

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»



*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

1.3.12. Физика магнитных явлений

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в Казанском физико-техническом институте им. Е. К. Завойского – обособленном структурном подразделении ФГБУН «Федеральный Исследовательский Центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

**Научный  
руководитель:**

**Еремина Рушана Михайловна,**  
доктор физико – математических наук, доцент

**Официальные  
оппоненты:**

**Герашенко Александр Павлович,** доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург)

**Глазков Василий Николаевич,** доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук (г. Москва)

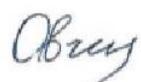
**Романов Николай Георгиевич,** кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «26» марта 2024 г. в 13:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.04.16 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, д. 51, зал диссертационных советов, комн. 248

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5670>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
Доктор физико-математических наук, доцент

 Овчинников А. С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Одним из направлений развития квантовых технологий являются исследования по созданию квантового компьютера. Важной частью проблемы *квантового* компьютера является разработка *квантовой* памяти. Устройства квантовой памяти работают на принципе переноса когерентности с уровня энергий оптических фотонов на уровень энергий, образованных электронно-ядерными спин-спиновыми взаимодействиями. Время жизни когерентности электронно-ядерных спиновых состояний определяется спин-спиновыми и спин-решеточными взаимодействиями, поэтому наличие ионов с ненулевыми ядерными спинами в кристалле, помимо тех, которыми обладает примесный ион редкоземельного или переходного металла, приводит к изменению скорости релаксации. Кроме этого, на длительность хранения когерентности оказывает влияние конфигурация электронно-ядерных спиновых уровней энергии в магнитном поле. Особый интерес вызывает ситуация, когда производная по магнитному полю уровней энергии электронно-ядерных спиновых состояний становится равной нулю. В этом случае спиновая система не изменяется под действием флуктуирующих внутренних магнитных полей, образованных соседними электронными и ядерными спинами, что в итоге может приводить к значительному увеличению времени жизни когерентности спиновых состояний.

Вышеперечисленные особенности квантовой памяти накладывают условия на используемые материалы, к которым можно отнести диэлектрические кристаллы, легированные ионами переходных металлов, активно применяющиеся в лазерах. Для того, чтобы подобные кристаллы можно было использовать для создания квантовой памяти с длительными временами хранения информации и высокой эффективностью записи желательно, чтобы время жизни квантовых состояний ядер и электронов было достаточно большим для успешного считывания информации, записанной ранее. Этого можно добиться путем изоляции примесных ионов друг от друга в кристалле, понижая концентрацию примеси. Также, увеличить время жизни состояний можно, используя кристаллы, в состав которых входят изотопы с нулевыми ядерными спинами, что уменьшает вклад спиновой диффузии в релаксационные процессы.

К материалам, пригодным для создания квантовой памяти можно отнести, 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 [1-4]. Помимо примесных ионов редкоземельных металлов, можно использовать ионы группы железа, например ионы  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Ti}^{3+}$ .

В данной работе изучаются кристаллы изотопически чистого ортосиликата 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  $^{51}\text{V}^{4+}$ . Эти кристаллы успешно используются в качестве лазерных сред, а также обладают длительными временами спин-решеточной релаксации при гелиевых температурах [7], а ионы кремния  $^{28}\text{Si}$  имеет нулевой ядерный спин. В этих кристаллах ионы иттрия или скандия занимают две кристаллографические позиции Y1/Sc1 и Y2/Sc2, для которых ионы кислорода формируют ближайшее окружение в виде искаженных октаэдров с шестикратным и семикратным окружением, соответственно [5, 6]. Для каждой из кристаллографических позиций благодаря наличию зеркально-симметричной относительно плоскости скольжения ортогональной кристаллографической оси  $b$ , существует два магнитно неэквивалентных центра.

Выбор конкретных изотопов примесных ионов обусловлен наличием у них ненулевого ядерного спина, что приводит к сверхтонкому взаимодействию между ядерными и электронными спинами примесных ионов и позволяет увеличить потенциальное время хранения квантовой информации.

Для измерения времени жизни когерентности состояний используется метод импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для парамагнитных центров в диэлектрических кристаллах. В то же время методом стационарного ЭПР можно определить константы электронно-ядерных взаимодействий, исследуя поведение линий сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР в зависимости от температуры и/или ориентации кристаллов во внешнем магнитном поле.

Вышеперечисленные особенности обуславливают актуальность исследования ортосиликатов  $Y_2^{28}SiO_5$  и  $Sc_2^{28}SiO_5$ , легированными примесными ионами  $^{143}Nd^{3+}$ ,  $^{171}Yb^{3+}$ ,  $^{53}Cr^{3+}$ ,  $^{51}V^{4+}$  методами ЭПР.

### Степень разработанности темы

Исследования особенностей кристаллографической структуры монокристаллов  $Y_2SiO_5$  были проведены впервые Максимовым Б.А. и др. и представлены в [5,6].

Одной из первых статей, посвященных исследованиям методами ЭПР релаксационных и магнитных свойств парамагнитных центров, образованных ионами 4f-группы, в монокристаллах ортосиликатов  $Y_2SiO_5$  является работа [7]. Было показано, что различия во временах спин-решеточной релаксации и компонентах g-тензора, измеренных для примесных ионов  $Nd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  замещающих ионы  $Y^{3+}$  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  $Y_2SiO_5$  и  $Sc_2SiO_5$ . Были получены константы сверхтонких взаимодействий ионов эрбия  $Er^{3+}$  в кристалле  $Y_2SiO_5$  [8-10]. Также была продемонстрирована применимость системы  $Er^{3+}:Y_2SiO_5$  в качестве переходного мостика между сверхпроводящими квантовыми устройствами и оптическими квантовыми сетями [9,10].

Был исследован кристалл  $Y_2SiO_5$  с примесью ионов европия  $^{151}Eu^{3+}$  [11], результаты исследования кристалла  $Y_2SiO_5$  с примесью ионов иттербия  $^{171}Yb^{3+}$  опубликованы в [12].

Приведены результаты исследования кристаллов  $Y_2SiO_5$  и  $Sc_2SiO_5$  с примесями ионов хрома  $Cr^{3+}$  с помощью методов ЭПР в [13,14], где было показано, что при определенной ориентации кристаллов во внешнем магнитном поле вероятности “разрешенных” сверхтонких резонансных переходов становятся меньше вероятностей “запрещенных” сверхтонких резонансных переходов.

### Объекты и предмет 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 имели форму параллелепипедов с гранями, параллельными либо кристаллографическим плоскостям  $ab$ ,  $ac$ ,  $bc$ , либо диэлектрическим плоскостям  $bD_1$ ,  $D_1D_2$ ,  $bD_2$ , где  $D_1$  и  $D_2$  - ортогональные оси максимальной поляризации. Размеры исследованных монокристаллов составили  $2,5 \times 2,5 \times 3$  мм<sup>3</sup>, что обусловлено особенностями измерительной техники в температурном диапазоне от 5 до 30 К в

спектрометрах X – диапазона Bruker EMX+ и Bruker ELEXSYS E580X. **Предметом** исследования являлись магнитные и релаксационные свойства парамагнитных центров  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  и  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  и  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристаллах ортосиликатов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ : электронное зеемановское взаимодействие, сверхтонкое магнитное взаимодействие, а также температурные зависимости времени спин-решеточной и времени фазовой релаксаций электронных спинов.

### **Цель исследования**

Определить магнитные и релаксационные характеристики парамагнитных центров, образованных примесными ионами редкоземельных элементов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ , ионами переходных металлов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристаллах ортосиликатов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , с помощью методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для оценки применимости данных материалов в устройствах квантовой памяти.

Выделяются следующие **задачи** исследования:

1. Методом электронного парамагнитного резонанса провести измерения угловых и зависимостей спектров магнитного резонанса монокристаллов ортосиликатов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  с примесями ионов редкоземельных элементов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  и ионов переходных металлов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{51}\text{V}^{4+}$ .
2. Используя модель эффективного спинового гамильтониана для аппроксимации угловых зависимостей экспериментальных значений резонансных магнитных полей, получить параметры спинового гамильтониана для примесных ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристаллах ортосиликатов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .
3. Провести измерения скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций для ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристаллах ортосиликатов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  методом насыщения электронного спинового эха и стимулированного электронного спинового эха. Получить температурные зависимости времен релаксаций для исследуемых парамагнитных центров в монокристаллах YSO и SSO.
4. Из анализа параметров g-тензора и литературных данных по расположению энергетических подуровней основного мультиплета, полученные из оптических измерений, для ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  получить параметры кристаллического поля.

### **Методология и методы исследования**

Исследованные в работе монокристаллы  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  с примесями ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{51}\text{V}^{4+}$  были выращены методом Чохральского. Контроль структуры образцов и ориентации спилов производился методами рентгеновской дифракции на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Дрон – 7. Сориентированные образцы для ЭПР измерений распиливались с помощью 2-х координатной алмазной дисковой пилы по определенным плоскостям. Для измерений спектров стационарного ЭПР использовался спектрометр ЭПР X – диапазона Bruker EMX+. Измерения времён спин-решеточной и фазовой релаксации и их температурных зависимостей проводились на спектрометрах Bruker ELEXSYS E580 и E580X.

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

1. Модель эффективного спинового гамильтониана для примесных центров ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , а также параметры кристаллического поля, полученные из анализа ориентационных зависимостей положений линий ЭПР и

известной схемы электронных энергетических уровней, которые описывают экспериментальные значения g-тензора и оптическую схему энергетических уровней с хорошей точностью.

2. Параметры эффективного спинового гамильтониана парамагнитных центров ионов  $^{51}\text{V}^{4+}$ , в монокристалле  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , определенные из анализа ориентационных зависимостей спектров ЭПР в двух ортогональных плоскостях.
3. 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 10 К 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 элементами группы железа, перспективными для приложений квантовой памяти в области рабочих температур выше  $T = 10$  К.
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  $\text{Nd}^{3+}$ .

### Научная новизна

1. Впервые проведены измерения релаксационных характеристик примесных ионов изотопов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристаллах ортосиликатов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , в состав которых входит изотоп кремния  $^{28}\text{Si}$  вместо природного содержания.

2. Метод Carr – Purcell – Meiboom – Gill (CPMG) позволил достичь времени фазовой релаксации, в семь раз превышающие результаты измерений двухимпульсным методом,  $T_m = 146 \pm 10$  мкс при  $T = 5$  К для ионов  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  в монокристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ .

3. Из анализа ориентационных зависимостей спектров стационарного ЭПР было показано, что ионы ванадия  $\text{V}^{4+}$  с зарядом 4+ замещают ионы скандия  $\text{Sc}^{3+}$  в  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ .

4. Установлено, что время фазовой релаксации для электронных спинов ионов неодима, для образца с природным содержанием изотопов кремния, короче на 20 мкс, чем для образца, содержащего только один изотоп кремния  $^{28}\text{Si}$ , причем это проявляется как для низкополевой, так и для высокополевой линий сверхтонкой структуры спектра ЭПР при 4 К.

### Практическая и теоретическая значимость работы

Результаты данной работы дают представление об особенностях процессов спиновой релаксации ионов  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристаллах  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  при различных температурах (от температуры жидкого гелия до температуры жидкого азота), что позволит оценить применимость данных материалов 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 на их основе протоколы управления квантовыми устройствами.

Теоретическая значимость данной работы заключается в оценке влияния кристаллического поля в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  на структуру энергетических уровней примесных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

## **Степень достоверности полученных результатов**

Все экспериментальные данные были получены с помощью апробированных методов, описанных в научной 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.

## **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).

## **Публикации**

Всего соискателем опубликовано 17 печатных работ, из них 8 статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, что соответствует статьям, опубликованным в журналах, входящих в перечень ВАК. Перечень основных публикаций приведён в конце автореферата.

## **Личный вклад автора:**

Ликеровым Р.Ф. были подготовлены образцы для проведения измерений методом электронного парамагнитного резонанса, проведены измерения спектров стационарного ЭПР и их ориентационных зависимостей при низких температурах (десятки кельвин), 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.

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 Заварцевым Ю. Д. и Кутовым С.А. в Институте общей физики им. А.М. Прохорова. Контроль структуры образцов и ориентации спилов производился Шустовым В. А. методами рентгеновской дифракции. Измерения температурных зависимостей спин-решеточной и фазовой

релаксаций проводились Коновым К. Б. и Сухановым А.А. на спектрометрах Bruker ELEXSYS E580 и E580X.

### **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: оглавление, введение, 5 глав, заключения, списка использованных обозначений и сокращений, списка литературы и публикаций автора по теме диссертаций. Общий объем диссертации составляет 122 страницы, 39 рисунков, 14 таблиц. Список литературы содержит 107 наименований на 12 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведена актуальность и новизна темы диссертационного исследования, указана цель исследования и задачи, поставленные для достижения цели исследования и практическая значимость полученных результатов. Также во введении указана информация об объектах, предметах и методах исследования. Приведены положения, выносимые на защиту, результаты апробации работы и описана структура диссертационной работы.

**В первой главе** диссертации приведен обзор литературных источников, посвященных исследованиям монокристаллов ортосиликатов  $Y_2SiO_5$  и  $Sc_2SiO_5$ , допированных различными примесными ионами, редкоземельными ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , а также ионами переходных металлов, таких как  $Cr^{3+}$  и  $V^{4+}$ . Рассмотрены литературные данные по ЭПР спектроскопии данных кристаллов, а также результаты оптических измерений.

**Во второй главе** представлено краткое описание применяемых методов и объектов исследования. В работе были изучены монокристаллы  $Y_2^{28}SiO_5$  (YSO) и  $Sc_2^{28}SiO_5$  (SSO), допированные примесями как редкоземельных ионов неодима  $^{143}Nd^{3+}$  и  $^{171}Yb^{3+}$ , так и ионов переходных металлов  $^{53}Cr^{3+}$  и  $^{51}V^{4+}$ . Кристаллы YSO и SSO относятся к кристаллам с моноклинной пространственной симметрией  $C_{2/c}$  [6], с параметрами элементарных ячеек, приведенных в таблице 1. В кристалле есть две структурно – неэквивалентные кристаллографические позиции, обозначаемые Y1 (Sc1) [ $YO_6(ScO_6)$ ] и Y2 (Sc2) [ $YO_7(ScO_7)$ ], с триклинной локальной симметрией  $C_1$ , отличающиеся наличием дополнительного иона кислорода  $O^{2-}$  в ближайшем окружении. Наличие плоскости зеркального отражения приводит к образованию двух магнитно – неэквивалентных парамагнитных центров для каждой из двух кристаллографических позиций в кристаллах YSO и SSO. При ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно кристаллографической оси  $b$  ( $H_0 \perp b$ ) либо параллельно ей ( $H_0 \parallel b$ ) линии в спектрах ЭПР от магнитно-неэквивалентных центров совпадают. Структуры кристалла и ближайшего окружения позиций Y1 и Y2 для YSO приведены на рисунках 1а и 1б, а для кристалла SSO – на рисунках 2а и 2б.

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

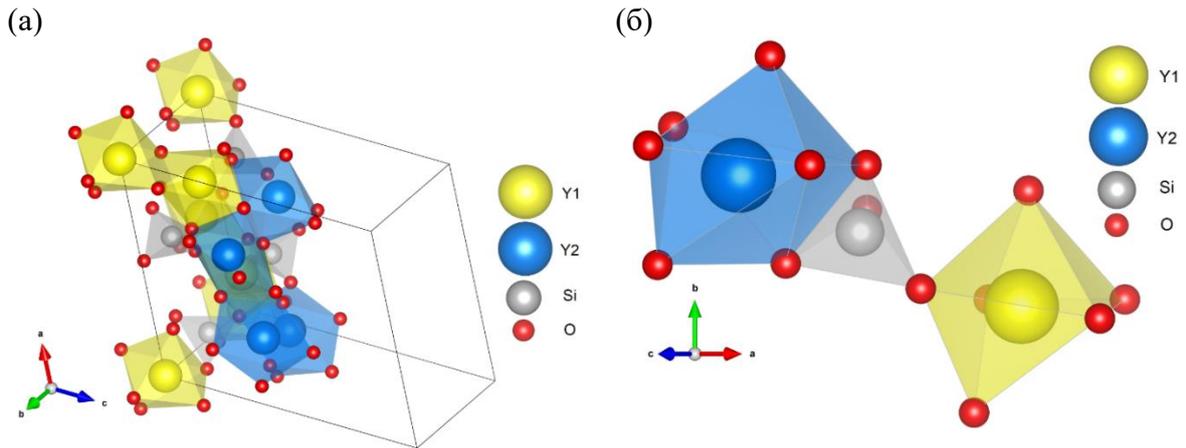


Рисунок 1. (а) Структура элементарной ячейки кристалла ортосиликата  $Y_2SiO_5$  (б) Структуры ближайшего окружения кристаллографических позиций  $Y1 [YO_6]$  и  $Y2 [YO_7]$ .

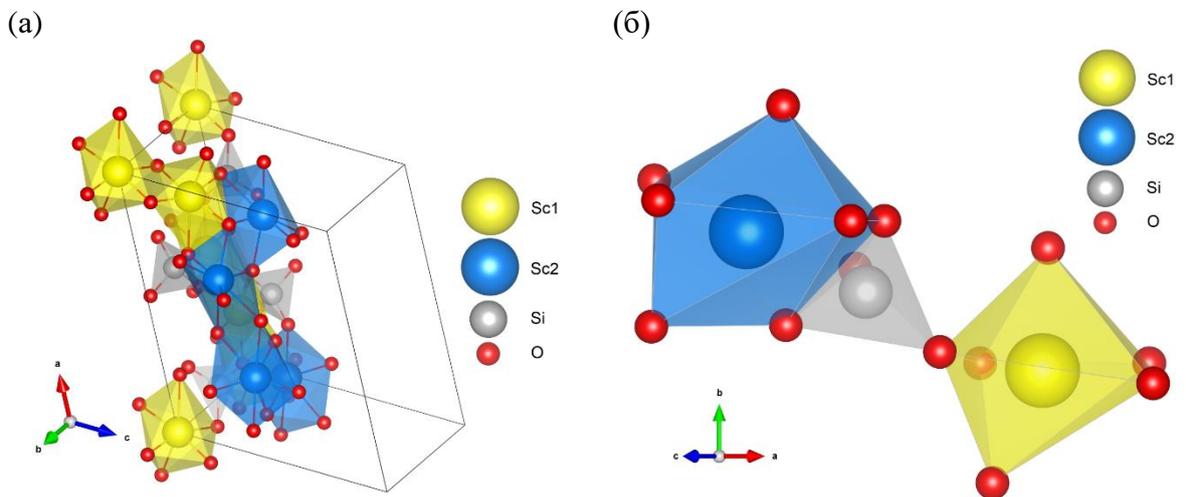


Рисунок 2. (а) Структура элементарной ячейки кристалла ортосиликата  $Sc_2SiO_5$  (б) Структура ближайшего окружения кристаллографических позиций  $Sc1 [ScO_6]$  и  $Sc2 [ScO_7]$ .

Результаты измерений удобно сравнивать с литературными данными, в ортогональной системе координат  $D_1D_2b$ , где оси  $D_1$  и  $D_2$  соответствуют направлениям максимального оптического затухания, когда кристалл рассматривается между скрещенными поляризаторами, лежащие в плоскости  $(ac)$ , а также направлением, совпадающим с кристаллографической осью  $b$ . Углы между осями  $a, c$  и  $D_1, D_2$  для кристалла SSO показаны на рисунке 3. Для кристалла YSO угол между осями  $D_2$  и  $c$  равен  $11.35^\circ$ .

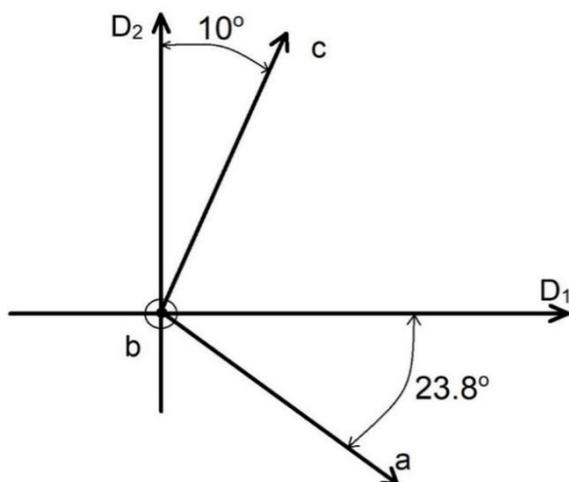


Рисунок 3. Углы между осями  $a$ ,  $c$  и  $D_1$ ,  $D_2$  для кристалла  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ .

В третьей главе рассмотрены результаты исследования кристаллов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , допированных ионами  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  и кристалла  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ , допированного ионами  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ . Отметим, что в состав кристалла  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  входят только изотопы  $^{28}\text{Si}$ , в то время как в кристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  было естественное содержание изотопов кремния. Ионы неодима имеют 7 стабильных изотопов, из них 5 четных и 2 нечетных:  $^{142}\text{Nd}$  (27,2%),  $^{143}\text{Nd}$  (12,2%),  $^{144}\text{Nd}$  (23,8%),  $^{145}\text{Nd}$  (8,3%),  $^{146}\text{Nd}$  (17,2%),  $^{148}\text{Nd}$  (5,7%),  $^{150}\text{Nd}$  (5,6%). Только нечетные изотопы,  $^{143}\text{Nd}$  и  $^{145}\text{Nd}$ , обладают ядерным спином  $I = 7/2$ , у четных изотопов ядерный спин равен нулю. Концентрация ионов неодима равна 0.001 ат.%. Наличие ядерного спина у примесного иона неодима приводит к расщеплению резонансной линии ЭПР на линии сверхтонкой структуры, число которых определяется соотношением  $n = 2I + 1$ , в случае  $^{143}\text{Nd}$   $n = 8$ . Спектр ЭПР, полученный методом детектирования электронного спинового эха, для  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  при  $T = 7\text{K}$  в X-диапазоне показан на рисунке 4.

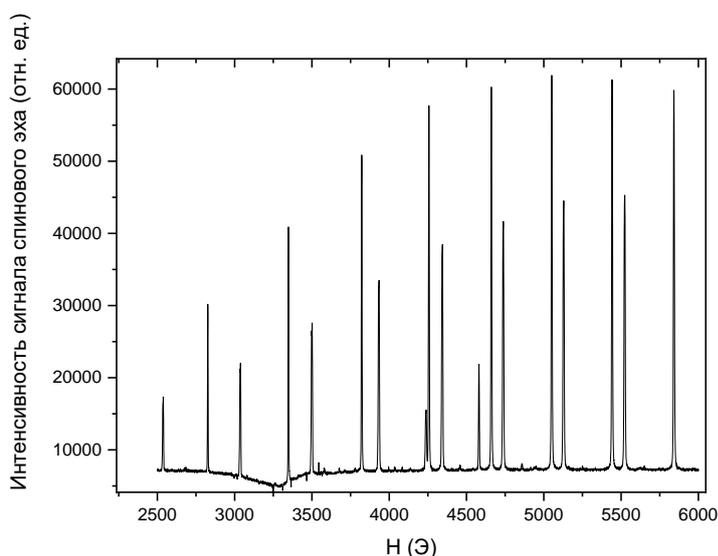


Рисунок 4. Спектр ЭПР монокристалла  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  измеренный в плоскости  $D_1D_2$ ,  $T = 7\text{K}$ .

На спектре наблюдается две группы линий сверхтонкой структуры, принадлежащих ионам неодима  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ , замещающим ионы  $\text{Y}^{3+}$  в двух магнитно – неэквивалентных положениях одной кристаллографической позиции. Ион неодима  $\text{Nd}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $4f^3$  с основным мультиплетом  $^4I_{9/2}$  и относится к крамерсовым ионам с полужелым 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  $S_{эфф} = 1/2$ . Угловые зависимости стационарных спектров ЭПР для  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , измеренные в плоскостях  $(bD_1)$  и  $(D_1D_2)$ , были описаны в работе [А1], из анализа которых были определены главные значения компонент  $g$  – тензора, которые равны:  $g_x = 0,6193$ ,  $g_y = 1,6879$ ,  $g_z = 4,1038$ . 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 результаты согласуются с величинами, полученными в работе [7].

Измерение времени спин – решеточной релаксации на двух линиях сверхтонкой структуры в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  проводилось методом стимулированного электронного спинового эха  $[\frac{\pi}{2}(12 \text{ нс}) - \tau(300 \text{ нс}) - \pi(24 \text{ нс})]$  в диапазоне от 6 до 10 К и методом насыщения электронного спинового эха в температурном диапазоне от 4 до 5 К. Температурные зависимости времени спин – решёточной релаксации  $T_1$  для линий сверхтонкой структуры для ионов неодима в  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5(\text{I})$  и  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5(\text{II})$  представлены на рисунке 5а. Для аппроксимации температурных зависимостей спин решёточной релаксации была использована комбинация процессов релаксации, характерная для крамерсовых ионов редкоземельных элементов:

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

Здесь первое слагаемое описывает однофононный процесс релаксации на частоте равной резонансной частоте конкретного ЭПР перехода. Второе слагаемое описывает процесс двухфононной релаксации Рамана через виртуальный энергетический подуровень. Третье слагаемое описывает процесс двухфононной релаксации Аминова – Орбаха через возбужденное состояние, которое отделено от основного состояния 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 2. В первом столбце приведено резонансное магнитное поле линии сверхтонкой структуры ЭПР.

Таблица 2. Параметры модели описания температурных зависимостей спин – решёточной релаксации $T_1$ для $^{143}\text{Nd}^{3+}$ : $\text{Y}_2\text{SiO}_5(\text{I})$ и $^{143}\text{Nd}^{3+}$ : $\text{Y}_2\text{SiO}_5(\text{II})$ .			
$H_{\text{рез}}, [\text{Э}]$	$C_D, [\text{с}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$C_R, [\text{с}^{-1}\text{K}^{-9}]$	$C_O, [\text{с}^{-1}]$
3090 (I)	$0,49 \pm 0,02$	$3,71 \pm 0,05 \times 10^{-6}$	$2,82 \pm 0,03 \times 10^{11}$
5890 (I)	$0,6 \pm 0,02$	$4,29 \pm 0,05 \times 10^{-6}$	$2,74 \pm 0,03 \times 10^{11}$
2540 (II)	0	$7,23 \pm 0,05 \times 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,03 \times 10^{11}$
5840 (II)	$0,123 \pm 0,02$	$10,5 \pm 0,05 \times 10^{-6}$	$3,375 \pm 0,03 \times 10^{11}$

Время фазовой релаксации  $T_m$  измерялось с помощью двухимпульсной последовательности Хана. Температурные зависимости  $T_m$  показаны на рисунке 5б.

Время фазовой релаксации для спинов ионов неодима для обоих образцов для высокополевых линий сверхтонкой структуры длиннее  $T_m$ , чем для низкополевых компонент линий сверхтонкой структуры. Помимо этого, в области низких температур вблизи  $T = 4$  К, время фазовой релаксации для электронных спинов ионов неодима, для образца с природным содержанием изотопов кремния, короче на 20 мкс, чем для образца, содержащего только один изотоп кремния  $^{28}\text{Si}$ , причем это проявляется как для низкополевой, так и для высокополевой линий сверхтонкой структуры ЭПР спектра.

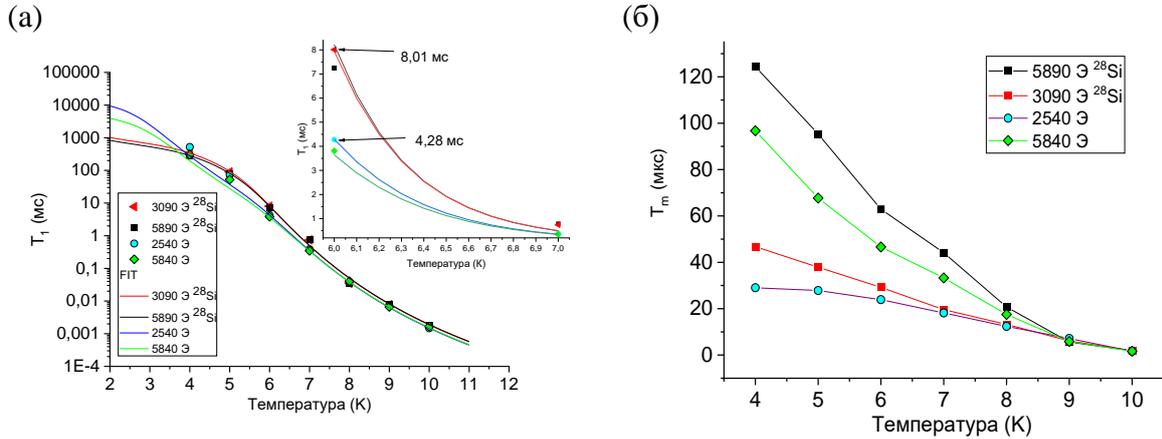


Рисунок 5. Температурные зависимости (а) времени спин – решеточной релаксации  $T_1$  и (б) времени фазовой релаксации  $T_m$ , измеренные для  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  и  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ .

Кристаллическое поле триклинной симметрии расщепляет мультиплет с  $J = 9/2$  (терм основного состояния  $\text{Nd}^{3+} \ ^4I_{9/2}$ ) на дважды вырожденные энергетические подуровни, называемые крамерсовыми [15]. Общая форма гамильтониана кристаллического поля [16] для основного энергетического мультиплета  $J$  выражается через приведенные операторы Стивенса  $O_k^q$  [17]:

$$\mathcal{H} = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q, \quad (2)$$

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 [18, 19], 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. Удовлетворительное описание экспериментальных данных можно получить, воспользовавшись гамильтонианом кристаллического поля следующего вида:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & B_2^0 O_2^0 + (B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} O_2^{-2}) + B_4^0 O_4^0 + (B_4^2 O_4^2 + B_4^{-2} O_4^{-2}) + \\ & + (B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4}) + B_6^0 O_6^0 + (B_6^2 O_6^2 + B_6^{-2} O_6^{-2}) + \\ & + (B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4}) + (B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6}) \end{aligned} \quad (3)$$

Используя главные значения компонент  $g$  – тензора, значения энергий энергетических подуровней основного мультиплета, полученные из оптических измерений, проведенных в [20, 21] и представленных в таблице 3, были вычислены параметры кристаллического поля для иона неодима, которые приведены в таблице 4.

Таблица 3. 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 <sup>*</sup>	Теория	Эксперимент <sup>**</sup>	Теория
g <sub>x</sub>	0,6193	0,569 ± 0,002	1,53	1,52 ± 0,01
g <sub>y</sub>	1,6879	1,478 ± 0,002	1,72	1,62 ± 0,01
g <sub>z</sub>	4,1038	4,048 ± 0,002	3,48	3,68 ± 0,01
ε <sub>0</sub> [см <sup>-1</sup> ]	0	0	0	0
ε <sub>1</sub> [см <sup>-1</sup> ]	88	84,9 ± 0,3	97	85,4 ± 0,3
ε <sub>2</sub> [см <sup>-1</sup> ]	229	234 ± 0,3	224	233,4 ± 0,3
ε <sub>3</sub> [см <sup>-1</sup> ]	357	354,9 ± 0,3	379	375,8 ± 0,3
ε <sub>4</sub> [см <sup>-1</sup> ]	472	480 ± 0,3	526	542,3 ± 0,3

\* значения g<sub>x</sub>, g<sub>y</sub>, g<sub>z</sub> взяты из [A2], ε<sub>n</sub> из [19]

\*\* значения g<sub>x</sub>, g<sub>y</sub>, g<sub>z</sub> взяты из [21], ε<sub>n</sub> из [20]

Параметры кристаллического поля B<sub>k</sub><sup>q</sup> были выбраны таким образом, чтобы достигалось хорошее согласование экспериментальных значений энергий для дублетов основного состояния и значений компонент g - тензора (см. таблицу 3). Начальными параметрами кристаллического поля были выбраны параметры для ионов неодима Nd<sup>3+</sup> в кристалле BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>.

Таблица 4. 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 ± 1,5	-	-473 ± 1,5	-
B <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-172,7 ± 1,5	241,2 ± 1,5	-198 ± 1,5	238,3 ± 1,5
B <sub>4</sub> <sup>0</sup>	-90,7 ± 1,5	-	-113,2 ± 1,5	-
B <sub>4</sub> <sup>2</sup>	192 ± 1,5	515,3 ± 1,5	237,6 ± 1,5	606,5 ± 1,5
B <sub>4</sub> <sup>4</sup>	685,7 ± 1,5	-844,4 ± 1,5	730,7 ± 1,5	-697,8 ± 1,5
B <sub>6</sub> <sup>0</sup>	-43,5 ± 1,5	-	-44,6 ± 1,5	-
B <sub>6</sub> <sup>2</sup>	59,7 ± 1,5	136,6 ± 1,5	73,6 ± 1,5	137,6 ± 1,5
B <sub>6</sub> <sup>4</sup>	186,3 ± 1,5	-176,2 ± 1,5	210,6 ± 1,5	-180,2 ± 1,5
B <sub>6</sub> <sup>6</sup>	585,2 ± 1,5	282,9 ± 1,5	719,6 ± 1,5	282,5 ± 1,5

С помощью метода импульсного ЭПР для <sup>171</sup>Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub><sup>28</sup>SiO<sub>5</sub> были получены температурные зависимости спин – решеточной и фазовой релаксации. На спектре экзодетектированного ЭПР (рисунок 6) видны две группы линий сверхтонкой структуры ионов <sup>171</sup>Yb<sup>3+</sup> (ядерный спин I = 1/2), находящихся в двух позициях Y1 и Y2.

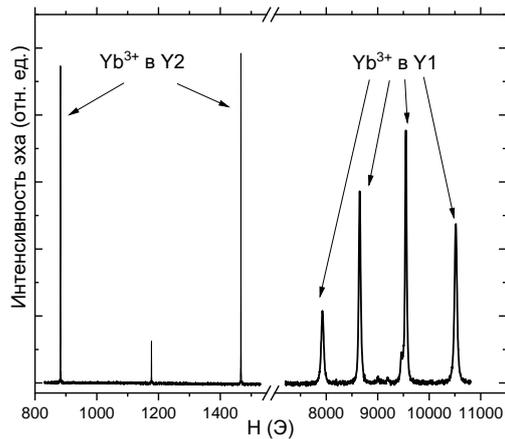


Рисунок 6. Эхо-детектированный спектр ЭПР для  $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0,001 % ат.), полученный при  $T = 7$  К на частоте  $f = 9,81$  ГГц,  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ .

Температурные зависимости  $T_1$  и  $T_m$  измерялись на линиях сверхтонкой структуры с резонансными значениями магнитных полей  $H = 880$  Э и  $H = 10500$  Э. Время спин – решёточной релаксации было измерено методом насыщения спинового эха в температурном диапазоне от 5 до 7 К с высокой частотой повторений двухимпульсной последовательности  $\frac{\pi}{2}_x - \tau - \pi_x$  (32 нс) 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. Температурные зависимости времени спин – решеточной релаксации для спинов ионов иттербия в монокристалле  $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  показаны на рисунке 7а, аппроксимация экспериментальных значений проведена по формуле (1).

Температурные зависимости времени фазовой релаксации спинов ионов иттербия в монокристалле  $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  показаны на рисунке 7б. В качестве методов импульсного ЭПР использовались методы последовательности Хана и метод Carr – Purcell – Meiboom – Gill (CPMG), который использовался для подавления процессов спектральной диффузии.

Метод CPMG позволил достичь времени фазовой релаксации, в семь раз превышающие результаты измерений двухимпульсным методом,  $T_m = 146 \pm 10$  мкс при  $T = 5$  К.

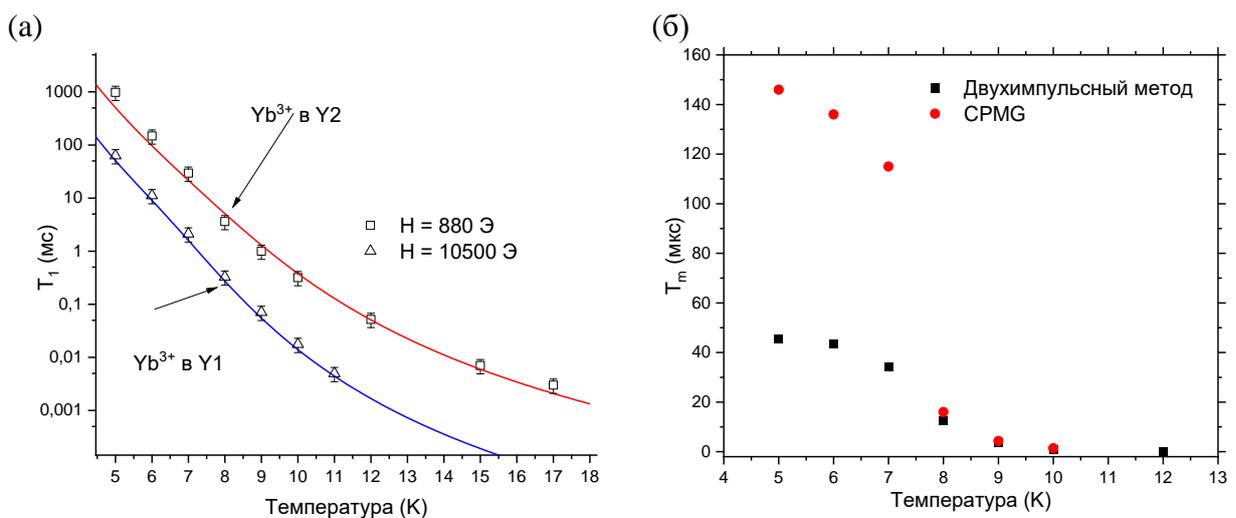


Рисунок 7. Температурные зависимости (а) времени спин – решеточной релаксации  $T_1$  и (б) времени фазовой релаксации  $T_m$ , измеренные для  $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$

Параметры  $C_D$ ,  $C_R$ ,  $C_O$ , используемые в выражении (1) для описания спин-решеточной релаксации ионов  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ , приведены в таблице 5.

Параметр	Позиция Y1	Позиция Y2	$\text{Yb}^{3+}$ в Y1[9]	$\text{Yb}^{3+}$ в Y2[9]
$C_D$ , [ $\text{c}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]	$0,004 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$	$17,4 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$
$C_R$ , [ $\text{c}^{-1}\text{K}^{-9}$ ]	$3,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$1,7 \pm 0,1 \times 10^{-6}$	$3 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$2,5 \pm 0,1 \times 10^{-5}$
$C_O$ , [ $\text{c}^{-1}$ ]	$8,2 \pm 0,1 \times 10^9$	-	$9 \pm 0,1 \times 10^{11}$	$10 \pm 0,1 \times 10^9$
$\Delta$ , [K]	$162,6 \pm 0,2$	-	$107 \pm 0,2$	$97 \pm 0,2$
$\Delta$ , [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$113 \pm 0,2$	-	$74 \pm 0,2$	$67 \pm 0,2$

В четвертой и пятой главах рассмотрены результаты ЭПР исследований монокристаллов  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , допированных ионами  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  и монокристалла  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , допированного ионами  $^{51}\text{V}^{4+}$  (0,005 ат. %). Результаты, полученные при изучении спектров ЭПР стационарными методами парамагнитных центров хрома в YSO и SSO, согласуются с полученными в [13, 14]. Температурные зависимости спин-решеточной и фазовой релаксаций для  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  показаны на рисунках 8а и 8б. Для аппроксимации температурной зависимости спин – решеточной релаксации использовалось выражение (1), где  $C_D = 64 \pm 1 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $C_O = 3 \pm 0.1 \times 10^8 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-7}$ ,  $C_R = 0.85 \pm 0.1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  и  $\Delta = 90 \pm 0.2 \text{ K}$ .

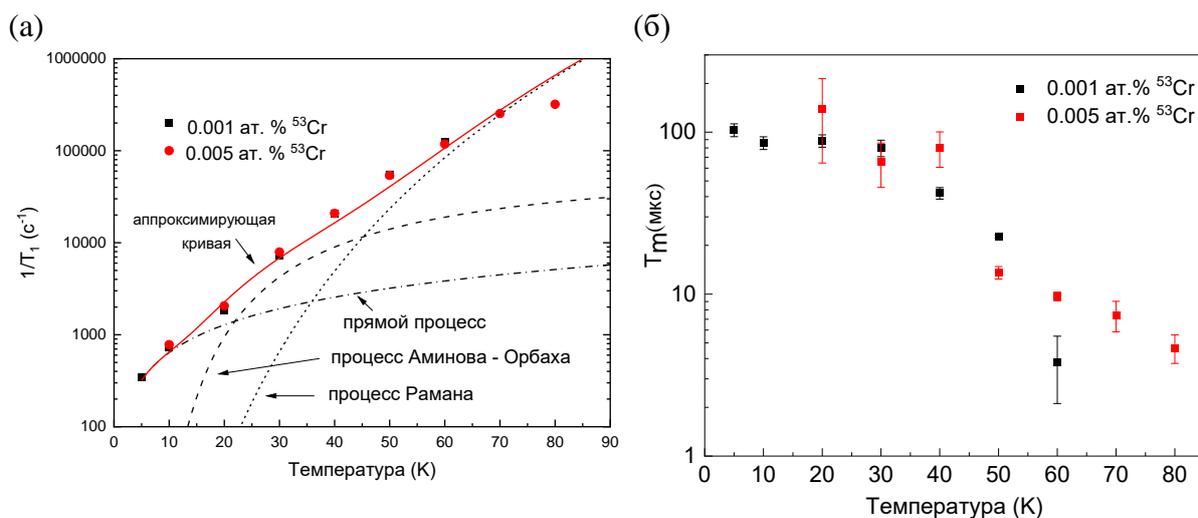


Рисунок 8. Температурные зависимости (а) времени спин – решеточной релаксации  $T_1$  и (б) времени фазовой релаксации  $T_m$ , измеренные для  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$

В спектре ЭПР  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , (рисунок 9) наблюдаются группа из 8 линий сверхтонкой структуры ионов ванадия (ядерный спин  $^{51}\text{V}$  равен  $I = 7/2$ ). Это позволяет сказать, что ионы ванадия замещают ионы скандия только в одной из двух кристаллографических позиций. Ориентационные зависимости для центров  $^{51}\text{V}^{4+}$  в  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  показаны на рисунках 10а и 10б при вращении в плоскостях а)  $D_1D_2$  б)  $bD_1$ . Тот факт, что на ориентационных зависимостях спектров ЭПР не наблюдается линий тонкой структуры, говорит о том, что спин примесного иона  $S = 1/2$ . Было сделано предположение, что ванадий замещает скандий в виде иона  $\text{V}^{4+}$  со спином  $S = 1/2$ , а электронейтральность обеспечивается замещением  $\text{V}^{4+}$  в позиции Sc2, где вероятность

получения электронов от дополнительных ионов кислорода выше, по сравнению с позицией Sc1.

Для описания угловой зависимости резонансных значений магнитного поля линий сверхтонкой структуры парамагнитных центров  $^{51}\text{V}^{4+}$  использовался спиновый гамильтониан следующего вида:

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (4)$$

Значения компонент  $\mathbf{g}$  – тензора и  $\mathbf{A}$  – тензора были определены из аппроксимации экспериментальных ориентационных зависимостей резонансных полей и приведены в таблице 6.

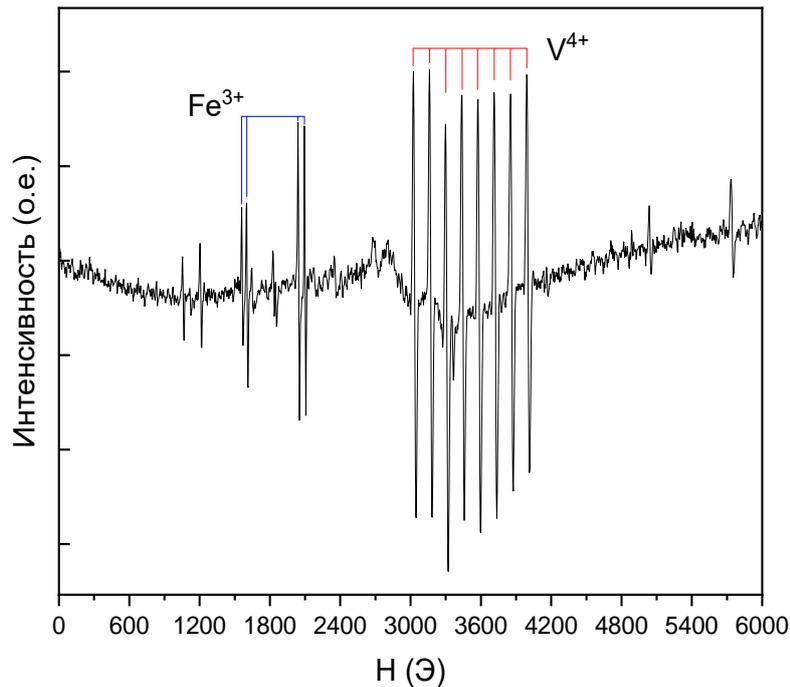


Рисунок 9. Спектр ЭПР для  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  (0,005 % ат.), полученный при  $T = 15$  К и  $f = 9,404$  ГГц,  $\mathbf{H}_0 \perp b$ .

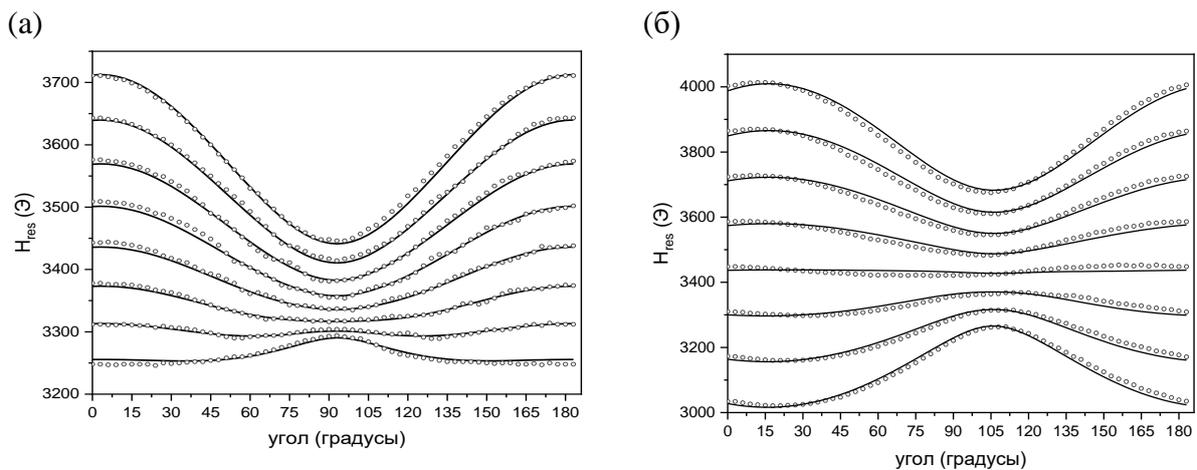
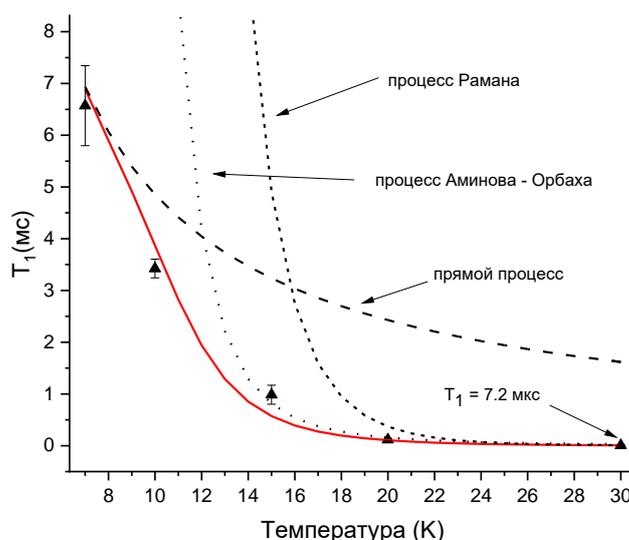


Рисунок 10. Ориентационные зависимости положений резонансных линий ЭПР для  $^{51}\text{V}^{4+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ , измеренные при  $T = 15$  К в плоскости (а)  $D_1D_2$  (б)  $bD_1$ .

Таблица 6. Параметры эффективного спинового гамильтониана парамагнитных центров $^{51}\text{V}^{4+}$ в $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$					
$g_x$	$g_y$	$g_z$	$A_x$ [МГц]	$A_y$ [МГц]	$A_z$ [МГц]
$1,902 \pm 0,005$	$1,912 \pm 0,005$	$1,979 \pm 0,005$	$378 \pm 5$	$170 \pm 5$	$59 \pm 5$

Импульсный ЭПР для  $^{51}\text{V}^{4+}$ :  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  показал, что температурные зависимости спин – решеточной и фазовой релаксации (см. рисунок 11а и 11б) ведут себя аналогично подобным зависимостям для ионов хрома  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ .

(а)



(б)

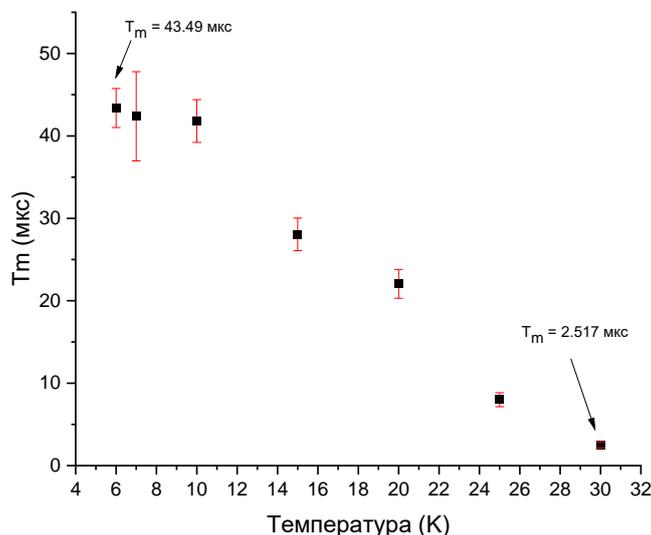


Рисунок 11. Температурные зависимости времён (а) спин – решеточной релаксации (б) фазовой релаксации для  $^{51}\text{V}^{4+}$ :  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$

Температурная зависимость скорости спин – решеточной релаксации для ионов  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристалле  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  была аппроксимирована формулой (1). Параметры, полученные в ходе аппроксимации температурной зависимости скорости спин – решеточной релаксации:  $C_D = 20,6 \pm 0,1 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $C_R = 8,5 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ,  $C_O = 5,3 \pm 0,1 \times 10^9 \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-9}$ ,  $\Delta = 98 \pm 0,2 \text{ K}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Из анализа ориентационных зависимостей спектров ЭПР установлено, что ионы неодима  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$  в позиции Y2 [ $\text{YO}_7$ ] в монокристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ .
2. Определены времена релаксации: для монокристалла  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  при температуре  $T = 4$  К, время  $T_m \approx 124 \pm 0,2$  мкс для высокополевой (5880 Э) компоненты сверхтонкой структуры  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  и  $T_m \approx 47 \pm 0,2$  мкс для низкополевой (3090 Э) компоненты сверхтонкой структуры. Для монокристалла  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  при температуре  $T = 4$  К, время  $T_m \approx 97 \pm 0,2$  мкс и  $29 \pm 0,2$  мкс для высокополевой (5840 Э) и низкополевой (2540 Э) линий сверхтонкой структуры.
3. Время спин-решеточной релаксации для  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  в изотопически чистом кристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  равно  $T_1 \approx 90 \pm 2$  мс (3090 Э) при  $T = 5$  К, что длиннее, чем  $T_1 \approx 72 \pm 2$  мс (2540 Э) при  $T = 5$  К для  $^{143}\text{Nd}^{3+} \text{ Y}_2\text{SiO}_5$  с природным содержанием кремния.
4. Из анализа спектров ЭПР монокристалла  $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  следует, что ионы  $\text{Yb}^{3+}$  замещают позиции Y1 [ $\text{YO}_6$ ] и Y2 [ $\text{YO}_7$ ].
5. 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. Предположительно, 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.
6. Использование метода CPMG позволило достичь времени фазовой релаксации  $T_m \approx 147$  мкс  $\pm 10$  мкс при температуре 5 К, что в 3.6 раза превышает значение времени, полученное при этой же температуре методом двухимпульсного электронного спинового эха для ионов  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  в монокристалле  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ .
7. В кристаллах  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  ионы хрома замещают ионы иттрия или скандия в кристаллографической позиций с семикратным кислородным окружением Y2/Sc2 [ $\text{YO}_7 / \text{ScO}_7$ ].
8. Для кристаллов  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  и  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  существуют такие ориентации во внешнем магнитном поле, при которых вероятность “запрещенных” сверхтонких резонансных переходов превышает вероятность “разрешенных” сверхтонких резонансных переходов.
9. Из анализа ориентационных зависимостей спектров ЭПР, было обнаружено, что ионы  $\text{Sc}^{3+}$  в  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  замещаются ионами  $\text{V}^{4+}$  в степени окисления +4.
10. Время спин-решеточной релаксации для ионов  $^{51}\text{V}^{4+}$  в  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  равно  $T_1 \approx 3.5 \pm 0.18$  мс при  $T = 10$  К, что превышает значения, полученные для  $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  ( $T_1 \approx 8 \pm 0.3$  мкс),  $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  ( $T_1 \approx 31.6 \pm 2$  мкс) и  $^{53}\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  ( $T_1 \approx 1.3 \pm 0.3$  мс).
11. Температурные зависимости спин-решеточной релаксации определяется прямым однофононным процессом и двухфононными процессами Аминова – Орбаха и Рамана. Процесс Аминова – Орбаха определяется расстоянием между основным и возбужденным уровнями энергии, который равен  $\Delta = 90$  К для ионов неодима в  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$ ,  $\Delta = 98 \pm 0,2$  К для  $^{51}\text{V}^{4+}$  в монокристалле  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$  и согласуется с оптическими данными.

## Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

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, а также соблюдены температурные режимы работы. Так, в случае работы при температуре  $T = 4.2$  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. При температуре  $T \approx 10$  К и выше, времена спин-решеточной релаксации материалах на основе ортосиликатов с примесями ионов переходных металлов, выше, чем у редкоземельных ионов, причем у ионов  $^{51}\text{V}^{4+}$  выше, чем у ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

[A1] Eremina R. Investigations of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{143}$  by ESR method / R. Eremina, T. Gavrilova, I. Yatsyk, I. Fazlizhanov, **R. Likero**v, V. Shustov, Yu. Zavartsev, A. Zagymennyi, S. Kutovoi // JMMM. – 2017. – V. 440. – P. 13 – 14. 0,125 п.л. / 0,014 п.л. (Scopus, Web of Science)

[A2] 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, I. V. Yatsyk, **R. F. Likero**v, A. V. Shestakov, Yu. D. Zavartsev, A. I. Zagumennyi, S. A. Kutovoi // Appl. Magn. Reson. – 2017. – V. 48, Iss. 6. – P. 589 – 596. 0.5 п.л. / 0,056 п.л. (Scopus, Web of Science)

[A3] Sukhanov A. A. Crystal environment of impurity  $\text{Nd}^{3+}$  ion in yttrium and scandium orthosilicate crystals / A.A. Sukhanov, **R.F. Likero**v, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, T.P. Gavrilova, V.F. Tarasov, Y.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // Journal of Magnetic Resonance. – 2018. – V. 295. – P. 12 – 16. 0,31 п.л. / 0,039 п.л. (Scopus, Web of Science)

[A4] **Likero**v R. F. Spin relaxation of the  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  ion in the  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  crystal / **R.F. Likero**v, V.F. Tarasov, A.A. Sukhanov, A.V. Shestakov, R.M. Eremina, Yu. D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // Magn. Reson. Solids. – 2020. – V. 22. – 20201. 0,81 п.л. / 0,12 п.л. (Scopus, Web of Science)

[A5] Tarasov V. F. EPR spectroscopy of  $^{53}\text{Cr}$  monoisotopic impurity ions in a single crystal of yttrium orthosilicate  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / V.F. Tarasov, I.V. Yatsyk, **R.F. Likero**v, A.V. Shestakov, R.M. Eremina, Yu. D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // Optical Materials. – 2020. – V. 105. – 109913. 0,31 п.л. / 0,044 п.л. (Scopus, Web of Science)

[A6] Tarasov V. F. EPR Spectroscopy of  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  Monoisotopic Impurity Ions in a Single Crystal of Scandium Orthosilicate  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  / V.F. Tarasov, R.M. Eremina, K.B. Konov, **R.F. Likero**v, A.V. Shestakov, Yu. D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // App. Magn. Reson. – 2021. – V. 52. – P. 5 – 14. 0,63 п.л. / 0,089 п.л. (Scopus, Web of Science)

[A7] Sukhanov A. A. Temperature Dependencies of the Spin Relaxation Times for the Isotopically Pure Chromium Impurity  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  in the Yttrium Orthosilicate Single Crystal  $\text{Y}_2^{28}\text{SiO}_5$  / A.A. Sukhanov, V.F. Tarasov, **R.F. Likero**v, R.M. Eremina, Yu. D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // App. Magn. Reson. – 2021. – V. 52. – P. 1175 – 1185. 0,69 п.л. / 0,11 п.л. (Scopus, Web of Science)

[A8] **Likerov R. F.** Hyperfine effects and electron spin relaxation of  $^{51}\text{V}^{4+}$  doped into scandium orthosilicate  $\text{Sc}_2^{28}\text{SiO}_5$ : CW and pulsed X – band electron spin resonance studies / **R.F. Likerov**, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, K.B. Konov, V.A. Shustov, Yu. D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // *Appl. Magn. Reson.* – 2023. – V. 53. – P. 477 – 489. 0,81 п.л. / 0,12 п.л. (Scopus, Web of Science)

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Boyd G. D.  $\text{LiNbO}_3$ : An efficient phase matchable nonlinear optical material / G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – V. 5. – P. 234 – 236.

[2] Schweizer T. Spectroscopic properties and diode pumped 1.6  $\mu\text{m}$  laser performance in Yb-codoped Er:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and Er:  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann [et al.] // *Optics Comm.* – 1995. – V. 118, Iss. 5 – 6. – P. 557 – 561.

[3] Hedges M. Efficient quantum memory for light / M. Hedges, J. Longdell, Y. Li [et al.] // *Nature.* – 2010. – V. 465. – P. 1052 – 1056.

[4] Akhmedzhanov R.A. Atomic frequency comb memory in an isotopically pure  $^{143}\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}^7\text{LiF}_4$  crystal / R.A. Akhmedzhanov, L.A. Gushchin, A.A. Kalachev [et al.] // *Laser Phys. Lett.* – 2015. – V. 13. – P. 015202.

[5] Максимов Б.А. Кристаллическая структура Y – оксисиликата  $\text{Y}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$  / Б.А. Максимов, Ю.А. Харитонов, В.В. Илюхин [и др.] // *Доклады АН СССР.* – 1968. – Т. 183, Вып. 5. – С. 1072 – 1075.

[6] Максимов Б.А. Кристаллическая структура иттриевого оксиортосиликата  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 = \text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Двойственная функция иттрия / Б.А. Максимов, Ю.А. Харитонов, В.В. Илюхин [и др.] // *Кристаллография.* – 1970. – Т. 15, Вып. 5. – С. 926 – 933.

[7] 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.* – 1980. – V. 101, Iss. B. – P. 233 – 238.

[8] Guillot – Noël O. Hyperfine interaction of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ : An electron paramagnetic resonance spectroscopy study / O. Guillot – Noël, Ph. Goldner, Y. Le Du // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 214409.

[9] Bushev P. Ultralow – power spectroscopy of a rare – earth spin ensemble using a superconducting resonator / P. Bushev, A.K. Feofanov, H. Rotzinger [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 060501.

[10] Probst S. Microwave multimode memory with an erbium spin ensemble / S. Probst, H. Rotzinger, A.V. Ustinov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92. – P. 014421.

[11] Arcangeli A. Spectroscopy and coherence lifetime extension of hyperfine transitions in  $^{151}\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / A. Arcangeli, M. Lovrić, B. Tumino [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, Iss. 18. – P. 184305.

[12] 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. – V. 114. – P. 170503.

[13] Vazhenin V.A. Paramagnetic chromium centers in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  crystals / V.A. Vazhenin, A. P. Potapov, G.S. Shakurov [et al.] // *Phys. Solid State.* – 2018. – V. 60, Iss. 10. – P. 2039 – 2045.

- [14] Vazhenin V.A.  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  ions in yttrium orthosilicate crystals / V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, K.A. Subbotin [et al.] // *Opt. Mat.* – 2021. – V. 117. – 111107.
- [15] Karbowski M. Crystal – field analysis for  $\text{RE}^{3+}$  ions in laser materials: III Energy levels for  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$  single crystals – combined approach to low symmetry crystal field parameters / M. Karbowski, P. Gnutek, C. Rudowicz // *Chem. Phys.* – 2021. – V. 400. – P. 29 – 38.
- [16] Mulak J. The effective crystal field potential // Elsevier. – 2000. – 303 p.
- [17] 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. – V. 84. – P. 5045 – 5058.
- [18] 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. – V. 16. – P. 5825 – 5847.
- [19] Beach R. Optical – absorption and stimulated – emission of neodymium in yttrium orthosilicate / R. Beach, M.D. Shinn, L. Davis [et al.] // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1990. – V. 26. – P. 1405 – 1412.
- [20] 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.] // *Opt. Lett.* – 2009. – V. 34. – P. 3480 – 3483.
- [21] Eremina R. M. EPR Study of  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:^{143}\text{Nd}$  isotopically pure impurity crystals / R. M. Eremina, V.F. Tarasov, K.B. Konov [et al.] // *Appl. Magn. Reson.* – 2018. – V. 49. – P. 53 – 60.