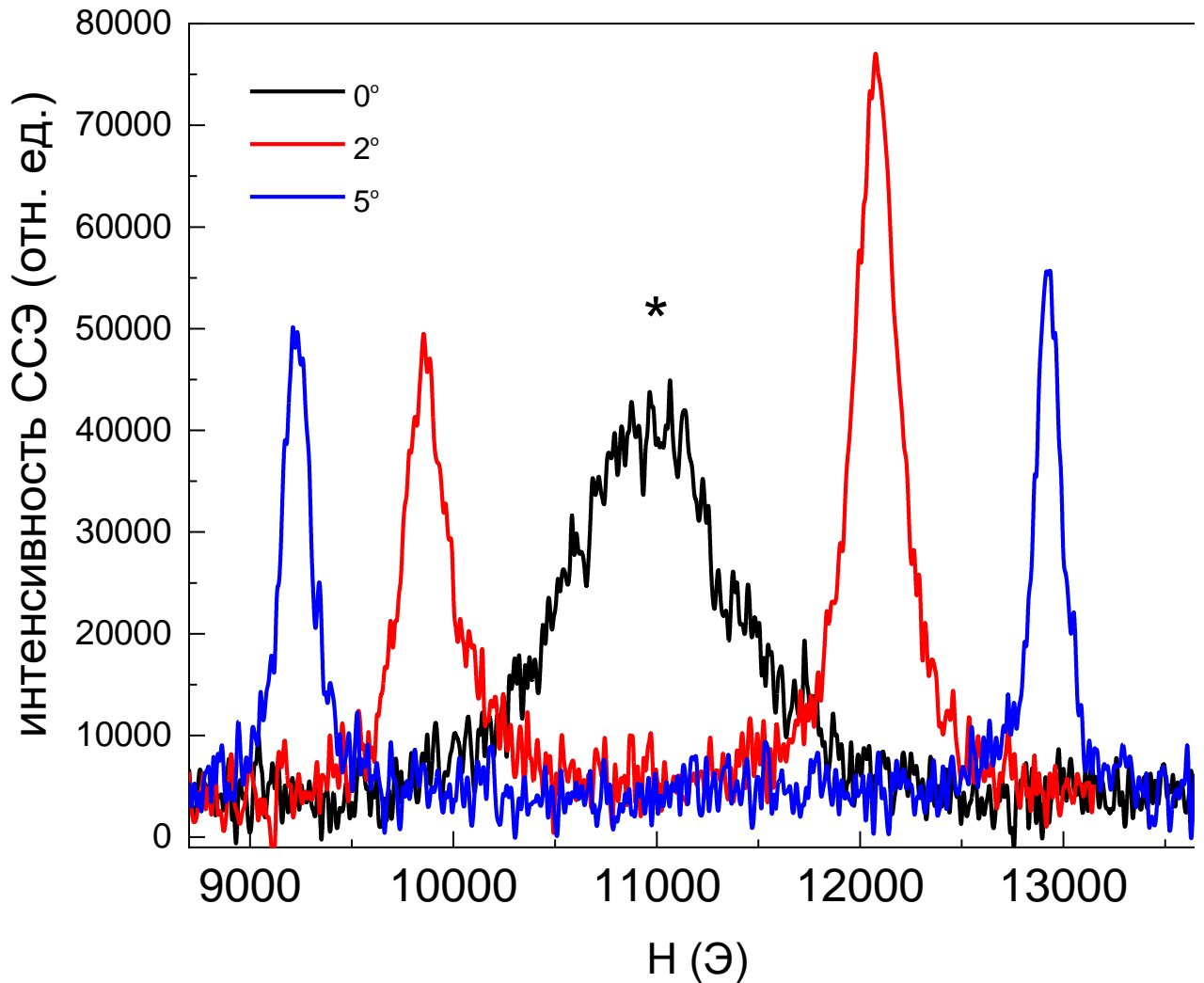


Рисунок 4.7. Эхо-детектированный спектр ЭПР, полученный для  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  при различных ориентациях монокристалла во внешнем магнитном поле вблизи точки антипересечения энергетических электронных спиновых подуровней.  $T = 20$  К, импульсная последовательность  $\frac{\pi}{2}$  (12 нс) –  $\tau$  (300 нс) –  $\pi$  (24 нс).

Отсутствие сверхтонкой структуры на спектре ЭПР на рисунке 4.7 требует дополнительного объяснения. Данный эффект является следствием особенности сверхтонкого взаимодействия в точке антипересечения энергетических уровней. Обычно, в спектроскопии ЭПР, резонансные переходы наблюдаются между

электронными уровнями с противоположными знаками электронного магнитного момента. В результате, эти два электронных уровня характеризуются обратным порядком электронно – ядерных уровней. Следовательно, разрешённые переходы между электронно – ядерными уровнями возникающие без изменения проекции ядерного магнитного момента на ось квантования имеют различные частоты перехода. Данное различие проявляется в виде сверхтонкой структуры в спектре ЭПР.

В точке анти – пересечения уровней энергии  $\frac{dv}{dH} = 0$ . Однако это не значит, что производные от энергии электронных уровней по магнитному полю равны нулю, но они должны быть равны:  $\frac{d_1}{dH} = \frac{d_2}{dH}$ . Равенство этих производных подразумевает то, что знаки и значения электронных магнитных моментов для точки анти – пересечения также совпадают. В подобных условиях порядок электронно – ядерных подуровней у двух электронных уровней энергии будет одинаковых, не инвертированным и в результате все разрешённые переходы между электронно – ядерными подуровнями будут осуществляться на одинаковой частоте. Следовательно, в присутствии сверхтонкого расщепления электронных уровней, сверхтонкая структура резонансных переходов в спектре ЭПР отсутствует в точке анти – пересечения уровней энергии.

Время спин – решёточной релаксации, а также время фазовой релаксации были измерены при ориентации кристалла, соответствующей точке ZEFOZ. Данная ориентация была выбрана после измерений эхо-детектированного спектра ЭПР. Время фазовой релаксации было измерено с помощью двухимпульсной последовательности  $\pi/2$  ( $t = 12$  нс) –  $\tau$  ( $t = 300$  нс) –  $\pi$  ( $t = 24$  нс) и с помощью метода Carr – Purcell – Meiboom – Gill (CPMG) [103, 104]. Время спин – решёточной релаксации было измерено с помощью метода инверсии – восстановления вектора намагниченности.

Было обнаружено, что зависимость амплитуды эха от времени в точке анти – пересечения электронных энергетических уровней обусловлена сильным



эффектом модуляции огибающей. На рисунке 4.8 показана зависимость амплитуды первичного эха от времени для ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ .

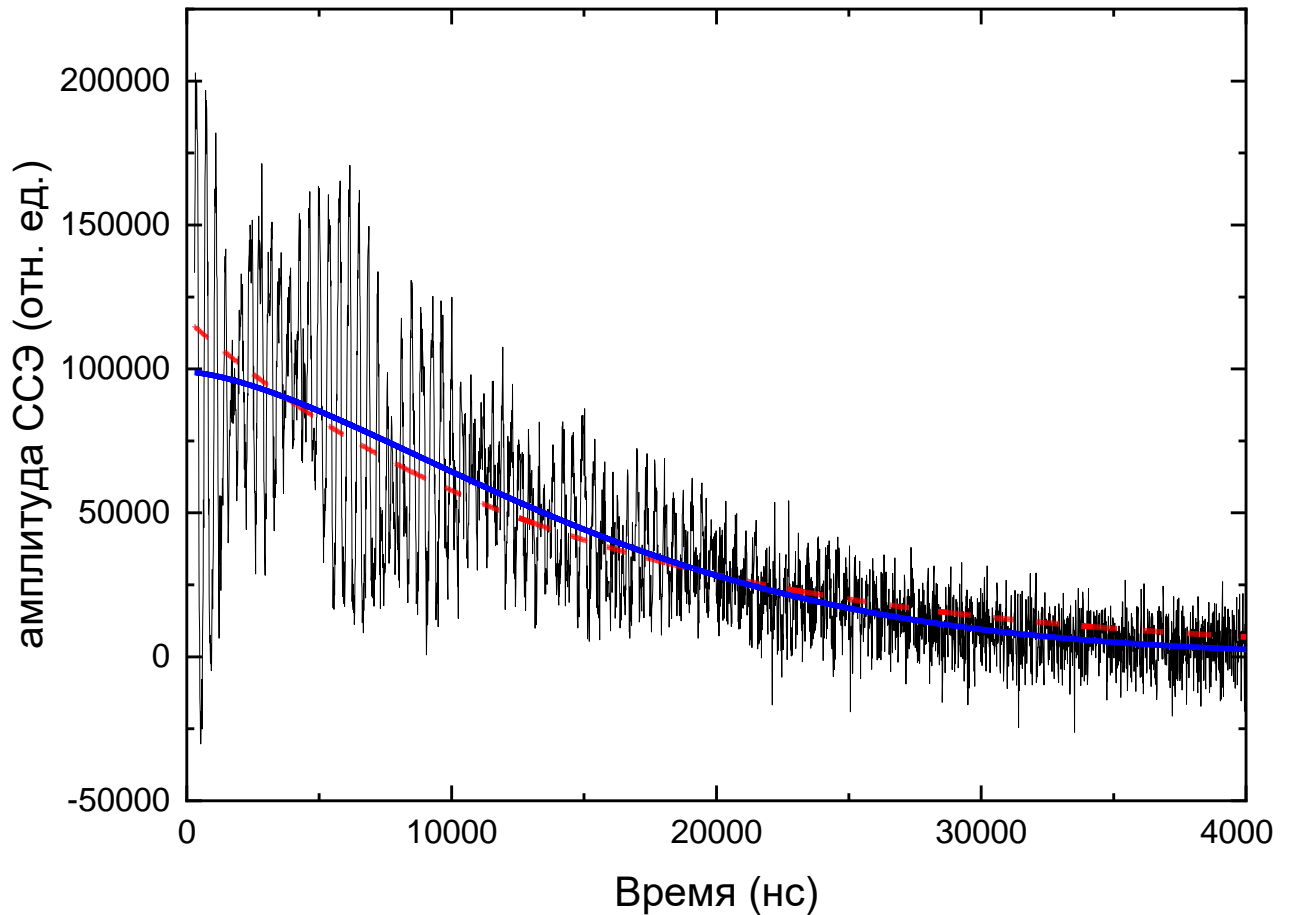


Рисунок 4.8. График временной зависимости сигнала первичного эха. Экспериментальная зависимость показана черной линией, красная штрих — линия описывает одноэкспоненциальный спад, синяя сплошная линия описывает спад сигнала эха по стрейч-экспоненте.  $N_0 = 11000$  Э,  $T = 30$  К.

Наблюдаемый спад сигнала эха был описан наиболее точно с помощью стрейч — экспоненты  $A = A_0 e^{-\left(\frac{2\tau}{T_m}\right)^\alpha}$ , где  $\alpha = 1.8$  по сравнению с  $\alpha = 1$  в случае обычной экспоненциальной зависимости.

Температурные зависимости времени фазовой релаксации для  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ :  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  (0.001% ат.) и для  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ :  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  (0.005% ат.), измеренные с помощью двухимпульсной последовательности при величине индукции внешнего

магнитного поля  $H_0 = 11000$  Э, показаны на рисунке 4.9. Концентрация примесных ионов не влияет на величину времени фазовой релаксации. В температурном диапазоне от 5 до 20 К, время фазовой релаксации не изменяется и сохраняется на уровне порядка  $T_m \approx 50$  мкс. В области температур выше 20 К, время фазовой релаксации уменьшается с ростом температуры.

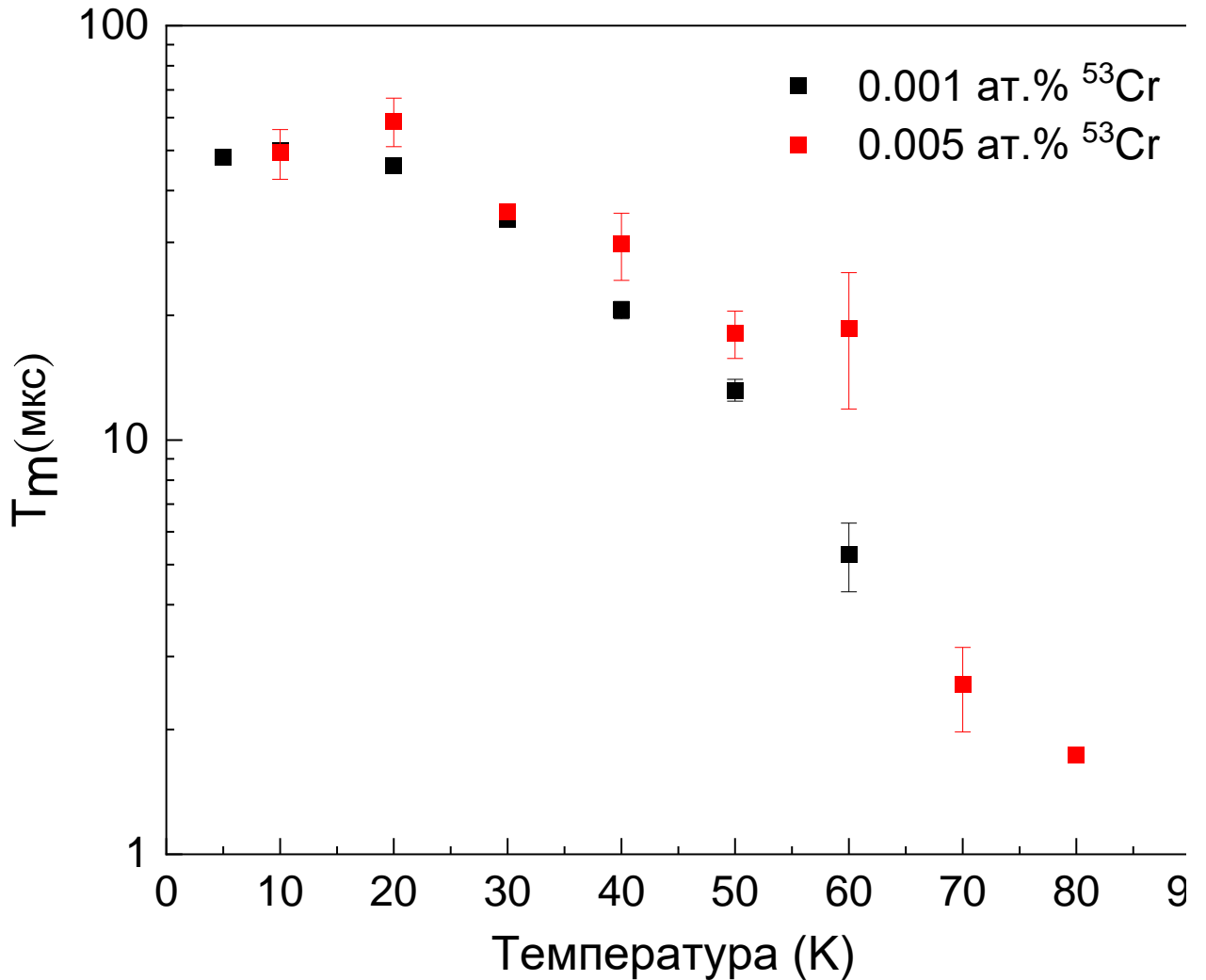


Рисунок 4.9. Температурные зависимости времени фазовой релаксации для  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5:^{53}\text{Cr}^{3+}$  (0.001% ат.) и  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5:^{53}\text{Cr}^{3+}$  (0.005% ат.), построенные из аппроксимации сигнала спада спинового эха, полученного двухимпульсным методом.  $H_0 = 11000$  Э, импульсная последовательность  $\frac{\pi}{2}$  (12 нс) –  $\tau$  (300 нс) –  $\pi$  (24 нс).

Дополнительно было измерено время фазовой релаксации вблизи точки антипересечения. Было найдено, что ширина резонансных линий уменьшается с 980 Э в точке антипересечения до 200 Э в области вблизи точки антипересечения, при этом время фазовой релаксации осталось неизменным. Мы полагаем, что время фазовой релаксации характеризуется эффектом спектральной диффузии, который заключается во взаимодействии между электронными спинами примесного иона и соседних электронных и ядерных спинов ионов кристаллической решетки. При температурах выше 20 К значение  $T_m$  ограничено спектральной диффузией, возникающей в результате взаимодействия электронных спинов. Сильная температурная зависимость  $T_m$  объясняется наличием сильной температурной зависимости процессов спин – решёточной релаксации электронных спинов. При температурах ниже 20 К основным фактором, сдерживающим рост времени фазовой релаксации, является спектральная диффузия спиновой когерентности, возникающая из – за взаимодействия электронных спинов примесного иона с ядерными спинами иттрия. В таких условиях величина  $T_m$  не зависит от температуры. Для подавления эффекта спектральной диффузии мы использовали метод CPMG (Carr – Purcell – Meiboom – Gill), суть которого заключается в регистрации сигнала спада спинового эха после воздействия на систему следующей последовательности импульсов:

$$\frac{\pi}{2}_x (12 \text{ нс}) - [\tau - \pi_y (24 \text{ нс}) - echo]_{29}$$

Данный метод позволил получить время фазовой релаксации  $T_m \approx 100$  мкс при температуре 5 К (см. рисунок 4.10).

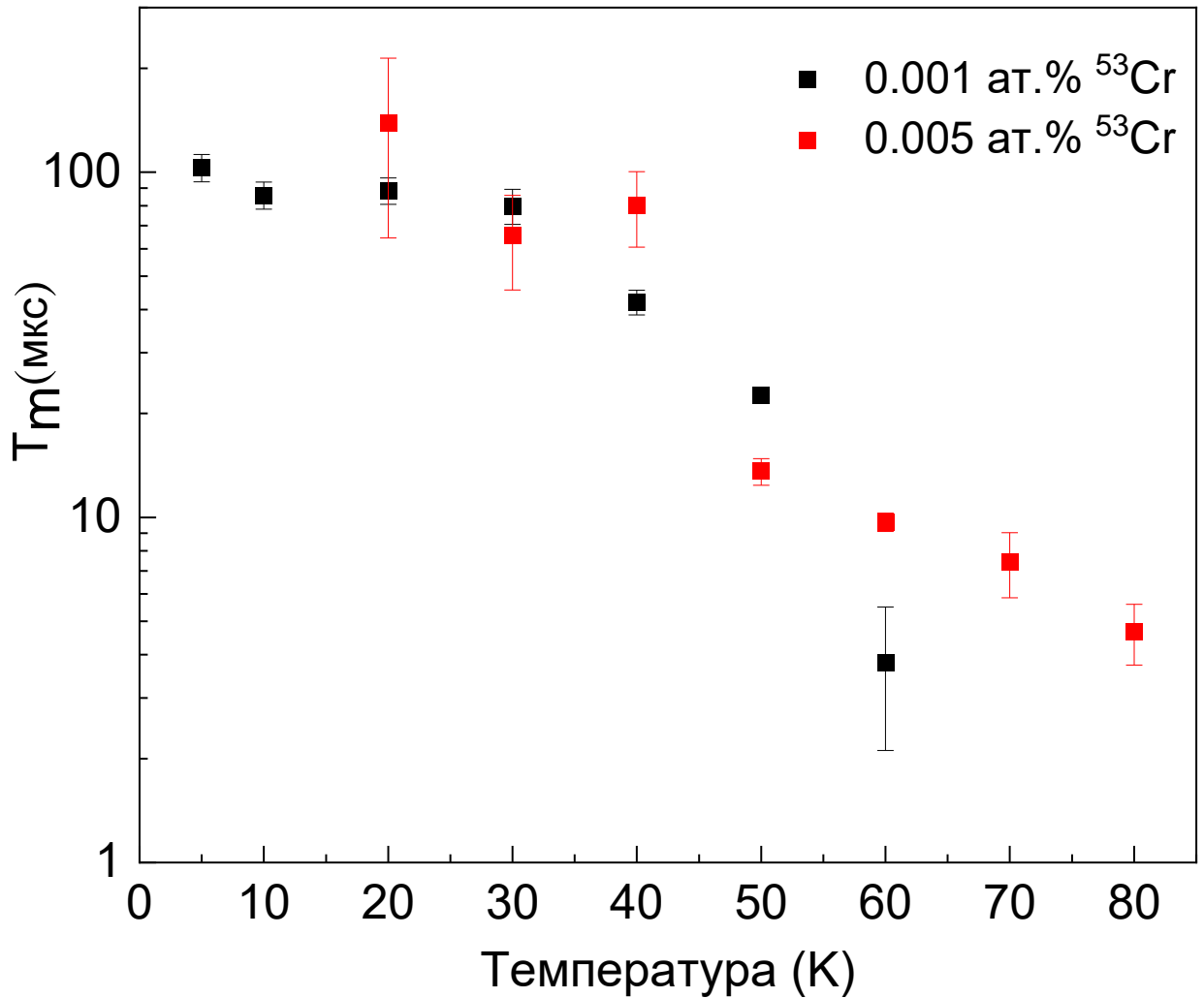


Рисунок 4.10. Температурные зависимости времени фазовой релаксации для  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5\cdot^{53}\text{Cr}^{3+}$  (0.001% ат.) и  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5\cdot^{53}\text{Cr}^{3+}$  (0.005% ат.), построенные из аппроксимации сигнала спада спинового эха, полученного методом CPMG и импульсной последовательности  $\frac{\pi}{2x} (12 \text{ нс}) - [\tau - \pi_y (24 \text{ нс}) - echo]_{29}$  при  $H_0 = 11000 \text{ Э}$ .

Мы предполагаем, что остаточное значение  $T_m$  также определяется спектральной диффузией. Значение  $T_m$  имеет обратно пропорциональную зависимость от концентрации примесных ионов и, при таких условиях, сигнал спада эха должен аппроксимироваться моноэкспоненциальной функцией [73, 78]. В нашем случае, ситуация другая и, как показано на рисунке 4.11, сигнал спада эха имеет не экспоненциальный вид даже при различных значениях  $\tau$  и

одинаковом значении импульсов  $N = 29$ , и значение  $T_m$  не зависит от концентрации примесных ионов.

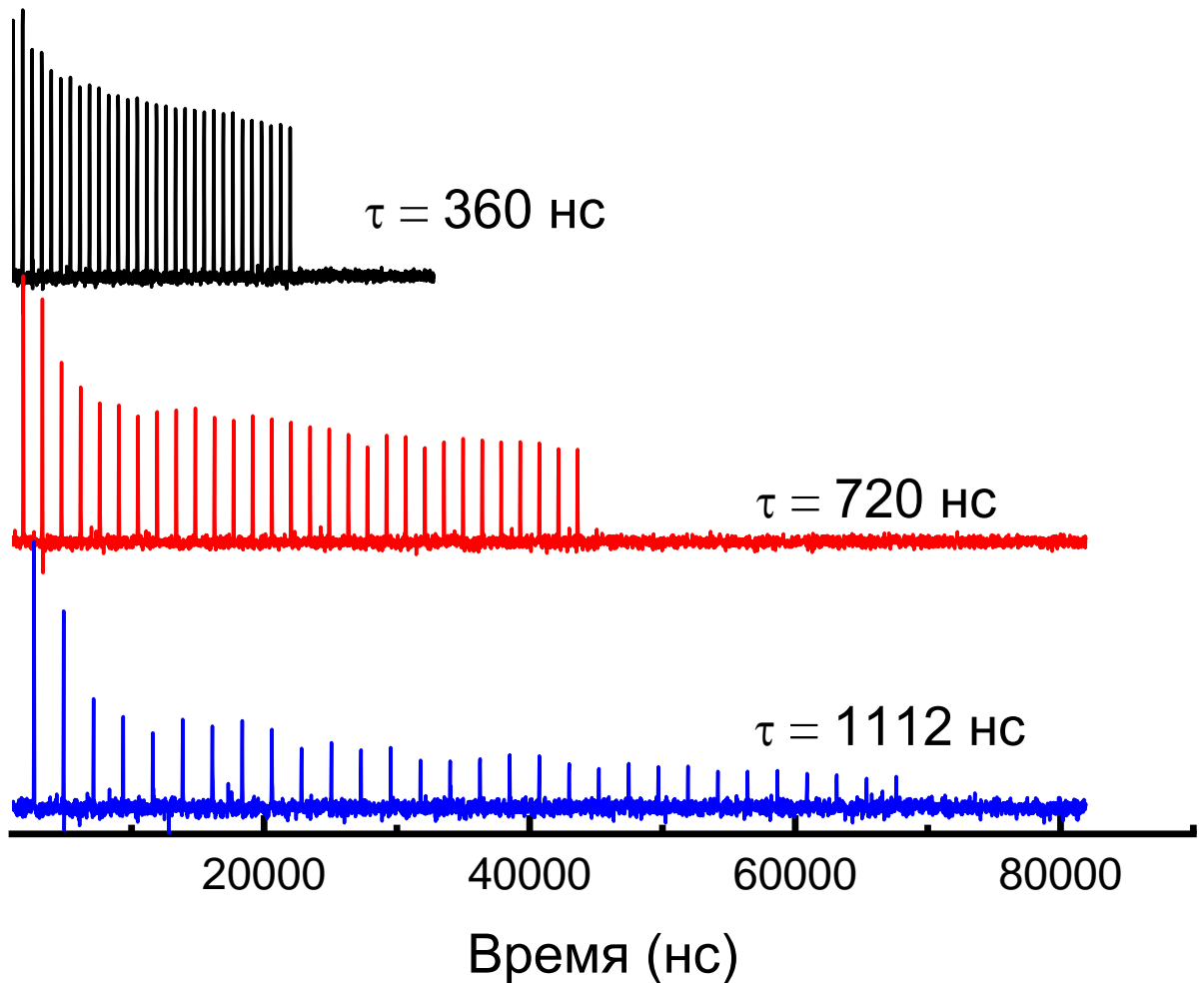


Рисунок 4.11. Сигналы спада спинового эха полученные методом CPMG  $(\frac{\pi}{2}_x (12 \text{ нс}) - [\tau - \pi_y (24 \text{ нс}) - echo]_{29})$  с различным значением времени  $\tau$ .

Температурная зависимость скорости спин – решёточной релаксации показана на рисунке 4.12. Температурная зависимость скорости спин – решёточной релаксации описывается следующей зависимостью:

$$T_1^{-1} = C_D T + C_R T^7 + C_O \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) \quad (11)$$

Формула (11) аналогична формуле (2), с различием в степени температуры, характеризующей рамановский процесс релаксации. В результате аппроксимации, были получены следующие параметры модели:  $C_D = 64 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $C_R = 3 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}\text{K}^{-7}$ ,  $C_O = 0.85 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  и  $\Delta = 90 \text{ K}$ .

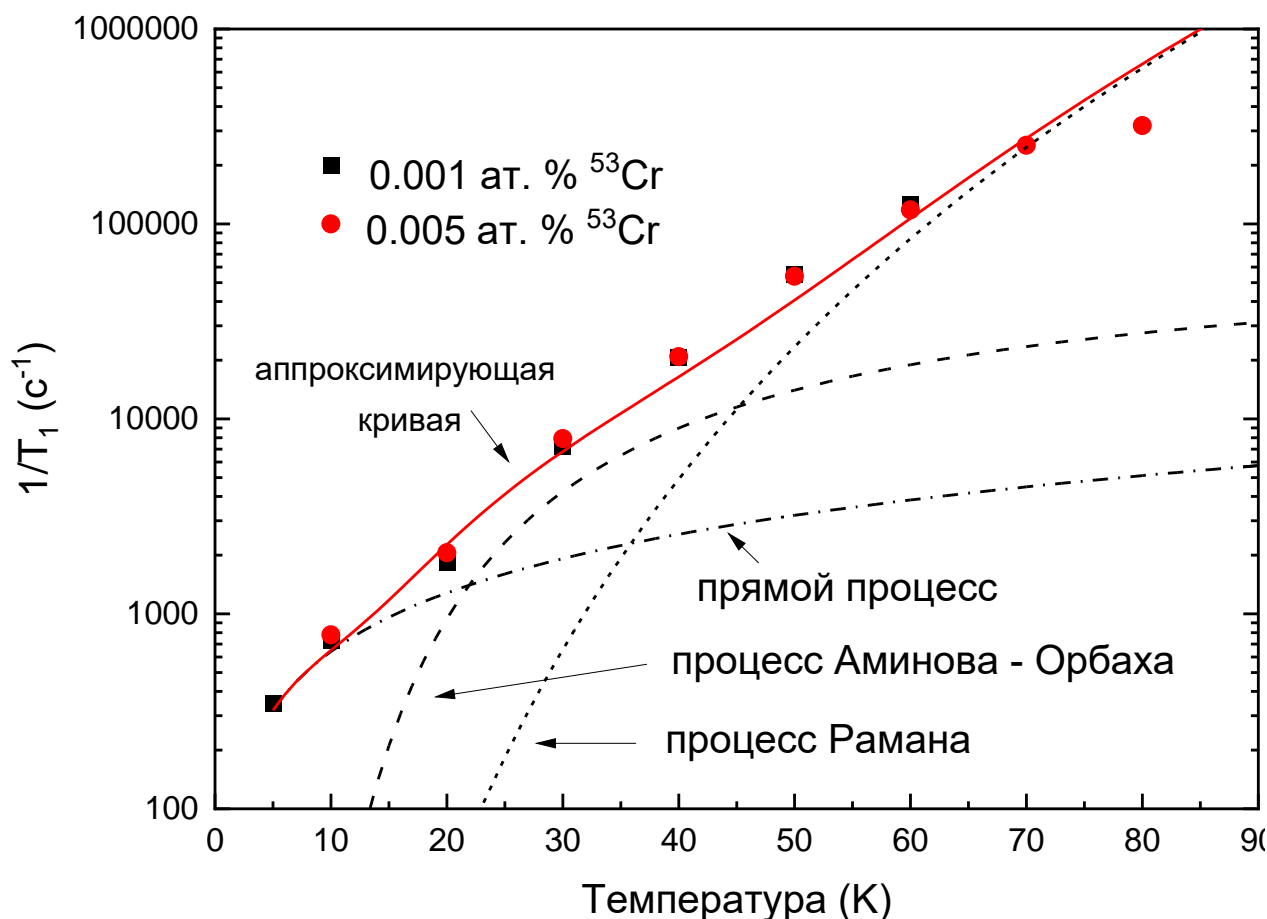


Рисунок 4.12. Температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации для  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.001% ат.) и  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.005% ат.). Результирующая кривая является суммой трёх кривых, аппроксимирующих разные процессы релаксации.

Полученное время спин – решёточной релаксации  $T_1 = 3 \text{ мс}$  при температуре  $T = 5\text{K}$  короче, чем время спин – решёточной релаксации измеренное для примесных ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в таких же кристаллах [30, 91]. В то же время, при температуре  $T = 15 \text{ K}$ , время спин – решёточной релаксации для

ионов  $\text{Cr}^{3+}$  равняется примерно  $T_1 \approx 700$  мкс, что превышает время спин – решёточной релаксации для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  примерно в 70 раз.

#### 4.2. Исследование кристалла $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5\cdot^{53}\text{Cr}^{3+}$

Для трехвалентного иона хрома с электронной конфигурацией  $3d^3$ , основным энергетическим состоянием будет орбитальный синглет с электронным спином  $S = 3/2$ . В электрическом кристаллическом поле кристалла SSO, электронные подуровни энергии расщепляются на два дублета в соответствии со значениями спина. В нулевом магнитном поле данные дублеты отстают друг от друга на величину энергии  $\Delta = 68$  ГГц для центра 1 и  $\Delta = 42$  ГГц для центра 2 [52]. Схема зависимости электронных энергетических подуровней от внешнего магнитного поля показана на рисунке 4.13. Цифрами 1 и 2 показаны внутридублетные резонансные переходы. При некоторых ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле существует вероятность наблюдать междудублетные резонансные переходы, обозначенные цифрой 3.

Значение ядерного спина у изотопа хрома  $^{53}\text{Cr}$  равно  $I = 3/2$ . Сверхтонкое взаимодействие между электронными и ядерными спинами приводит к расщеплению каждого электронного энергетического подуровня на 4 ядерных энергетических подуровня. Поэтому, в спектре электронного парамагнитного резонанса иона  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  для каждого перехода между электронными подуровнями будет наблюдаться 4 “«разрешенных»” резонансных перехода между ядерными подуровнями с одинаковой проекцией ядерного спина  $I_z$  на ось квантования. В некоторых случаях существует вероятность увидеть так называемые “запрещенные” переходы между ядерными подуровнями с различными значениями  $I_z$ .

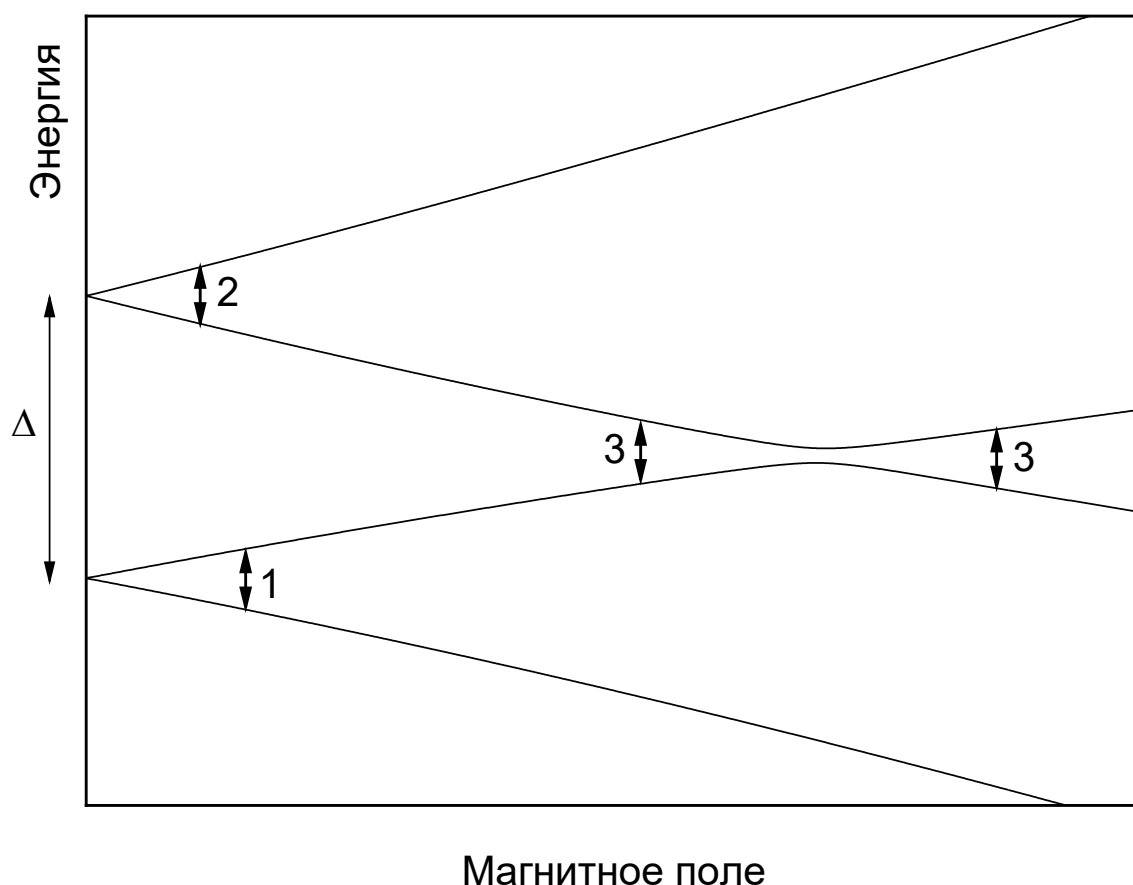


Рисунок 4.13. Структура электронных энергетических подуровней ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в зависимости от внешнего магнитного поля.

Для определения магнитных свойств ионов хрома  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  мы исследовали ориентационные зависимости спектров ЭПР от внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  при вращении кристалла в плоскостях  $D_1D_2$  и  $bD_1$ . На спектрах ЭПР мы увидели 8 резонансных линий, которые принадлежат внутридублетным переходам между электронными энергетическими подуровнями. Каждый резонансный переход дополнительно расщеплен сверхтонким взаимодействием. На рисунке 4.14 изображен спектр ЭПР измеренный при ориентации кристалла во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0 \parallel D_1$ . На спектре присутствуют 4 линии резонансных переходов между электронными энергетическими подуровнями, при этом каждый из переходов расщеплен на 4 «разрешенных» сверхтонких перехода.



В такой ориентации, спектры ЭПР от магнитно-неэквивалентных центров А и В совпадают, поскольку центры становятся эквивалентными.

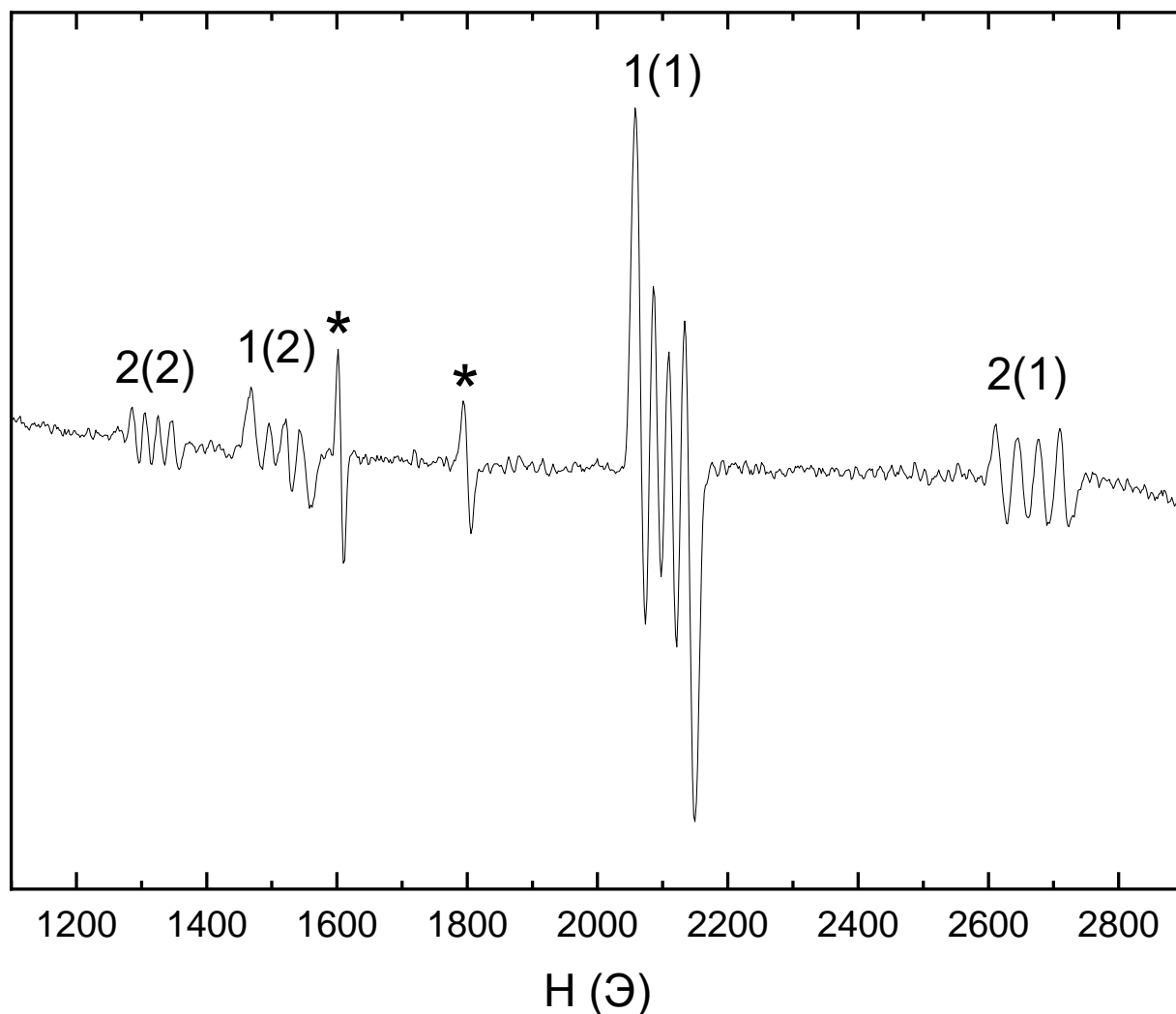


Рисунок 4.14. Спектр ЭПР кристалла  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .  $\mathbf{H}_0 \parallel D_1$ ,  $T = 80$  К. В обозначении  $n(m)$ ,  $n$  соответствует одной из двух кристаллографических позиций Sc1 или Sc2,  $m$  – номеру внутридублетного перехода (1 или 2, см. рисунок 1). Звёздочкой указаны линии ЭПР от не идентифицированных примесных центров.

В сильном магнитном поле, для некоторых ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле, существует вероятность увидеть междублетные переходы, отмеченные цифрой 3 на рисунке 4.13. Спектры ЭПР, на которых были обнаружены резонансные переходы между дублетами, были измерены в

плоскости  $bD_1$  и представлены на рисунке 4.15. Отчетливо видно, что резонансные линии на спектре представлены в виде квадруплета, что характерно для сверхтонкой структуры ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ . Вероятность таких переходов низка, поэтому на спектре ЭПР, снятом при большой мощности СВЧ, помимо сверхтонкой структуры хрома видны также резонансные линии от других примесных парамагнитных центров. Расчет теоретических резонансных линий был произведен для центра А. Расхождения между экспериментальными и теоретическими спектрами ЭПР проявляются в результате колебаний положения базовой линии у спектрометра ЭПР.

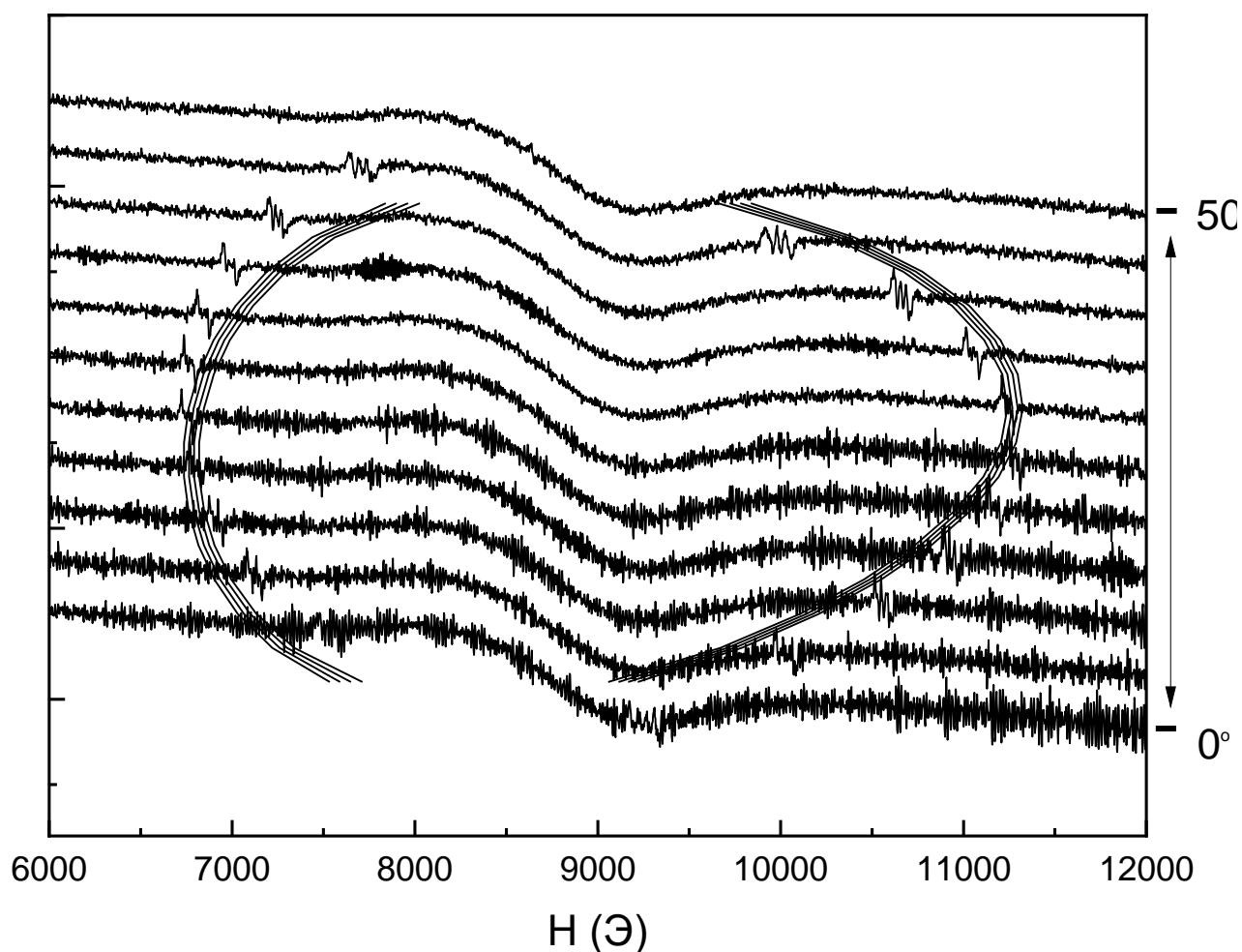


Рисунок 4.15. Ориентационная зависимость спектров ЭПР внутридублетного перехода  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ . Внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  лежит в плоскости  $bD_1$ ,  $f = 9.473$  ГГц.

Ориентационные зависимости спектров ЭПР для ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в кристалле SSO представлены на рисунках 4.16 и 4.17. Для упрощения визуализации теоретических результатов, построенные линии описывают резонансные переходы между электронными энергетическими подуровнями без учёта сверхтонкого расщепления, а экспериментальные точки представляют собой усреднённую по положению линию, находящуюся в центре сверхтонкой структуры. Когда внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  лежит в плоскости  $bD_1$ , ЭПР спектры от двух магнитно – неэквивалентных центров являются зеркально – симметричными относительно осей  $b$  и  $D_1$ . Если внешнее магнитное поле лежит в плоскости  $D_1D_2$ , то спектры ЭПР для двух магнитно – неэквивалентных центров должны совпасть. В нашем случае, существует некоторое отклонение спектров друг от друга вследствие отклонения оси вращения кристалла от кристаллографической оси  $b$ .

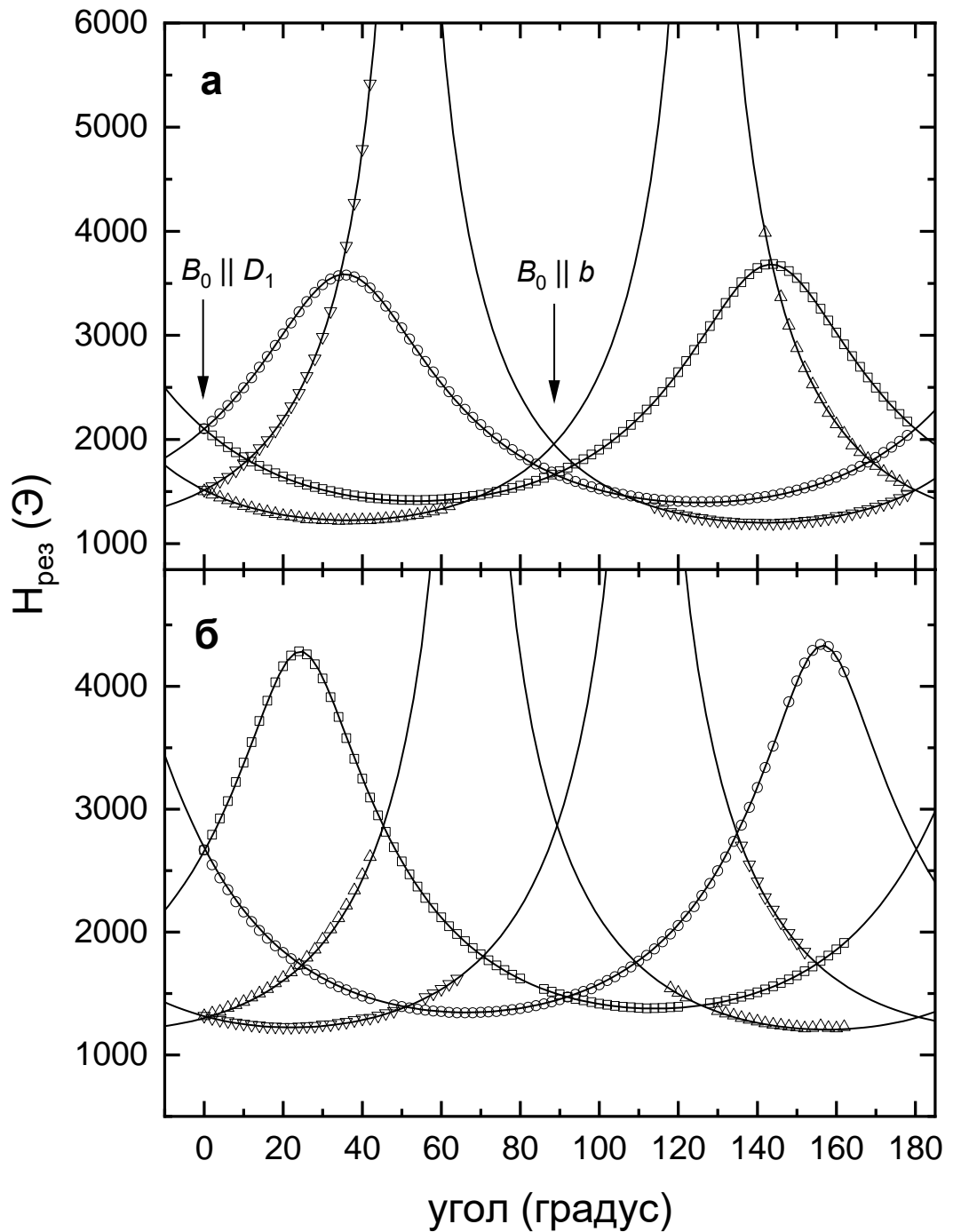


Рисунок 4.16. Ориентационные зависимости резонансных магнитных полей ЭПР переходов относительно положения кристалла в плоскости  $(bD_1)$  для  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ . (а) для  $\text{Cr}^{3+}$  в Sc1 (б) для  $\text{Cr}^{3+}$  в Sc2. Круги и квадраты соответствуют переходу 1 (рисунок 4.13), треугольники соответствуют переходу 2.  $T = 80$  К.

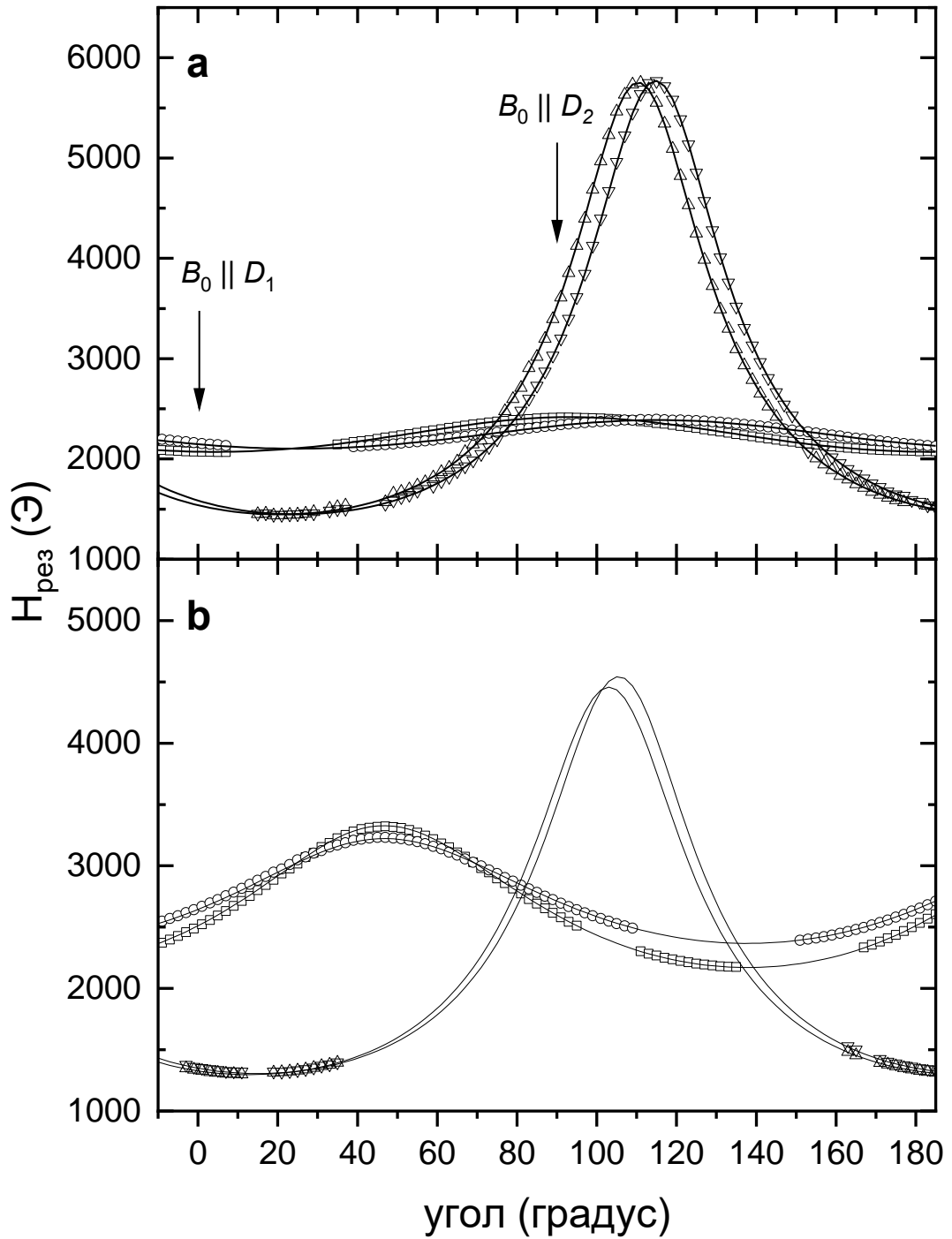


Рисунок 4.17. Ориентационные зависимости резонансных магнитных полей ЭПР переходов относительно положения кристалла в плоскости  $(D_1D_2)$  для  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ . (а) для  $\text{Cr}^{3+}$  в Sc1 (б) для  $\text{Cr}^{3+}$  в Sc2. Круги и квадраты соответствуют переходу 1 (рисунок 4.13), треугольники соответствуют переходу 2.  $T = 80$  К.

Для теоретического описания ориентационных зависимостей спектров ЭПР мы использовали EasySpin [99]. Экспериментальные результаты удалось описать с помощью спинового гамильтониана второго порядка (10), который описывает систему с орторомбической симметрией [74]. В ходе построения теоретических ориентационных зависимостей с помощью спинового гамильтониана (10), представленного выше, мы использовали изотропный вид  $g$  – тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия. Тем самым, анизотропный характер ориентационных зависимостей спектров ЭПР был связан с кристаллическим полем и соответствующим ему анизотропным  $D$  – тензором. Главные значения компонент  $D$  – тензора в диагональной форме имеют следующие величины:  $D_x = -D/3 + E$ ,  $D_y = -D/3 - E$ ,  $D_z = (2/3)D$ . Результаты расчётов приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Магнитные свойства центров $^{53}\text{Cr}^{3+}$ в $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$		
Параметр	Позиция Sc1	Позиция Sc2
$g_x = g_y = g_z$	1.9592	1.9534
$A_x = A_y = A_z$ (МГц)	46.93	54.04
$D$ (ГГц)	32.8	19.7
$E$ (ГГц)	5.86	4.81
$D_x, D_y, D_z$ (ГГц)	-5.07, -16.79, 21.87	-1.75, -11.38, 13.13
$\Delta$ (ГГц)	68.7	42.8
$\Delta$ (ГГц), [106]	68	42
$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ (градус)	87.6, 126.2, 157.5	73.0, 112.1, 167.0
$\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ (градус)	272.4, 53.8, 157.5	287.0, 67.9, 167.0

Как видно из таблицы 4.2, получившиеся значения параметров  $D$  и  $E$  положительны. Значение начального энергетического расщепления между двумя электронными спиновыми дублетами, рассчитанное по формуле  $\Delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}$  получилось близким к значениям, полученным в работе [52]

прямым методом измерений с помощью высокочастотной ЭПР спектроскопии [106]. Углы Эйлера  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (**zyz** базис) определяют ориентацию главных осей D – тензора ( $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$ ) двух магнитно – неэквивалентных центров ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в ортогональной системе координат ( $D_1, D_2, b$ ) кристалла SSO. Одним из способов определить направление главных осей тензора — это найти направляющие косинусы, которые являются инвариантами к выбору конкретного набора углов Эйлера. Направляющие косинусы для осей D – тензора представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Направляющие косинусы, определяющие ориентацию главных осей D – тензора в ортогональной системе координат ( $D_1, D_2, b$ )			
Центр 1	x	y	z
$D_1$	++0.3600	++0.5603	++0.7460
$D_2$	+ -0.9324	++0.1875	++0.3091
b	++0.0333	+ -0.8068	- +0.5899
Центр 2	x	y	z
$D_1$	+ -0.1074	++0.4156	++0.9032
$D_2$	+ -0.9565	- +0.2047	++0.2079
b	++0.2713	- +0.8862	+ -0.3755

Линии на рисунках 4.15 – 4.17 соответствуют теоретически рассчитанным ориентационным зависимостям ЭПР спектров с параметрами, приведенными выше. В кристаллическом поле, чья симметрия является орторомбической или ниже, электронные спиновые состояния  $|S_z\rangle$  и  $|S_z \pm 2\rangle$  перемешиваются, а поперечная компонента вектора внешнего магнитного поля перемешивает состояния  $|S_z\rangle$  и  $|S_z \pm 1\rangle$ . Следовательно, собственные значения энергии электронных подуровней представляют собой суперпозицию всех четырех проекций электронного спина  $S = 3/2$  на ось квантования и магнитные дипольные

переходы с  $\Delta S_z = \pm 1$  являются “разрешенными” между всеми электронными энергетическими подуровнями. В таком случае, вероятности резонансных переходов, и как следствие, относительные интенсивности резонансных линий сильно зависят от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле.

На рисунке 4.18 отчетливо показано, что вероятность «разрешенных» резонансных переходов изменяется больше, чем на порядок. Вероятность «запрещенных» резонансных переходов изменяется почти в 5 раз. В узком диапазоне углов поворота кристалла во внешнем магнитном поле вокруг оси  $b$ , от  $105^\circ$  до  $110^\circ$ , вероятность «запрещенных» переходов превышает таковую для «разрешенных».

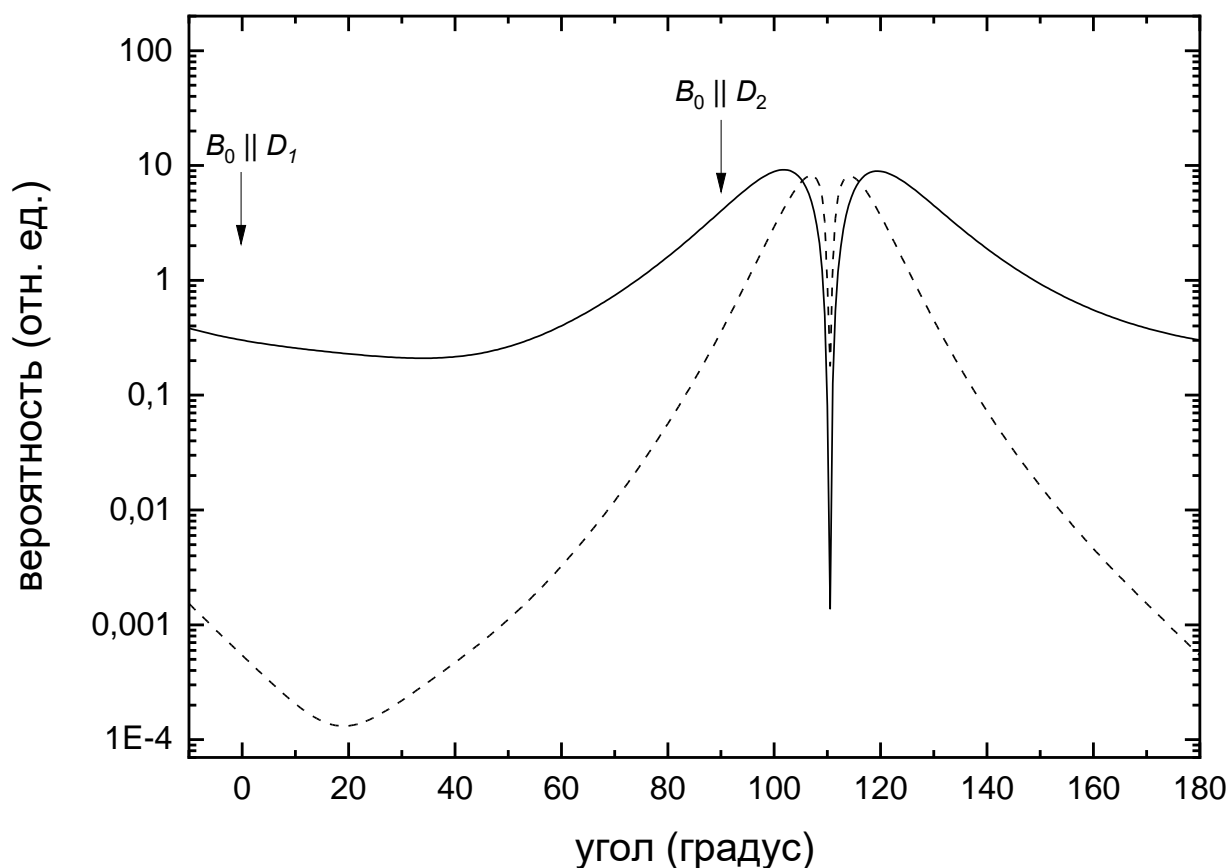


Рисунок 4.18. Ориентационные зависимости вероятностей резонансных переходов для двух компонент сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР иона  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  в плоскости  $(D_1D_2)$ . Сплошная и пунктирная линии описывают разрешённый и запрещенный переходы, соответственно.



Данное явление продемонстрировано на рисунке 4.19, где показан спектр для перехода 2 (см. рисунок 4.13) для двух центров. Данный спектр был записан при различных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле. Спектр (а) соответствует углу поворота кристалла  $115^\circ$  в плоскости  $(bD_1)$  и состоит из 3 линий «запрещенных» переходов между сверхтонкими энергетическими подуровнями с  $\Delta I_z = \pm 1$ . Спектр (б) соответствует углу  $121^\circ$  и состоит как из 3 линий, которые сформировались в результате перемешивания линий от «разрешенных» и «запрещенных» переходов. Наконец, спектр (с) соответствует углу  $133^\circ$  и состоит из 4 линий сверхтонкой структуры «разрешенных» переходов между сверхтонкими энергетическими подуровнями с одинаковым значением  $I_z$ .

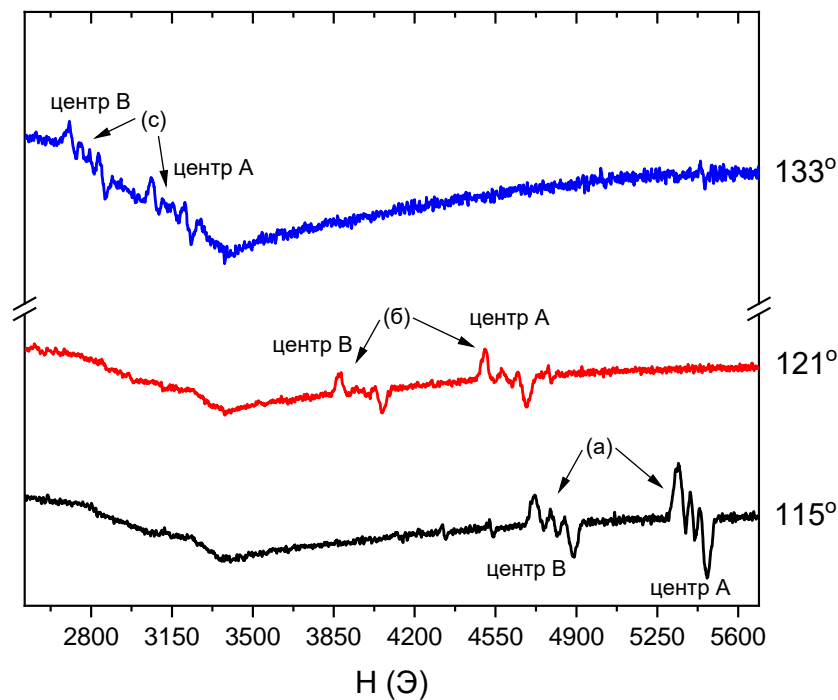


Рисунок 4.19. ЭПР спектры внутридублетного перехода 2 на рисунке 4.13 для двух центров  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , полученные при  $T = 80\text{ К}$  и вращении в плоскости  $(bD_1)$ . (а) Угол  $115^\circ$ , видны линии “запрещенных” переходов для двух центров (б) Угол  $121^\circ$ , видны линии, являющиеся суммой “запрещенных” и “разрешенных” переходов. (в) Угол  $133^\circ$ , видны линии от “разрешенных” переходов.

### 4.3. Выводы к Главе 4

Для монокристаллов  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  методом стационарного электронного парамагнитного резонанса были определены магнитные характеристики парамагнитных центров, образованных ионами хрома в одной из двух кристаллографических позициях. В обоих кристаллах ионы хрома замещают ионы иттрия или скандия в кристаллографической позиции с семикратным кислородным окружением Y2/Sc2, что проявлялось на ориентационных зависимостях ЭПР в виде наличия только 8 резонансных линий от одной кристаллографической позиции с двумя магнитно – неэквивалентными центрами.

Показано, что вероятности «разрешенных» и «запрещенных» переходов между сверхтонкими подуровнями электронных уровней энергии сильно зависят от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. В диапазонах углов поворота кристалла  $35^\circ - 48^\circ$  и  $132^\circ - 144^\circ$  вероятность «запрещенных» переходов, характеризуемых изменением проекции ядерного спина  $I$  на ось квантования  $z$  на величину  $\pm 1$ , становится больше вероятности «разрешенных» переходов, происходящих между подуровнями с одинаковыми значениями  $I_z$ .

Аналогично, для монокристалла ортосиликата скандия с примесью  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  показано, что вероятности «разрешенных» и «запрещенных» резонансных переходов между сверхтонкими энергетическими подуровнями сильно зависят от ориентации монокристалла во внешнем магнитном поле. Также как и для кристалла  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ , существует определенный диапазон углов поворота кристалла, от  $105^\circ$  до  $110^\circ$ , при котором вероятности «запрещенных» резонансных переходов с изменением величины проекции ядерного спина на ось квантования превышают вероятности «разрешенных» резонансных переходов, при которых величина проекции ядерного спина не изменяется.

Анализ результатов экспериментов, проведенных методом импульсного ЭПР показал, что спин – решёточная релаксация и фазовая релаксация не зависят от концентрации примесных ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ , в случае если концентрация примеси

не превышает сотой доли процентов. Метод СPMG позволил уменьшить влияние процессов спектральной диффузии и увеличить время фазовой релаксации в два раза в температурном диапазоне от 5 до 30 К по сравнению с методом двухимпульсного эха. Температурная зависимость времени спин – решёточной релаксации прекрасно описывается моделью с тремя процессами релаксации: прямым процессом релаксации, двух – фононным рамановским процессом и процессом Аминова – Орбаха энергией возбужденного состояния  $\Delta = 90$  К.

Получены следующие параметры эффективного спинового гамильтониана для примесных ионов хрома в  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ :  $g_x = g_y = g_z = 1.967$ ,  $A_x = A_y = A_z = 52.4$  МГц,  $D = 3/2D_z = 25.4$  ГГц и  $E = 1/2(D_x - D_y) = 5.3$  ГГц. Знаки параметров D и E не были определены. Направления главных магнитных осей были выбраны таким образом, чтобы  $D > 3E$ . Рассчитанное значение расщепления в нулевом магнитном поле равно  $\Delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2} = 54$  ГГц.

Для монокристаллов  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  методом стационарного электронного парамагнитного резонанса были определены магнитные характеристики парамагнитных центров, образованных ионами хрома:  $g_x = g_y = g_z = 1.9592$ ;  $A_x = A_y = A_z = 46.93$  МГц;  $D = 32.8$  ГГц;  $E = 5.86$  ГГц;  $\Delta = 68.7$  ГГц для  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции Sc1 и  $g_x = g_y = g_z = 1.9534$ ;  $A_x = A_y = A_z = 54.04$  МГц;  $D = 19.7$  ГГц;  $E = 4.81$  ГГц;  $\Delta = 42.8$  ГГц для  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции Sc2.

## ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЦЕНТРОВ $^{51}\text{V}^{4+}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$

### 5.1. Стационарный ЭПР в кристалле $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$

Естественное содержание ванадия ограничено двумя изотопами. Изотоп  $^{51}\text{V}$  стабилен и его процентное содержание 99.75%, а изотоп  $^{50}\text{V}$  является квазистабильным с периодом полураспада  $T_{1/2} = 1.4 \times 10^{17}$  лет и процентным содержанием 0.25%. Ядерный спин изотопа  $^{51}\text{V}$   $I = 7/2$ . Вследствие сверхтонкого взаимодействия электронного спина с ядерным спином, можно ожидать 8 линий сверхтонкой структуры резонансных переходов в спектре стационарного ЭПР. Поскольку каждая из кристаллографических позиций скандия имеет две магнитно – неэквивалентные позиции, в общем случае, в спектрах стационарного ЭПР ожидается 4 группы резонансных линий со сверхтонкой структурой.

ЭПР спектр монокристалла  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.005% ат.) показан на рисунке 5.1. На данном спектре имеется две особенности: сверхтонкая структура парамагнитных центров ванадия  $^{51}\text{V}$  и дополнительные линии резонансных переходов в диапазоне магнитных полей от  $H = 1500 - 2100$  Э. Мы полагаем, что эти дополнительные линии принадлежат иону  $\text{Fe}^{3+}$ , которые попали в кристалл в качестве неконтролируемой примеси, замещая ионы скандия  $\text{Sc}^{3+}$ . Поскольку основной задачей работы является изучение парамагнитных центров ванадия, то парамагнитные центры  $\text{Fe}^{3+}$  далее не будут рассматриваться. Вследствие того, что у каждой из двух кристаллографических позиций есть две магнитно – неэквивалентные вариации, на спектрах ЭПР можно ожидать как минимум 16 линий ЭПР, соответствующих двум сверхтонким структурам ванадия  $^{51}\text{V}$ , однако на спектре ЭПР на рисунке 5.1 видна только одна группа из 8 линий сверхтонкой структуры от ионов ванадия  $^{51}\text{V}$ . Это является результатом выбора ориентации кристалла во внешнем магнитном поле: когда внешнее магнитное поле лежит в плоскости  $D_1D_2$ , то магнитная – неэквивалентность двух вариантов кристаллографической позиции исчезает и линии сверхтонкой структуры на

спектрах ЭПР становятся идентичными. Важно отметить, что у ионов скандия  $\text{Sc}^{3+}$  также есть ненулевой ядерный спин  $I = 7/2$ , причем содержание изотопа с таким спином,  $^{45}\text{Sc}$ , равно 100%. Следовательно, есть суперсверхтонкое взаимодействие между электронным спином ванадия и ядерным спином скандия, которое должно приводить к расщеплению каждой линии сверхтонкой структуры. В нашем случае разрешающая способность выбранного экспериментального метода не позволяет увидеть линии от суперсверхтонкого взаимодействия.

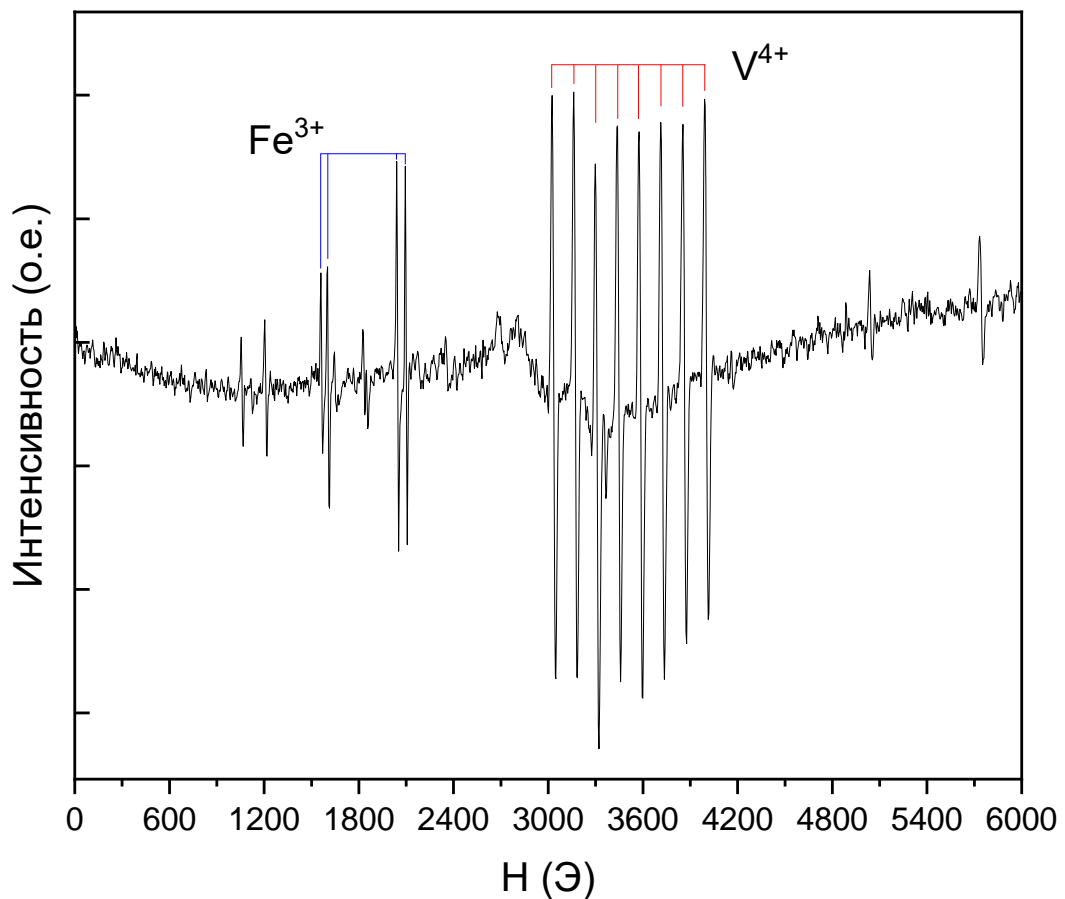


Рисунок 5.1 Спектр ЭПР монокристалла  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.005% ат.), угол между внешним магнитным полем  $\mathbf{H}_0$  и осью  $D_1$  равен  $0^\circ$ .

Ориентационная зависимость спектра ЭПР показана на рисунке 5.2. Ось вращения кристалла была близка к кристаллографической оси  $b$ , то есть внешнее

магнитное поле лежало в плоскости  $D_1D_2$ . Наблюдаемые линии сверхтонкой структуры являются комбинацией двух сверхтонких структур ванадия, расположенного в двух магнитно – неэквивалентных центрах. Кроме этого, на ориентационной зависимости видна анизотропия сверхтонкого взаимодействия, что проявляется в различной величине константы сверхтонкого взаимодействия при различных ориентациях кристалла, в отличие от электронного зеемановского взаимодействия, которое почти изотропно. Изотропное зеемановское взаимодействие может быть объяснено тем, что ионы скандия  $\text{Sc}^{3+}$  замещаются ионами ванадия  $\text{V}^{4+}$ . Обычно, в кристаллах  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  или  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , ионы  $\text{Sc}^{3+}/\text{Y}^{3+}$  замещаются примесными ионами, имеющими такой же заряд, например  $\text{Cr}^{3+}$  [60].

Наиболее логично предположить, что ионы  $\text{Sc}^{3+}$  замещаются ионами  $\text{V}^{3+}$ , у которых электронная конфигурация  $3d^2$  и электронный спин  $S = 1$ . Во-первых, это привело бы к наличию двух возможных ЭПР резонансных переходов с  $\Delta m_s = \pm 1$ : с уровня с  $m_s = +1$  на уровень с  $m_s = 0$  и с уровня с  $m_s = 0$  на уровень с  $m_s = -1$ . Каждый из этих переходов был бы расщеплен сверхтонким взаимодействием на 8 линий сверхтонкой структуры, что не наблюдается в эксперименте. Во – вторых, расщепление энергетических уровней в нулевом магнитном поле из – за спина больше, чем  $S = 1/2$  приводит к сильной анизотропии электронного зеемановского взаимодействия, чего не наблюдается в ориентационной зависимости спектров ЭПР на рисунке 5.2. Два приведённых фактора позволяют предположить, что ванадий замещает скандий именно как  $\text{V}^{4+}$  со спином  $S = 1/2$  в одной из кристаллографических позиций. Конкретная кристаллографическая позиция, в которой скандий был замещен ванадием, может быть определена из анализа ориентационных зависимостей спектров ЭПР.

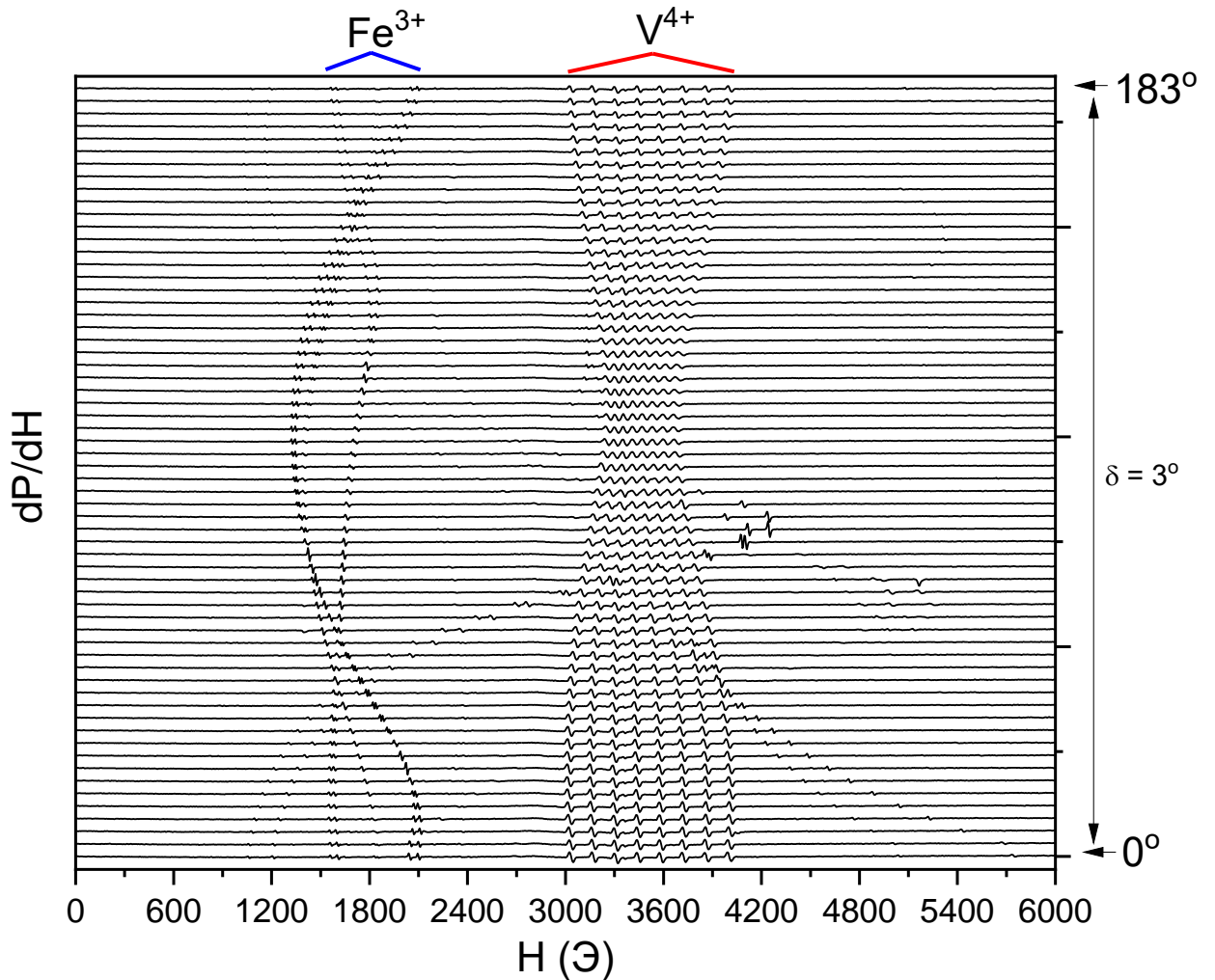


Рисунок 5.2. Ориентационная зависимость спектров ЭПР в плоскости  $D_1D_2$ . Спектры были измерены при температуре  $T = 15$  К,  $\mathbf{H}_0 \perp b$ ,  $f = 9.403696$  ГГц,  $\delta$  – угол поворота кристалла во внешнем магнитном поле вокруг оси  $b$ .

Для описания свойств парамагнитных центров  $^{51}\text{V}^{4+}$  использовался спиновый гамильтониан следующего вида:

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (12)$$

Значения компонент  $\mathbf{g}$  – тензора и  $\mathbf{A}$  – тензора были определены из аппроксимации экспериментальных ориентационных зависимостей резонансных полей. На рисунках 5.3а и 5.3б показаны результаты аппроксимации резонансных значений магнитного поля для линий сверхтонкой структуры в спектре ЭПР при измерении в плоскостях  $D_1D_2$  и  $bD_1$  соответственно.

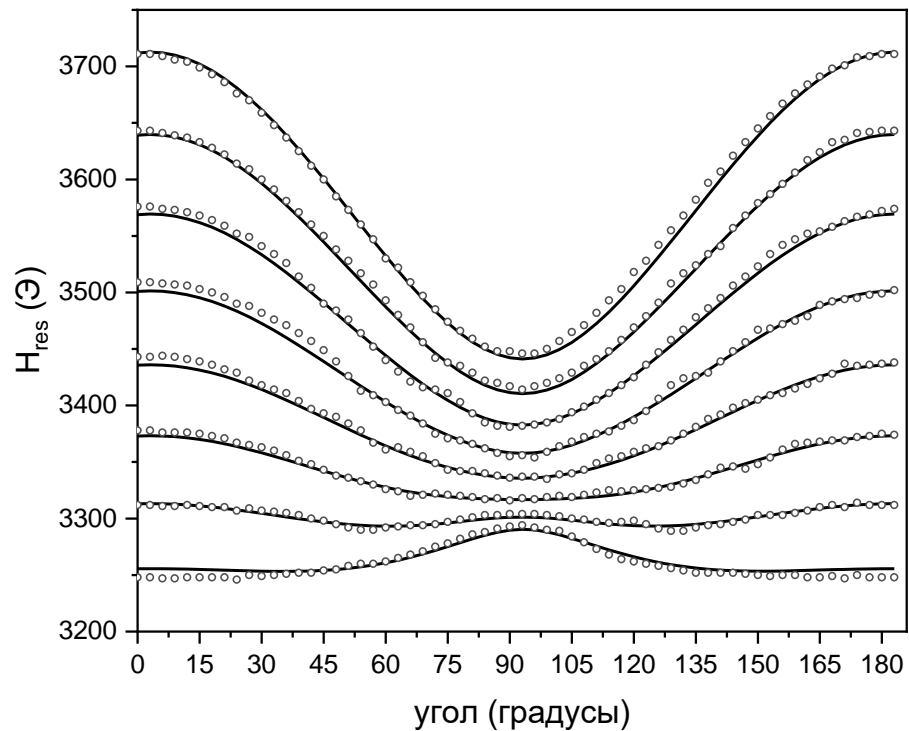
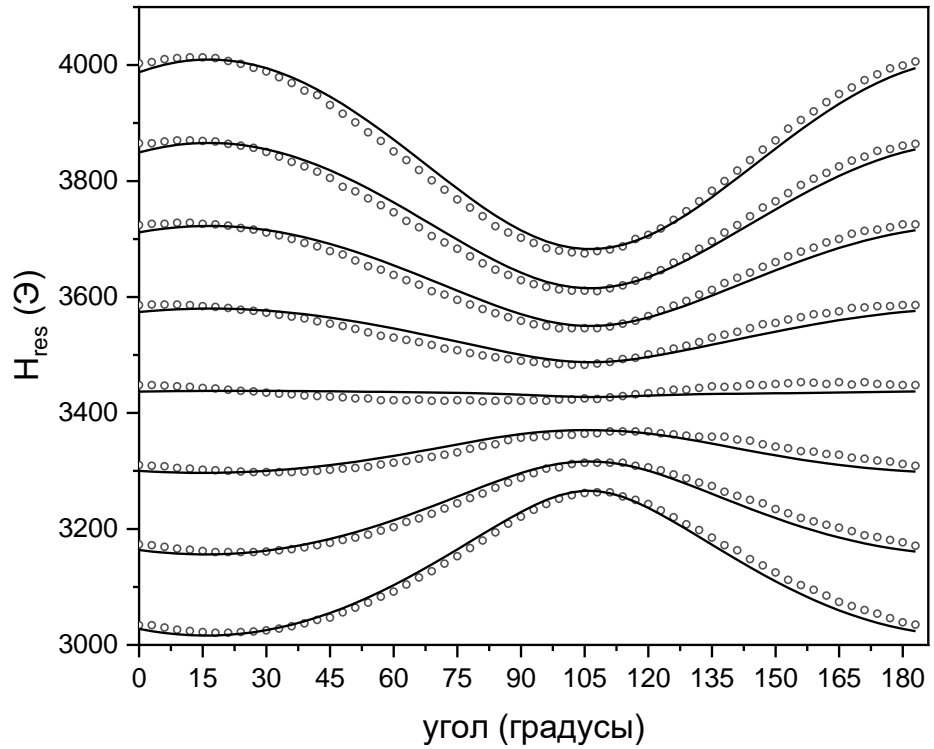


Рисунок 5.3. Ориентационные зависимости положения линий ЭПР монокристалла  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.005% ат.): (а) в плоскости  $D_1D_2$ ,  $f = 9.403696$  ГГц; (б) в плоскости  $bD_1$ ,  $f = 9.402678$  ГГц. В обоих случаях  $T = 15$  К, сплошные линии – результат аппроксимации, круги – экспериментальные точки.



Аппроксимация производилась с помощью программы EasySpin [99], главной особенностью выбранной модели спинового гамильтониана является тот факт, что использовались  $A$  тензор и  $g$  – тензор в диагональном виде. Это было достигнуто путем выбора сразу нескольких систем координат: лабораторной системы координат (ЛСК), определяющей положение кристаллографических осей по отношению к экспериментальной установке; кристаллографической системы координат (КСК), определяющей взаимоположение между кристаллографическими осями кристалла и осями молекулы – парамагнитного центра; молекулярной системы координат (МСК), определяющей положение осей тензоров по отношению к осям молекулы – парамагнитного центра. Матрицы поворота, полученные из аппроксимации экспериментальных данных, для описанных систем координат показаны в таблице 5.1 для обеих плоскостей  $D_1D_2$  и  $bD_1$ .

Таблица 5.1. Матрицы поворота для различных координатных систем, используемых в процессе аппроксимации ориентационных зависимостей положений линий ЭПР монокристалла $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$	
Матрица поворота КСК в МСК (одинакова для обеих плоскостей)	$\begin{pmatrix} -0.8860 & 0.0978 & -0.4532 \\ 0.0002 & -0.9774 & -0.2113 \\ -0.4636 & -0.1873 & 0.8660 \end{pmatrix}$
Матрица поворота ЛСК в КСК для плоскости $bD_1$	$\begin{pmatrix} 0.4719 & 0.1347 & -0.8713 \\ -0.8732 & -0.0647 & -0.4830 \\ -0.1214 & 0.9888 & 0.0872 \end{pmatrix}$
Матрица поворота ЛСК в КСК для плоскости $D_1D_2$	$\begin{pmatrix} 0.0890 & 0.7913 & 0.6049 \\ 0.4074 & 0.5253 & -0.7470 \\ -0.9089 & 0.3130 & -0.2756 \end{pmatrix}$

Параметры спинового гамильтониана, полученные в ходе аппроксимации ориентационных зависимостей положений линий ЭПР монокристалла  $^{51}\text{V}^{4+}$ :

$\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  приведены в таблице 5.2. Кроме того, в этой таблице также представлены результаты аппроксимации для ионов ванадия  $^{51}\text{V}^{4+}$  в кристалле  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (MSO) [107]. Значения компонент  $g$  – тензора,  $g_x$  и  $g_y$  для кристаллов  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  близки, в то же время  $g_z$  отличается значительно. Это может быть объяснено тем, что в кристалле SSO ион ванадия  $\text{V}^{4+}$  окружен ионами кислорода в триклинном окружении, а в кристалле MSO в тетрагональном. Поэтому возникает различие во вкладе кристаллического поля на конфигурацию уровней энергии иона ванадия, что приводит к различию в величине расщепления  $\Delta$  между основным и возбужденным уровнем. Одновременно с этим константа спин – орбитального взаимодействия  $\lambda$  остается постоянной в обоих случаях, так как исследуемый ион  $\text{V}^{4+}$  оставался одним и тем же как в случае SSO, так и в случае YSO. Отношение  $\lambda/\Delta$  определяет конечное значение эффективного  $g$  – фактора. В случае  $\text{V}^{4+}$ ,  $\lambda < 0$  и значение  $\Delta$  можно определить из экспериментов по поглощению/испусканию оптического излучения.

Таблица 5.2. Параметры спинового гамильтониана, полученные в ходе аппроксимации ориентационных зависимостей положений линий ЭПР монокристалла $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .		
Параметр	$^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$	$^{51}\text{V}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ [107]
$g_x$	$1.902 \pm 0.005$	$1.9078 \pm 0.0012$
$g_y$	$1.912 \pm 0.005$	$1.9203 \pm 0.0012$
$g_z$	$1.979 \pm 0.005$	$1.8264 \pm 0.0012$
$A_x$ [МГц]	$378 \pm 5$	$127.7 \pm 0.5$
$A_y$ [МГц]	$170 \pm 5$	$120.0 \pm 0.5$
$A_z$ [МГц]	$59 \pm 2$	$401.0 \pm 1.4$

Далее можно определить кристаллографическую позицию, занимаемую ионами ванадия. Как было сказано выше, мы знаем, что ионы ванадия могут заместить ионы скандия в двух кристаллографических позициях. Из спектров

ЭПР и их ориентационных зависимостей мы обнаружили, что ванадий замещает скандий в одной из двух кристаллографических позиций. Из вида ориентационных зависимостей спектров ЭПР мы определили, что спиновое состояние иона ванадия есть  $S = 1/2$ , а не  $S = 1$ , что свидетельствует о наличии одного электрона на незаполненной оболочке, то есть электронная конфигурация иона ванадия в таком случае  $3d^1$ . Электронной конфигурации  $3d^1$  соответствует ион ванадия  $V^{4+}$ . Обычно, ионы ванадия имеют заряд  $3+$ , но в нашем случае заряд у ионов  $4+$ , поэтому ионы ванадия будут стремиться заместить ионы скандия в той позиции, в которой будет большая вероятность получить электрон для перехода в более энергетически выгодное состояние  $V^{3+}$ . Поскольку кристаллографическая позиция Sc – II имеет 7 ионов кислорода в своем ближайшем окружении, по сравнению с позицией Sc – I, где ближайшее окружение сформировано 6 ионами кислорода, то вероятность получения электрона в позиции Sc – II будет выше и именно в ней  $V^{4+}$  замещает  $Sc^{3+}$ .

## 5.2. Импульсный ЭПР в кристалле $^{51}V^{4+}: Sc_2^{28}SiO_5$

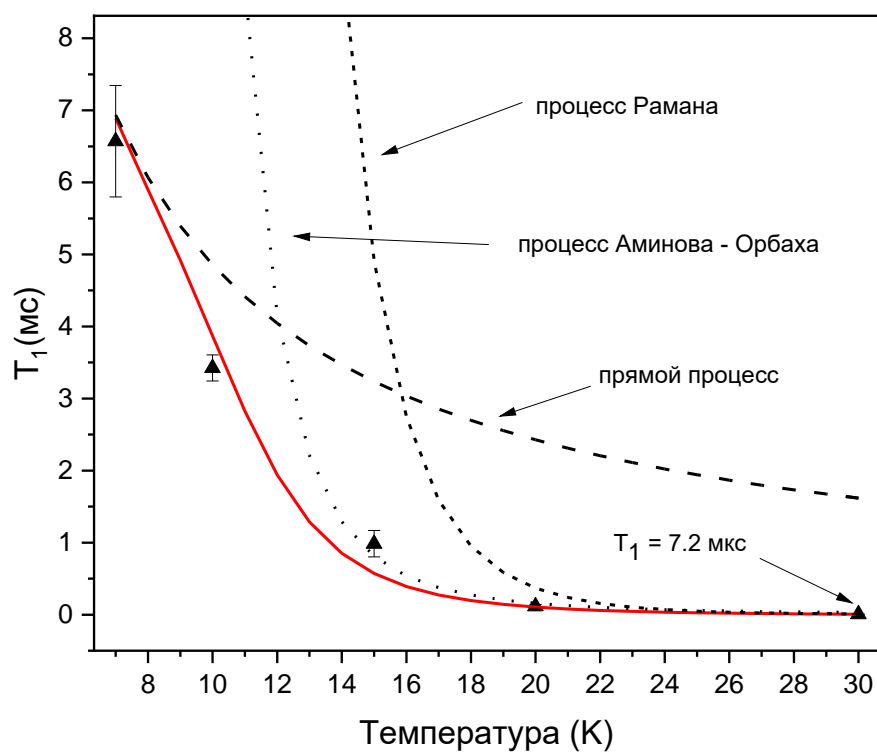
### 5.2.1 Спин – решеточная релаксация ионов $^{51}V^{4+}$ в $Sc_2^{28}SiO_5$

Измерения спектров импульсного ЭПР выполнялись на установке Bruker ELEXSYS E580 ESR в X - диапазоне. Измерения времени спин – решёточной релаксации и времени фазовой релаксации проводились при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости  $D_1D_2$ , причем угол поворота образца был таковым, что сверхтонкое взаимодействие ионов ванадия было максимальным (угол порядка  $\approx 15^\circ$  от оси  $D_1$ ), а само магнитное поле было равно  $H_0 = 3954$  Э. Время спин – решёточной релаксации было измерено методом инверсии восстановления намагниченности при различных значениях фиксированной температуры. Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы соотношением:

$$I = I_0 + I_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (13)$$

Температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации и скорости спин – решёточной релаксации показаны на рисунках 5.4а и 5.4б соответственно. Прямой процесс релаксации, являющийся определяющим процессом в области низких температур, показан пунктирной линией, а точечная линия отображает температурную зависимость двухфононного процесса Аминова – Орбаха, двухфононный Рамановский процесс показан короткой штрих – пунктирной линией, а суммарная аппроксимирующая зависимость показана красной линией.

(a)



(б)

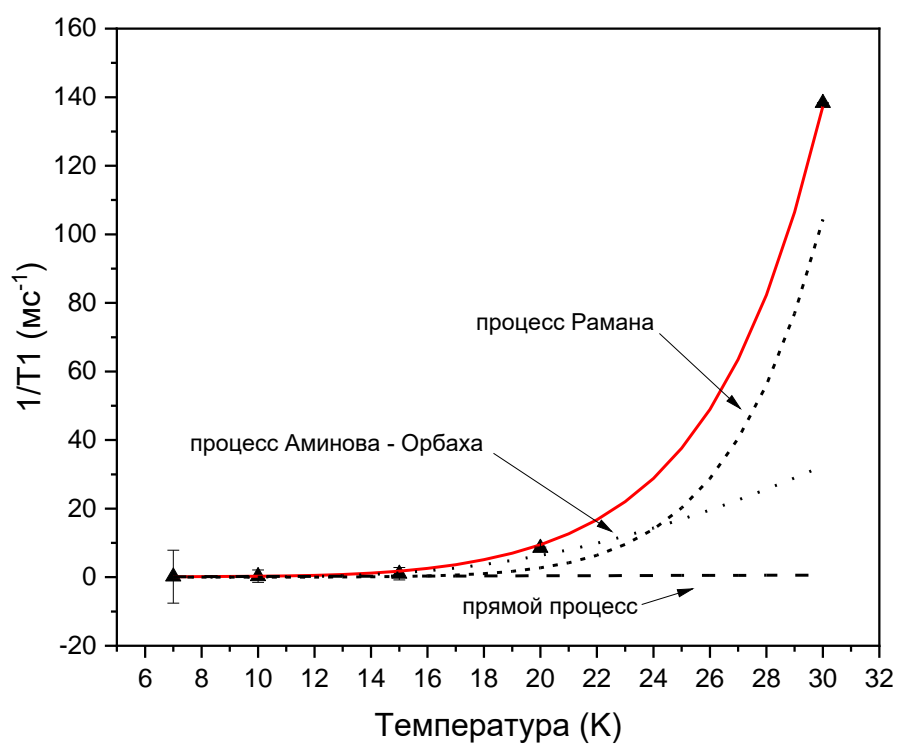


Рисунок 5.4 (а) Температурная зависимость времени спин – решёточной релаксации для  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.005% ат.) (б) Температурная зависимость скорости спин – решёточной релаксации  $T_1^{-1}$ .

Температурная зависимость скорости спин – решеточной релаксации была аппроксимирована формулой (2). Параметры, полученные в ходе аппроксимации температурной зависимости скорости спин – решёточной релаксации:  $C_D = 20.6 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $C_R = 8.5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ ,  $C_O = 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-9}$ ,  $\Delta = 98 \text{ K}$ . Как видно из температурной зависимости, достигнутое время спин – решеточной релаксации  $T_I = 3.42 \text{ мс}$  при  $T = 10 \text{ K}$ , что больше, чем  $T_I = 8 \text{ мкс}$  для ионов неодима  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $T_I = 1 \text{ мс}$  для ионов иттербия  $\text{Yb}^{3+}$  и  $T_I = 1.3 \text{ мс}$  для ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$ , измеренные в [30, 31, 60].

### 5.2.2. Исследование температурной зависимости времени фазовой релаксации ионов $^{51}\text{V}^{4+}$ в $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$

Температурная зависимость времени фазовой релаксации показана на рисунке 5.5. Каждое значение времени фазовой релаксации было получено в результате аппроксимации сигнала спада спинового эха, полученного двух-импульсным методом Хана. В качестве аппроксимации использовалась одно-экспоненциальная зависимость:

$$I = I_0 + I_1 \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_m}\right), \quad (14)$$

Измеренные времена фазовой релаксации для ионов ванадия  $\text{V}^{4+}$  равны  $T_m = 43,49 \text{ мкс}$  при температуре  $T = 6 \text{ K}$  и  $T_m = 28,05 \text{ мкс}$  при температуре  $T = 15 \text{ K}$ . Если сравнить данные результаты с результатами из работ [30, 31, 60], то получается, что для  $4f^n$  ионов время фазовой релаксации при температурах  $T = 10 \text{ K}$  для  $\text{Nd}^{3+}$  и  $T = 15 \text{ K}$  для  $\text{Yb}^{3+}$  снижается вплоть до  $\sim 1 \text{ мкс}$ , в то время как для ионов хрома  $T_m = 45 \text{ мкс}$  при  $T = 15 \text{ K}$ . Следовательно, для приложений квантовой памяти,  $3d^n$  ионы предпочтительнее чем  $4f^n$  ионы при условии, что область рабочих температур находится выше чем  $T = 10 \text{ K}$ . Кроме этого, ионы хрома  $\text{Cr}^{3+}$  являются более предпочтительным выбором для приложений квантовой памяти, нежели ионы ванадия  $\text{V}^{4+}$ .

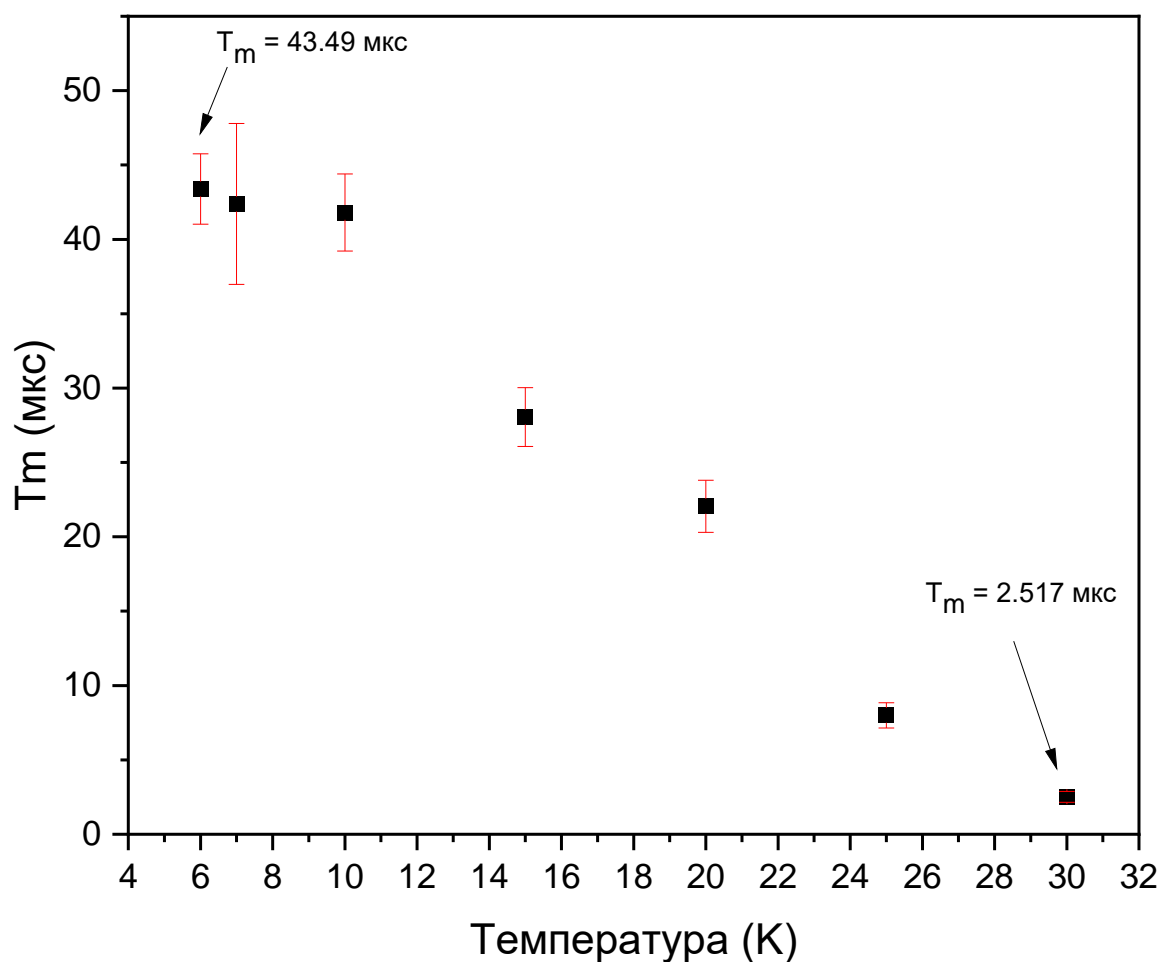


Рисунок 5.5. Температурная зависимость времени фазовой релаксации для  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0.005% ат.).

Дальнейшее увеличение времени фазовой релаксации возможно в случае использования методики CPMG (Carr – Purcell – Meiboom – Gill), которая позволит исключить влияние спектральной диффузии на процессы спин – спиновой релаксации и тем самым увеличить время фазовой релаксации.

Результаты измерений времен релаксации в этой работе, а также в работах [30, 31, 60] представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Времена спин – решёточной релаксации и времена фазовой релаксации измеренные для $^{51}\text{V}^{4+}$ : $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , а также результаты из работ [30, 31, 60]				
	$T_1$ [мс], T = 5 K	$T_1$ [мс], T = 10 K	$T_m$ [мкс], T = 5 K	$T_m$ [мкс], T = 10 K
$^{143}\text{Nd}^{3+}$ : $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ [31]	100	0.008	40	$\approx 1$
$^{171}\text{Yb}^{3+}$ : $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ [30]	1000	0.030	$45.4 \pm 0.1$	$1.05 \pm 0.02$
$^{53}\text{Cr}^{3+}$ : $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ [60]	3	1.3	$47 \pm 3$	$50 \pm 3$
$^{51}\text{V}^{4+}$ : $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$	$6.571 \pm$ 0.774	$3.42 \pm 0.18$	$43.4 \pm 2.4$ (6 K)	$41.812 \pm$ 2.594



### 5.3. Выводы к Главе 5

Из спектров стационарного ЭПР и их ориентационных зависимостей, было обнаружено, что ионы ванадия замещают ионы скандия с зарядом иона 4+.

По результатам импульсного ЭПР показано, что время фазовой релаксации для ванадия в ортосиликате скандия уменьшается медленнее с ростом температуры, чем для редкоземельных ионов неодима  $\text{Nd}^{3+}$  и иттербия  $\text{Yb}^{3+}$ , но быстрее чем для ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$ . Полученные времена фазовой релаксации равны  $T_m = 43.49$  мкс при  $T = 6$  К и  $T_m = 28.05$  мкс при  $T = 15$  К.

Время спин – решеточной релаксации получилось равным  $T_1 = 3.42$  мс при  $T = 10$  К, что превышает таковое для  $\text{Nd}^{3+}$  ( $T_1 = 0.001$  мс),  $\text{Yb}^{3+}$  ( $T_1 = 1$  мс) и  $\text{Cr}^{3+}$  ( $T_1 = 1.3$  мс). Температурная зависимость спин – решёточной релаксации была аппроксимирована тремя процессами: прямым однофононным процессом и двухфононными процессами Аминова – Орбаха и Рамана. Процесс Аминова – Орбаха определяется расстоянием между основным и возбужденным уровнями энергии, который равен  $\Delta = 98$  К.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы были исследованы кристаллы ортосиликата иттрия  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ , допированные ионами неодима  $^{143}Nd^{3+}$ , иттербия  $^{171}Yb^{3+}$ , хрома  $^{53}Cr^{3+}$  и ванадия  $^{51}V^{4+}$ . По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. В кристалле  $Y_2^{28}SiO_5$  ионы  $^{143}Nd^{3+}$  и  $^{171}Yb^{3+}$  занимают кристаллографические позиции иттрия по – разному: иттербий занимает и позицию Y1 с шестикратным кислородным окружением, и Y2 с семикратным кислородным окружением. Ионы неодима, предположительно, замещают ионы иттрия в позиции Y2 ( $YO_7$ ) поскольку при таком замещении достигается наименьшее искажение ближайшей структуры.

2. При измерении времени фазовой релаксации у ионов  $^{143}Nd^{3+}$  было обнаружено, что в больших магнитных полях (5840 Э) время фазовой релаксации превышает в ~3 раза это же время, измеренное в малых магнитных полях (2540 Э). Подобное различие, вероятно, обусловлено тем, что энергетические сверхтонкие уровни более изолированы от других уровней в больших магнитных полях, нежели в малых магнитных полях. В результате электронам требуется больше времени, чтобы срелаксировать на уровни с более низкой энергией.

3. Различие между использованием кремния с естественным содержанием изотопов и изотопа кремния  $^{28}Si$  проявляется в незначительном увеличении времени фазовой релаксации для образца с моноизотопным кремнием. Данное изменение есть следствие того, что ядра и электроны иона  $^{143}Nd^{3+}$  не взаимодействуют с ядрами кремния, так как у  $^{28}Si$  нулевой ядерный спин.

4. Различие во времени спин – решеточной релаксации для ионов  $^{171}Yb^{3+}$  в позициях Y1 и Y2 может быть объяснено различием в структуре каждой из позиций, что приводит к различию в длительности процессов релаксации.

5. Для ионов  $^{53}Cr^{3+}$  в кристаллах  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$  было обнаружено, что замещение ионов иттрия происходит в обоих кристаллографических

позициях. Также, в обоих кристаллах наблюдается превышение вероятности “запрещенных” резонансных переходов над вероятностью “разрешенных” резонансных переходов при определенных ориентациях кристаллов во внешнем магнитном поле.

6. Обнаружено, что времена спин – решеточной и фазовой релаксации изменяются незначительно при изменении концентрации примесных ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в пределах сотых долей процентов в кристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ . При этом, использование метода СРМГ для измерения времени фазовой релаксации позволило получить значение  $T_m \approx 100$  мкс при температуре 5 К, по сравнению с  $T_m \approx 40$  мкс при 5 К, полученном с использованием метода двухимпульсного электронного спинового эха.

7. По результатам исследований кристалла  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  с примесью ванадия  $^{51}\text{V}$  было обнаружено, что замещение ионов скандия  $\text{Sc}^{3+}$  происходит ионами  $\text{V}^{4+}$ . Данный вывод основан на том, что в ориентационных зависимостях спектра ЭПР наблюдается только одна группа линий СТС ионов ванадия, не имеющая анизотропии  $g$  – фактора из – за поворота образца во внешнем магнитном поле. В случае иона ванадия  $\text{V}^{3+}$ , анизотропия  $g$  – фактора проявилась бы из-за взаимодействия электронного спина иона ванадия ( $S = 1$ ) с кристаллическим полем кристалла.

На основе приведенных выводов можно прийти к заключению, что исследованные кристаллы могут быть использованы в качестве материалов для создания квантовой памяти, при условии, что будут использоваться подходящие протоколы управления памятью с учетом структуры энергетических уровней примесных ионов в кристаллах, а также соблюдены температурные режимы работы. Так, в случае работы при температурах кипения жидкого гелия ( $T = 4.2$  К), редкоземельные ионы демонстрируют более длительные времена спин-решеточной релаксации по сравнению с ионами переходных металлов, при этом время фазовой релаксации для всех четырех исследованных ионов находится приблизительно в одной области. В случае, если температура будет  $T = 10$  К и выше, то целесообразнее будет использовать материалы на основе

ортосиликатов с примесями ионов переходных металлов, причем между ионами  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  и  $^{51}\text{V}^{4+}$  предпочтение необходимо отдать первым.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю огромную признательность и благодарность своему научному руководителю, ведущему научному сотруднику лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков КФТИ, д.ф.-м.н. Ереминой Рушане Михайловне за помощь в работе, советы как по экспериментальной, так и по теоретической части работы, а также за руководство при выполнении моей диссертационной работы.

Я благодарен профессору, главному научному сотруднику лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков КФТИ, д.ф.-м.н. Тарасову Валерию Федоровичу за помощь с обработкой экспериментальных результатов и интересные обсуждения данных результатов.

Благодарю старшего научного сотрудника лаборатории спиновой физики и спиновой химии КФТИ, к.ф.-м.н. Яцыка Ивана Владимировича за помощь и советы при проведении экспериментов по стационарному ЭПР.

Выражаю благодарность старшему научному сотруднику лаборатории спиновой физики и спиновой химии КФТИ, к.ф.-м.н. Суханову Андрею Анатольевичу за проведенные эксперименты по импульсному ЭПР и помощи в интерпретации полученных результатов.

Отдельно хотел бы поблагодарить научного сотрудника лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем КФТИ Шустова Владимира Алексеевича за проведение измерений рентгеновской дифракции для исследованных монокристаллов ортосиликатов.

Также я бы хотел поблагодарить Заварцева Юрия Дмитриевича и Кутового Сергея Александровича за предоставленные образцы, выращенные ими в ИОФ им. А. М. Прохорова.

Я благодарен всему коллективу лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков за помощь и поддержку, способствовавших завершению данной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feynman R. Quantum mechanical computers / R. P. Feynman // Found. Phys. – 1986. – Vol. 16, I. 6. – p. 507 – 531.
2. Валиев К. А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления / К. А. Валиев // УФН. – 2005. – т. 175, вып. 1. – стр. 3 – 39.
3. Boyd G. D. LiNbO<sub>3</sub>: An efficient phase matchable nonlinear optical material // G.D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau et al. // Appl. Phys. Lett. – 1964. – Vol. 5, I. 11. – p. 234 – 235.
4. Schweizer T. Spectroscopic properties and diode pumped 1.6  $\mu\text{m}$  laser performance in Yb – codoped Er: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Er: Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> / T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann, G. Huber // Optics Comm. – 1995. – Vol. 118., I. 5-6. – p. 557 – 561.
5. Hedges M. P. Efficient quantum memory for light / M. P. Hedges, J. J. Longdell, L. Yongmin, M. J. Sellars // Nature. – 2010.- Vol. 465. – p. 1052 – 1056.
6. Akhmedzhanov R. A. Atomic frequency comb memory in an isotopically pure <sup>143</sup>Nd<sup>3+</sup>: Y<sup>7</sup>LiF<sub>4</sub> crystal / R. A. Akhmedzhanov, L. A. Gushchin, A. A. Kalachev et al. // Laser Phys. Lett. – 2016. – Vol. 13. – p. 015202 (5pp.).
7. Moulton P. Ti – doped sapphire: tunable solid – state laser / P. Moulton // Optics News. – 1982. – Vol. 8, I. 6. – p. 9.
8. Brauch U. KZnF<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> - a tunable solid state NIR – laser / U. Brauch, U. Dürr // Optics Comm. – 1984. – Vol. 49, I. 1. – p. 61 – 64/
9. Gaines R.V., Skinner H. C., Foord E. E. Dana's New Mineralogy. – John Wiley & Sons. – 1997.

10. Sun Z. Thermal properties of single-phase  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / Z. Sun, M. Li, Y. Zhou // J. European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29. – p. 551 – 557.
11. Broxtermann M. Cathodoluminescence and photoluminescence of  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  / M. Broxtermann, D. den Engelsen, G. R. Fern et al. // ECS Journal of Solid-State Science and Technology. – 2017. – Vol. 6, I. 4. – p. 47 – 52.
12. You J.Q. Superconducting circuits and quantum information / J.Q. You, F. Nori // Phys. Today. – 2005. – Vol.58. – p. 42–47.
13. Clarke J. Superconducting quantum bits / J. Clarke, F.K. Wilhelm // Nature. – 2008. – Vol.453. – p. 1031–1042.
14. Neeley M. Emulation of a Quantum Spin with a superconducting Phase Qudit / M. Neeley, M. Ansmann, R. C. Bialczak et al. // Science. – 2009. – Vol. 325. – p. 722 – 725.
15. Houck A.A. On-chip quantum simulation with superconducting circuits / A.A. Houck, H.E. Türeci, J. Koch // Nature Physics. – 2012. – Vol. 8. – p. 292 – 299.
16. Fedorov K. G. Fluxon readout of a superconducting qubit / K. G. Fedorov, A. V. Shcherbakova, M. J. Wolf et al. // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 112. – p. 160502.
17. Shcherbakova A.V. Fabrication and measurements of hybrid Nb/Al Josephson junctions and flux qubits with  $\pi$ -shifters / A.V. Shcherbakova, K.G. Fedorov, K.V. Shulga et al. // Supercond. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 28. – p. 025009.
18. Fernandez-Gonzalvo X. Coherent frequency up-conversion of microwaves to the optical telecommunications band in an Er: YSO crystal / X. Fernandez-Gonzalvo, Y. H. Chen, C. Yin et al. // Phys. Rev. A. – 2015. – Vol. 92. – p. 062313.

19. Akhmedzhanov R. Electromagnetically induced transparency in an isotopically purified  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{YLiF}_4$  crystal / R. Akhmedzhanov, L. Gushchin, N. Nizov et al. // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 97. – p. 245123.
20. Longdell J. J. Demonstration of Conditional Quantum Phase Shift Between Ions in a Solid / J.J. Longdell, M.J. Sellars, N.B. Manson // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – p. 130503.
21. Longdell J. J. Experimental demonstration of quantum-state tomography and qubit-qubit interactions for rare-earth-metal-ion-based solid-state qubits / J.J. Longdell, M.J. Sellars // *Phys. Rev. A.* – 2004. – Vol. 69. – p. 032307.
22. Afzelius M. Demonstration of Atomic Frequency Comb Memory for Light with Spin-Wave Storage / M. Afzelius, I. Usmani, A. Amari et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104. – p. 040503.
23. Probst S. Anisotropic Rare-Earth Spin Ensemble Strongly Coupled to a Superconducting Resonator / S. Probst, H. Rotzinger, S. Wünsch et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 110. – p. 157001.
24. Briegel H.-J. Quantum repeaters: the role of imperfect local operations in quantum communication / H.-J. Briegel, W. Dür, J.I. Cirac et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81. – p. 5932–5935.
25. Ortu A. Storage of photonic time-bin qubits for up to 20 ms in a rare-earth doped crystal / A. Ortu, A. Holzäpfel, J. Etesse et al. // *NPJ Quant Inf.* – 2022. – Vol. 8, I. 29. – p. 1 – 7
26. Longdell J. J. Analytic treatment of controlled reversible inhomogeneous broadening quantum memories for light using two-level atoms / J.J. Longdell, G. Hétet, P.K. Lam et al. // *Phys. Rev. A.* – 2008. – Vol. 78. – p. 032337.



27. Gillard G. Harnessing many-body spin environment for long coherence storage and high-fidelity single-shot qubit readout / G. Gillard, E. Clarke, E.A. Chekhovich // *Nat. Commun.* – 2022. – Vol. 13. – p. 4048.
28. Akhmedzhanov R.A. Cavity-assisted atomic frequency comb memory in an isotopically pure  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{YLiF}_4$  crystal / R.A. Akhmedzhanov, L.A. Gushchin, A.A. Kalachev et al. // *Laser Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 13. – p. 115203.
29. Sukhanov A.A. Crystal environment of impurity  $\text{Nd}^{3+}$  ion in yttrium and scandium orthosilicate crystals / A.A. Sukhanov, R.F. Likеров, R.M. Eremina et al. // *J. Magn. Reson.* – 2018. – Vol. 295. – p. 12–16.
30. Likеров R.F. Spin-relaxation of the  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  ion in the  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  crystal / R. F. Likеров, V. F. Tarasov, A. A. Sukhanov et al. // *Magn. Reson. Solids.* – 2020. – Vol. 22. – p. 20201
31. Sukhanov A. A. ESR Study of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{143}$  Isotopically Pure Impurity Crystals for Quantum Memory / A.A. Sukhanov, V.F. Tarasov, R.M. Eremina et al. // *Appl Magn Reson.* – 2017. – Vol. 48. – p. 589–596.
32. Probst S. Microwave multimode memory with an erbium spin ensemble / S. Probst, H. Rotzinger, A. V. Ustinov et al. // *Phys. Rev. B.* – 2015. – Vol. 92. p. 014421.
33. Sukhanov A. A. EPR Spectroscopy of impurity Thulium ions in yttrium orthosilicate single crystals / A. A. Sukhanov, V. F. Tarasov, Y. D. Zavartsev et al. // *JETP Letters.* – 2018. – Vol. 108. – p. 210 – 214.
34. Equall R. W. Homogeneous broadening and hyperfine structure of optical transitions in  $\text{Pr}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / R. W. Equall, R. L. Cone, R. M. Macfarlane // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52, I. 6. – p. 3963 – 3969.

35. Könz F. Temperature and concentration dependence of optical dephasing, spectral – hole lifetime, and anisotropic absorption in  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / F. Könz, Y. Sun, C. W. Thiel et al. // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – p. 085109.
36. Hee-Jin. L. Coherent spin dynamics of ytterbium ions in yttrium orthosilicate / L. Hee-Jin, S. Welinski, A. Ferrier // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 97. – p. 064409.
37. Kurkin I. N. EPR and spin-lattice relaxation of rare-earth activated centers in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  single crystals / I.N. Kurkin, K.P. Chernov // *Physica B+C.* – 1980. – Vol. 101. – p. 233–238.
38. Wolfowicz G. Coherent storage of microwave excitations in rare-earth nuclear spins / G. Wolfowicz, H. Maier-Flaig, R. Marino et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – Vol. 114. – p. 170503.
39. Gaume R. Optical and laser properties of Yb:  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  single crystals and discussion of the figure of merit relevant to compare ytterbium-doped laser materials / R. Gaume, P. H. Haumesser, B. Viana et al. // *Opt. Mat.* – 2002. – Vol. 19. – p. 81 – 88.
40. Cruzeiro E. Z. Efficient optical pumping using hyperfine levels in  $^{145}\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  and its application to optical storage / E. Z. Cruzeiro, A. Tiranov, J. Lavoie et al. // *New J. Phys.* – 2018. – Vol. 20. – p. 053013.
41. Haumesser P.H. Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials / P H Haumesser, R Gaume, B Viana // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – Vol.13. – p. 5427-5447.
42. Gaume R. Spectroscopic properties of Yb-doped scandium-based compounds Yb:  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$ , Yb:  $\text{SrSc}_2\text{O}_4$  and Yb:  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  / R. Gaume, B. Viana J. Derouet et al. // *Optical Materials.* – 2003. – Vol. 22. – p. 107–115.

43. Cai W. Graphene saturable absorber for diode pumped Yb: Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> mode-locked laser / W. Cai, S. Jiang, S. Xu et al. // *Optics & Laser Technology*. – 2015. – Vol. 65. – p. 1-4.
44. Kanchan U. Comparative study of structural and optical behavior of Er<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> phosphor prepared by different methods / U. Kanchan, T. Sabu, T. R. Kumar et al. // *Materials Science and Engineering B*. – 2022. – Vol. 275. – p. 115511.
45. Welinski S. Effects of disorder on optical and electron spin linewidths in Er<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> / S. Welinski, C.W. Thiel, J. Dajczgewand et al. // *Optical Materials*. – 2017. – Vol. 63. – p. 69 – 75.
46. Kück S. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers / S. Kück // *Appl. Phys. B*. – 2001. – Vol. 72. – p. 515 – 562.
47. Moncorgé R. Laser materials based on transition metal ions / R. Moncorgé // *Opt. Mat.* – 2017. – Vol. 63. – p. 105 – 117.
48. Maiman T. Stimulated optical radiation in ruby / T. Maiman // *Nature*. – 1960. – Vol. 187, I. 4736. – p. 493 – 494.
49. Deka C. Laser performance of Cr<sup>4+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> / C. Deka, B. H. T. Chai, Y. Shimony et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 61, I. 18. – p. 2141 – 2143.
50. Koetke J. Quasi-continuous wave laser operation of Cr<sup>4+</sup>-doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> at room temperature / J. Koetke, S. Kück, K. Petermann et al. // *Optics Commun.* – 1993. – Vol. 101. – p. 195 – 198.
51. Tarasov V. F. EPR spectroscopy of <sup>53</sup>Cr monoisotopic impurity ions in a single crystal of yttrium orthosilicate Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> / V. F. Tarasov, I. V. Yatsyk, R. F. Likеров et al. // *Opt. Mat.* – 2020. – Vol. 105. – p. 109913.

52. Vazhenin V. A. Paramagnetic Chromium Centers in  $Y_2SiO_5$  and  $Sc_2SiO_5$  crystals / V. A. Vazhenin, A. P. Potapov, G. S. Shakurov et al. // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol. 60, I. 10. – p. 2039 – 2045.
53. Sewani V. K. Spin thermometry and spin relaxation of optically detected  $Cr^{3+}$  ions in ruby  $Al_2O_3$  / V. K. Sewani, R. J. Stöhr, R. Kolesov et al. // *Phys. Rev. B*. – 2020. – Vol. 102. – p. 104114.
54. Thorp J.S. Field-dependent spin-lattice relaxation of  $Cr^{3+}$  in  $Al_2O_3$  / J.S. Thorp, G. L. Sturgess, G. Brown // *J. Mat. Sci.* – 1972. – Vol. 7. – p. 215 – 219.
55. Azamat D. V. Pulse-electron paramagnetic resonance of  $Cr^{3+}$  centers in  $SrTiO_3$  / D. V. Azamat, A. Dejneka, J. Lančok // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – p. 174106.
56. Vazhenin V. A.  $^{53}Cr^{3+}$  ions in yttrium orthosilicate crystals / V. A. Vazhenin, A. P. Potapov, K. A. Subbotin et al. // *Opt. Mat.* – 2021. – Vol. 117. – p. 111107.
57. Kuleshov N. V. Luminescence study of  $Cr^{4+}$ -doped silicates / N. V. Kuleshov, V. P. Mikhailov, V. G. Scherbitsky et al. // *Opt. Mat.* – 1995. – Vol. 4. – p. 507 – 513.
58. Avanesov A. G. Monocrystalline silicates – new class of materials for tunable lasers / A. G. Avanesov, V. G. Dvorikova, V. V. Zhorin et al. // *Izv. Ross. Akad. Nauk (Russ.) Ser. Phys.* – 1995. – Vol. 59. – p. 10 – 16.
59. Rakhimov R. R. Spin dynamics of the triplet  $Cr^{4+}$  in the vicinity of energy level anti-crossing / R. R. Rakhimov, H. D. Horton, D. E. Jones et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 319. – p. 639 – 644.
60. Sukhanov A. A. Temperature dependencies of the spin relaxation times for the isotopically pure chromium impurity  $^{53}Cr^{3+}$  in the yttrium orthosilicate single crystal  $Y_2^{28}SiO_5$  / A. A. Sukhanov, V. F. Tarasov, R. F. Likеров et al. // *App. Magn. Reson.* – 2021. – Vol. 52. – p. 1175 – 1185.

61. Garces N. Y. Electron paramagnetic resonance and optical absorption study of  $V^{4+}$  centers in  $YVO_4$  crystals / N. Y. Garces, K. T. Stevens, G. K. Foundos et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 16. – p. 7095 – 7106.
62. Kuo-tung L. Electron paramagnetic resonance study of  $V^{4+}$  - doped  $KTiOPO_4$  single crystals / L. Kuo-tung, Y. Jiang-tsu, L. Ssu-hao et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – Vol. 55, I. 11. – p. 1221 – 1226.
63. Michel C. Structure de  $Y_2SiO_5$  / C. Michel, G. Buisson, E. F. Bertaut // *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences serie B.* – 1967. – Vol. 264. – p. 397 – 399.
64. Maksimov B. A. Crystal structure of Y-oxysilicate  $Y_2[SiO_4]O$  / B. A. Maksimov, Yu. A. Kharitonov, V. V. Ilyukhin et al. // *Dokl. Akad. Nauk.* – 1968. – Vol. 183, I.5. – p. 1072 – 1075. [in Russian]
65. Maksimov B. A. Crystal structure of yttrium oxyorthosilicate  $Y_2O_3 \cdot SiO_2 = Y_2SiO_5$ . Switching nature of yttrium / B. A. Maksimov, V. V. Ilyukhin, Yu. A. Kharitonov et al. // *Kristallografiya.* – 1970. – Vol. 15, I. 5. – p. 926 – 933. [in Russian].
66. Becerro A. I. Revision of the crystallographic data of polymorphic  $Y_2Si_2O_7$  and  $Y_2SiO_5$  compounds / A. I. Becerro, A. Escudero // *Phase Transitions.* – 2004. – Vol. 77, I. 12. – p. 1093 – 1102.
67. Jain A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S. Ping Ong, G. Hautier et al. // *APL Mater.* – 2013. – Vol. 1. – p. 011002.
68. Зарипов М. М. Основы теории спектров электронного парамагнитного резонанса в кристаллах – Казань, 2009. – 208 с.

69. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst. A.* – 1976. – Vol. 32. – p. 751 – 767.
70. Shannon R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon // *Acta Cryst. B.* – 1969. – Vol. 25. – 925 – 946.
71. Kandrashkin Yu. E. The local environment near a neodymium ion doped in  $Y_2SiO_5$  / Yu. E. Kandrashkin, A. A. Sukhanov, V. F. Tarasov // *Appl. Magn. Reson.* – 2018. – Vol. 50. – p. 469 – 477.
72. Eremina R. M. Investigations of  $Y_2SiO_5:Nd^{143}$  by ESR method / R. M. Eremina, T. P. Gavrilova, I. V. Yatsyk et al. // *JMMM.* – 2017. – Vol. 440. – p. 13 – 14.
73. A. Schweiger, G. Jeschke. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance – Oxford University Press: Oxford, UK, 2001. – 580 p.
74. A. Abragam, B. Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. – Oxford University Press, Oxford, UK, 1970. – 700 p.
75. Beach R. Optical absorption and stimulated emission of neodymium in yttrium orthosilicate / R. Beach, M.D. Shinn, L. Davis et al. // *IEEEJ. Quantum Electron.* – 1990. – Vol. 26. – p. 1405.
76. Thiel C. W. Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing / C.W. Thiel, T. Böttger, R.L. Cone // *J. Lumin.* – 2011. – Vol. 131. – p. 353 – 361.
77. Thiel C. W. Rare-earth-doped  $LiNbO_3$  and  $KTiOPO_4$  for waveguide quantum memories / C.W. Thiel, Y. Sun, R.M. Macfarlane et al. // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* – 2012. – Vol. 45. – p. 124013.
78. K.M. Salikhov, A.G. Semenov, Y.D. Tsvetkov. Electron Spin Echoes and Their Applications. – Nauka: Novosibirsk. – 1979. – 342 p.

79. A.D. Milov, K.M. Salikhov, Y.D. Tsvetkov // *Fiz. Tverd. Tela.* – 1973. – Vol. 15. – p. 1187.
80. Zaripov R. Tuning the spin coherence time of Cu (II) – (bis)oxamato and Cu (II) – (bis)oxamidato complexes by advanced ESR pulse protocols / R. Zaripov, E. Vavilova, I. Khairuzhdinov et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 8. – p. 943 – 955.
81. Zaripov R. Boosting the electron spin coherence in binuclear Mn complexes by multiple microwave pulses / R. Zaripov, E. Vavilova, V. Miluykov et al. // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 88. – p. 094418.
82. Karbowski M. Crystal-field analysis for RE<sup>3+</sup> ions in laser materials: III. Energy levels for Nd<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> ions in LaAlO<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub>, and LaGaO<sub>3</sub> single crystals – combined approach to low symmetry crystal field parameters / M. Karbowski, P. Gnutek, C. Rudowicz // *Chemical Physics.* – 2012. – Vol. 400. – p. 29–38.
83. J. Mulak, Z. Gajek. The effective crystal field potential. - ELSEVIER Amsterdam. – 2000. – 303 p.
84. Rudowicz C On standardization and algebraic symmetry of the ligand field Hamiltonian for rare earth ions at monoclinic symmetry sites/ C. Rudowicz // *J. Chem. Phys.* – 1986. – Vol. 84. – p. 5045–5058.
85. Rudowicz C. The generalization of the extended Stevens operators to higher ranks and spins, and a systematic review of the tables of the tensor operators and their matrix elements / C Rudowicz, C Y Chung // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 16. – p. 5825–5847.
86. Rudowicz C. Reanalysis of crystal field parameter datasets for rare-earth ions at low symmetry sites: Nd<sup>3+</sup> in NdGaO<sub>3</sub> and Pr<sup>3+</sup> in PrGaO<sub>3</sub> / C. Rudowicz, J. Qin // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2005. – Vol. 389. – p. 256–264.

87. Rudowicz C. Reanalysis of crystal-field parameters for  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$  and  $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$  based on standardization, multiple correlated fitting technique, and dataset closeness / C. Rudowicz, P. Gnutek, M. Karbowskiak // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – p. 125116.
88. Karbowskiak M. Energy levels and crystal-field parameters for  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in rare earth (RE) tellurium oxides  $\text{RE}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  revisited - Ascent/descent in symmetry method applied for triclinic site symmetry / M. Karbowskiak, C. Rudowicz, P. Gnutek // *Opt. Mat.* – 2011. – Vol. 33. – p. 1147–1161.
89. Karbowskiak M. Crystal-field analysis for  $\text{RE}^{3+}$  ions in laser materials: I. Absorption spectra and energy levels calculations for  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  ions in  $\text{ABCO}_4$  crystals / M. Karbowskiak, C. Rudowicz // *Chemical Physics.* – 2011. – Vol. 383. – p. 68–82.
90. Karbowskiak M. Crystal-field analysis for  $\text{RE}^{3+}$  ions in laser materials: II. Absorption spectra and energy levels calculations for  $\text{Nd}^{3+}$  ions doped into  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  and  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$  crystals and  $\text{Tm}^{3+}$  ions in  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  / M. Karbowskiak, P. Gnutek, C. Rudowicz et al. // *Chemical Physics.* – 2011. – Vol. 387. – p. 69–78.
91. Eremina R. M. EPR Study of  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Nd}^{143}$  Isotopically Pure Impurity Crystals / R.M. Eremina, V. F. Tarasov, K.B. Konov et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2018. – Vol. 49. – p. 53–60.
92. Zheng L. Estimation of low-temperature spectra behavior in Nd-doped  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  single crystal / L. Zheng, J. Xu, L. Su et al. // *Optics Letters.* -2009. – Vol. 34. – p. 3480–3483.
93. Sun Y. Magnetic g tensors for the  $^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{I}_{13/2}$  states of  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ / Y. Sun, T. Böttger, C. W. Thiel et al. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – p. 085124.



94. Sugar J. Spectrum and energy levels of triply ionized ytterbium / J. Sugar, V. Kaufman, N. Spector // J. Res. of NBS. – 1978. – Vol. 83. – p. 233 – 245.
95. Welinski S. High-resolution optical spectroscopy and magnetic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / S. Welinski, A. Ferrier, M. Afzelius et al. // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 94. – p. 155116.
96. Tiranov A. Spectroscopic study of hyperfine properties in  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / A. Tiranov, A. Ortu, S. Welinski et al. // Phys. Rev. B. – 2018. – Vol. 98. – p. 195110.
97. Aminov L. K. On the theory of spin-lattice relaxation in paramagnetic ionic crystals / L. K. Aminov // J. Exptl. Theoret Phys. (USSR). – 1962. – Vol. 42. – p. 783 – 787.
98. Mims W. B. Spectral diffusion in electron resonance lines / W. B. Mims, K. Nassau, J. D. McGee // Phys Rev. – 1961. – Vol. 123, I. 6. – p. 2059 – 2070.
99. Stoll S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // J. Mag. Reson. – 2006. – Vol. 178. – p. 42 – 55.
100. Fraval E. Method of extending hyperfine coherence times in  $\text{Pr}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / E. Fraval, M.J. Sellars, J.J. Longdell // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92. – p. 077601.
101. Longdell J. J. Characterization of the hyperfine interaction in europium-doped yttrium orthosilicate and europium chloride hexahydrate / J.J. Longdell, A.L. Alexander, M.J. Sellars // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – p. 195101.
102. Lovrić M. Hyperfine characterization and spin coherence lifetime extension in  $\text{Pr}^{3+}$ :  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  / M. Lovrić, P. Glasenapp, D. Suter // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – p. 104417.

103. Meiboom S. Modified spin – echo method for measuring nuclear relaxation times / S. Meiboom, D. Gill // *Rev. Sci. Instrum.* – 1958. – Vol. 29. – p. 688 – 691.
104. Carr H. Y. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments / H. Y. Carr, E. M. Purcell // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 94, I. 3. – p. 630 – 638.
105. Alba M. D. Synthesis, Rietveld analysis and solid state nuclear magnetic resonance of  $X_2 - Sc_2SiO_5$  / M. D. Alba, P. Chain, T. Gonzalez – Carrascosa // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92, I. 2. – p. 487 – 490.
106. Tarasov V. F. Submillimeter EPR spectrometer / V. F. Tarasov, G. S. Shakurov // *Appl. Magn. Reson.* – 1991. – Vol. 2. – p. 571 – 576.
107. Gracheva I. N. EPR Study of the vanadium ions in  $Mg_2SiO_4$  crystal / I. N. Gracheva, A. A. Rodionov, N. I. Silkin et al. // *Appl. Magn. Reson.* – 2013. – Vol. 44. – p. 561 – 570.