

05

## Некоторые особенности спектров ЭПР Tb<sup>3+</sup> в иттрий-алюминиевом гранате на частоте 94 GHz

© Г.Р. Асатрян<sup>1,2</sup>, Р.А. Бабунц<sup>1</sup>, Н.Г. Романов<sup>1</sup>, Д.Д. Крамущенко<sup>1</sup>, К.Л. Ованесян<sup>2</sup>, А.Г. Петросян<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Институт физических исследований, Национальная Академия наук Армении, 0203 Аштарак-2, Армения

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2024 г.

Принята к публикации 31 декабря 2024 г.

В содержащих тербий кристаллах иттрий-алюминиевого граната наряду с ионами Tb<sup>3+</sup>, находящимися в позиции иттрия в регулярном окружении, наблюдался ЭПР центров тербия, начальное расщепление уровней некрамерсова квазидублета которых близко к энергии фотона 94 GHz. Они представляют собой ионы тербия, вблизи которых присутствуют антисайт-дефекты Y<sub>Al</sub> (ионы иттрия в октаэдрических позициях алюминия). С применением методики модуляции магнитного поля, модуляции рабочей частоты и электронного спинового эха исследованы особенности спектров ЭПР таких центров в малых магнитных полях. Обнаружены также спектры ЭПР новых центров с характерной для Tb<sup>3+</sup> сверхтонкой структурой и малой интенсивностью (примерно 0.05 % по сравнению с основными центрами). Число линий и симметрия этих центров свидетельствуют об их принадлежности ионам Tb<sup>3+</sup>, замещающим ионы Al<sup>3+</sup> в октаэдрических узлах кристаллической решетки YAG.

**Ключевые слова:** Электронный парамагнитный резонанс, иттрий-алюминиевый гранат, редкоземельные элементы, антисайт-дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60261.354

### 1. Введение

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG), содержащие ионы тербия, находят многочисленные применения в квантовой электронике и оптоэлектронике, используются в качестве сцинтилляторов в ядерной физике и медицинской диагностике, являются перспективными системами для квантовых вычислений [1–5].

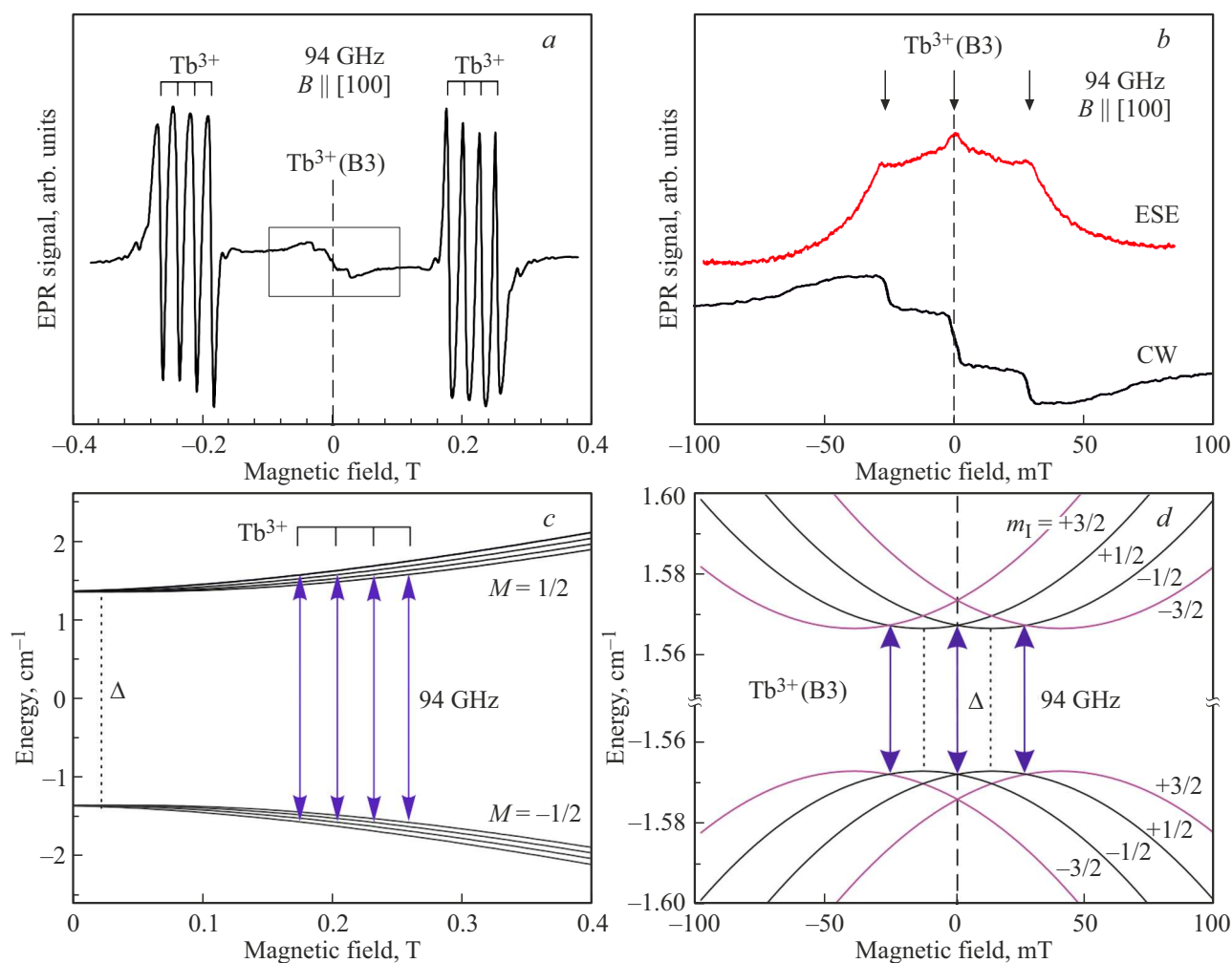
Большинство редкоземельных элементов, включая тербий, входят в YAG в додекаэдрической *s*-позиции. ЭПР некрамерсовых ионов Tb<sup>3+</sup> в YAG исследовался в работах [6–8]. Было показано, что наряду с основными центрами, в которых Tb<sup>3+</sup> замещает Y<sup>3+</sup> и находится в регулярном окружении, имеется ряд центров тербия, в окружении которых присутствуют антисайт-дефекты, вызывающие возмущения кристаллического поля — Y<sub>Al</sub> (ионы иттрия в октаэдрических позициях алюминия) или Al<sub>Y</sub> (ионы алюминия в додекаэдрических позициях иттрия). Расщепление некрамерсова квазидублета Δ этих центров больше или меньше, соответственно, чем значение Δ = 81.1 GHz основных центров тербия [8]. Для одного из таких центров, обозначенного как Tb<sup>3+</sup>(I) в [6,7] или как Tb<sup>3+</sup>(B3) в [8], начальное расщепление Δ примерно равно энергии микроволнового кванта 94 GHz, и ЭПР наблюдается в нулевом поле и малых магнитных полях.

Так же как и ионы Y<sup>3+</sup>, образующие антисайт-дефекты Y<sub>Al</sub>, часть примесных редкоземельных ионов в YAG может, по-видимому, находиться и в октаэдрических *a*-узлах, замещая при этом ионы Al<sup>3+</sup>. Оптические спектры ионов Er<sup>3+</sup> в позициях алюминия в YAG наблюдались в [9]. В работе [10] сообщалось о регистрации спектров ЭПР ионов Ce<sup>3+</sup> в узлах Al<sup>3+</sup> в кристалле Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LuAG), а в [11] наблюдались центры другого редкоземельного иона — Ho<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях алюминия в кристаллах YAG.

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию парамагнитных центров тербия в кристаллах YAG:Tb методом высокочастотного ЭПР на частоте 94 GHz в непрерывном (с применением как модуляции магнитного поля, так и модуляции рабочей частоты) и импульсном (электронное спиновое эхо, ESE) режимах.

### 2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce,Tb выращивались в молибденовых контейнерах в нейтрально-восстановительной атмосфере (Ar/H<sub>2</sub>) с использованием высокочистых (99.99 %) оксидов при температуре около 1940 °C методом вертикальной направленной кристаллизации [12,13] в ИФИ НАН РА (г. Аштарак, Республика Армения). Кристаллы были выращены вдоль кристаллографической оси ⟨100⟩. Содержание церия в кристаллах



**Рис. 1.** (а) Спектр ЭПР, зарегистрированный в непрерывном режиме на частоте 94 GHz с модуляцией поля. (б) Спектры ЭПР вблизи нулевого поля, зарегистрированные при ориентации кристалла  $[100] \parallel \mathbf{B}$  в непрерывном режиме с модуляцией магнитного поля (CW) и в импульсном режиме по электронному спиновому эху (ESE). (с, d) Схемы энергетических уровней центров  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}(\text{B3})$ , соответственно, при  $\mathbf{B} \parallel [100]$ ;  $M$  и  $m_I$  — квантовые числа проекции электронного и ядерного магнитных моментов.

составляло 0.12 at.% относительно иттрия, а концентрация тербия, согласно оценкам, составляла примерно 0.1 at.%. Образцы для исследований ЭПР вырезались из центральных, наиболее однородных областей выращенных кристаллов.

Спектры ЭПР на частоте 94 GHz регистрировались в непрерывном режиме, а также в режиме электронного спинового эха, в диапазоне температур 1.5–40 K с помощью разработанного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе высокочастотного ЭПР-ОДМР спектрометра [14,15]. При работе в непрерывном режиме наряду с модуляцией магнитного поля использовалась модуляция рабочей частоты [16]. Такая методика особенно эффективна для парамагнитных центров, энергия уровней которых слабо зависит от магнитного поля. Автоматическое переключение чувствительности синхронного детектора спектрометра с помощью специально разработанной программы управления обеспечивало широкий динамический

диапазон при регистрации спектров, который превышал 120 dB [17].

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектр ЭПР кристаллов YAG:Tb, зарегистрированный на частоте 94 GHz при температуре 1.7 K и ориентации  $\mathbf{B} \parallel [100]$ , приведен на рис. 1, а. Этот спектр был зарегистрирован с изменением направления магнитного поля и плавным переходом через ноль. В спектре присутствуют сигналы основных центров  $\text{Tb}^{3+}$ , а также линии вблизи нулевого магнитного поля (в полях  $-0.1$ – $0.1$  T), принадлежащие центрам  $\text{Tb}^{3+}(\text{B3})$ . Как показано на рис. 1, б, спектры ЭПР таких центров могут быть зарегистрированы как в непрерывном режиме (CW) с модуляцией магнитного поля, так и по электронному спиновому эху (ESE).

Электронная конфигурация  $Tb^{3+} - 4f^8$ , основное состояние свободного иона —  $^7F_6$ .  $Tb^{3+}$  является некрамерсовым ионом, и его спектры ЭПР могут быть описаны спиновым гамильтонианом с эффективным спином  $S = 1/2$ , анизотропным  $g$ -фактором ( $g_{\perp} \sim 0$ ) и расщеплением уровней в нулевом магнитном поле  $\Delta$  [6,18]. Тербий имеет один стабильный изотоп  $^{159}Tb$  с природным содержанием 100% и ядерным спином  $I = 3/2$ , поэтому каждый электронный переход в спектрах ЭПР расщепляется на четыре линии сверхтонкой структуры (СТС). Это позволяет надежно идентифицировать центры тербия.

Энергетические уровни основного состояния  $Tb^{3+}$ -центров в YAG могут быть рассчитаны с использованием формулы

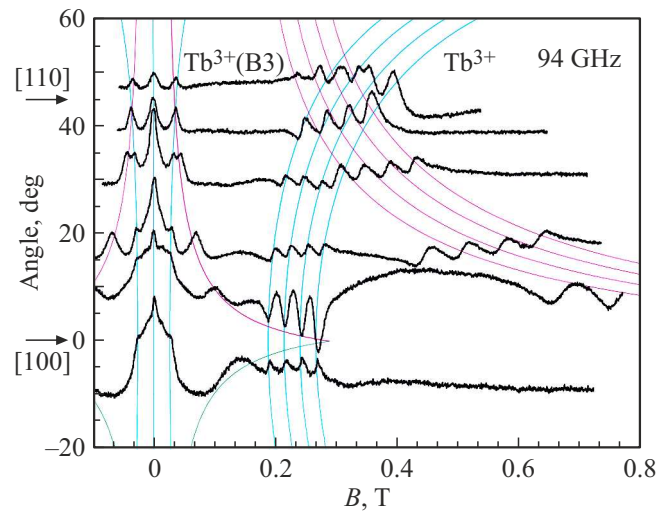
$$E = \pm 1/2[(g_{\parallel}\mu_B B \cos \theta + Am_I)^2 + \Delta^2]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\Delta$  — расщепление уровней в нулевом поле,  $A$  — константа сверхтонкого взаимодействия,  $m_I = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$  — магнитное квантовое число ядра,  $\theta$  — угол между осью центра и магнитным полем  $\mathbf{B}$ .  $g_{\perp} = 0$ . Оси  $Tb^{3+}$ -центров в YAG ориентированы вдоль одного из трех направлений типа  $\langle 100 \rangle$ . Энергетические уровни и ЭПР-переходы на частоте 94 GHz для основных центров  $Tb^{3+}$  и центров  $Tb^{3+}(B3)$  с  $\Delta \sim 94$  GHz показаны на рис. 1, *c* и *d*. При расчете уровней использовались параметры  $g = 15.65$ ,  $\Delta = 81.1$  GHz,  $A = 5.5$  GHz для  $Tb^{3+}$  и  $g = 15.60$ ,  $\Delta = 94$  GHz,  $A = 5.5$  GHz для  $Tb^{3+}(B3)$  [8].

Ориентационные зависимости резонансных магнитных полей „дефектных“ центров  $Tb^{3+}(B3)$  аналогичны соответствующим зависимостям для основного центра  $Tb^{3+}$ , как это следует из рис. 2, на котором показаны расчетные угловые зависимости для этих центров в плоскости (100) и спектры ЭПР, зарегистрированные по ESE при вращении кристалла вокруг оси, близкой к [001].

Сигналы в области нулевого поля хорошо видны в спектрах ЭПР, зарегистрированных с использованием низкочастотной (680 Hz) модуляции рабочей частоты (см. рис. 3, *a*). Эти спектры были получены при температуре 1.7 K при произвольной ориентации кристалла. Выделенная на рис. 3, *a* часть спектра показана в увеличенном масштабе на рис. 3, *b*.

В спектре на рис. 3, *a* присутствуют два интенсивных сверхтонких квартета основных  $Tb^{3+}$ -центров, положение которых позволяет определить ориентацию осей соответствующих центров с использованием угловых зависимостей, рассчитанных с известными параметрами [8]. Определенные таким образом углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  равны 36 и 57°. Поскольку оси  $Tb^{3+}$ -центров в YAG ориентированы вдоль одной из трех кристаллических осей типа  $\langle 100 \rangle$  и взаимно ортогональны, угол  $\theta_3 = 78^\circ$  для третьего центра был определен с учетом соотношения  $\cos^2(\theta_1) + \cos^2(\theta_2) + \cos^2(\theta_3) = 1$ . Такие же углы могут



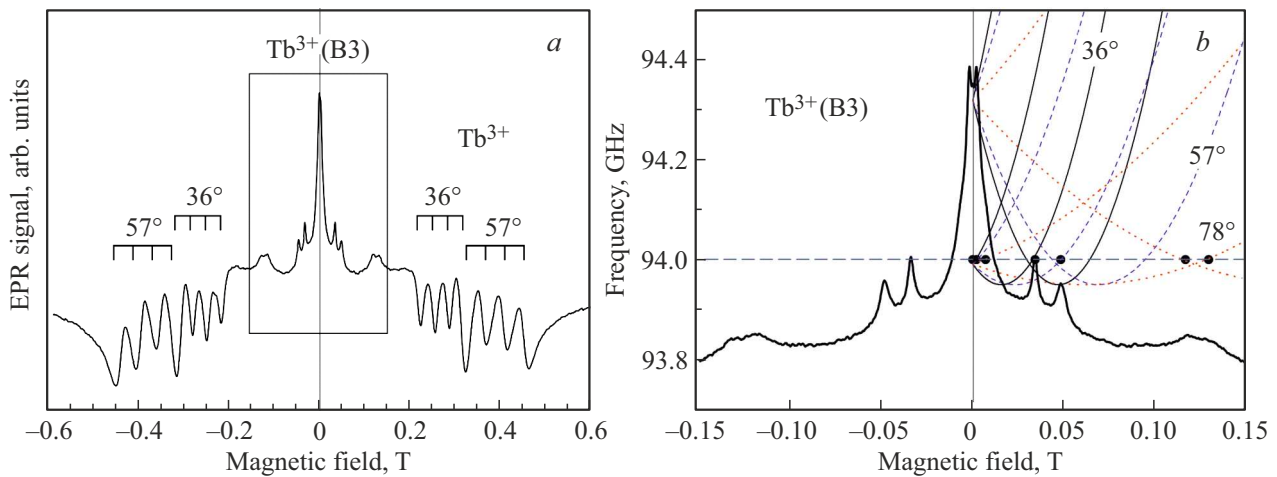
**Рис. 2.** Ориентационная зависимость спектров ESE в кристаллах YAG:Tb в плоскости (100).  $\nu = 94$  GHz,  $T = 1.52$  K.  $\theta = 0$  соответствует ориентации  $\mathbf{B} \parallel [100]$ .

быть использованы для расчета угловых зависимостей центров  $Tb^{3+}(B3)$ .

Рассчитанные зависимости резонансных полей центров  $Tb^{3+}(B3)$  и ЭПР-переходы на частоте 94 GHz для всех трех углов показаны на рис. 3, *b*. Горизонтальная линия соответствует частоте 94 GHz. Число и положение экспериментально наблюдаемых линий ЭПР центров  $Tb^{3+}(B3)$  (отмеченных на рис. 3, *b* точками) хорошо совпадает с результатами расчета. Это доказывает правильность определенных параметров и подтверждает вывод о том, что симметрия центров  $Tb^{3+}(B3)$  и  $Tb^{3+}$  одинакова.

Следует отметить, что интенсивные сигналы ЭПР  $Tb^{3+}$ -центров в малых магнитных полях наблюдаются вблизи точки пересечения сверхтонких подуровней  $m_I = \pm 1/2$  и  $m_I = \pm 3/2$ , рассчитанных с использованием (1) и показанных на рис. 1, *d* и рис. 3, *b*. Из расчета следует, что если константа сверхтонкого взаимодействия  $A$  заметно не изменяется, эта точка не изменяет своего положения для центров тербия с различными начальными расщеплениями  $\Delta$ . При изменении рабочей частоты спектрометра от 93.75 GHz до 94.25 GHz линии ЭПР основных центров  $Tb^{3+}$  смещаются в более высокие поля, и их положение соответствует расчетному. При этом сигналы центров ЭПР  $Tb^{3+}(B3)$  продолжают регистрироваться в тех же полях. По-видимому, имеется распределение значений начальных расщеплений  $\Delta$  для центров  $Tb^{3+}(B3)$ , позволяющее наблюдать ЭПР-переходы в точке пересечения сверхтонких подуровней на этих различных частотах. Представляет интерес исследование спектров ЭПР других центров тербия, описанных в [8], при изменении рабочей частоты спектрометра ЭПР вблизи нуль-полевого расщепления.

В работах [6–8] рассматривались центры  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  с антисайт-дефектами типа  $Y_{Al}$  или  $Al_Y$  в окружении



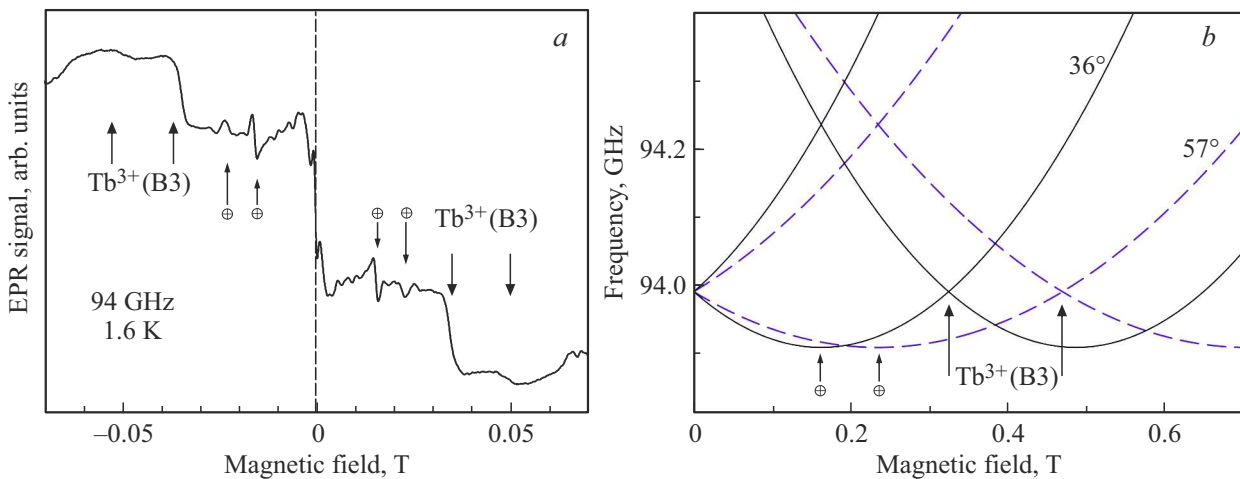
**Рис. 3.** (а) Спектр ЭПР, зарегистрированный в кристалле YAG:Tb с низкочастотной (680 Hz) модуляцией рабочей частоты 94 GHz. Выделена область полей, в которой наблюдаются сигналы центров Tb<sup>3+</sup>(B3). (б) Спектр ЭПР центров Tb<sup>3+</sup>(B3) в области, выделенной на панели (а), и расчетные зависимости резонансных частот от магнитного поля для трех магнитно-неэквивалентных центров при  $\theta = 36^\circ$ ,  $57^\circ$  и  $78^\circ$ .

парамагнитного центра. Были рассчитаны расстояния от додекаэдрического узла, занимаемого примесным ионом, до ближайших узлов Al или Y, которые имеют общий с парамагнитным центром ион кислорода и непосредственно влияют на искажение кристаллического поля в месте его расположения. Было показано, что для десяти ближних к Tb<sup>3+</sup> узлов Al имеется три значения расстояний [7] а для четырех ближних узлов Y<sup>3+</sup> — два [8]. Присутствие парамагнитных центров с измененными значениями начального расщепления уровней некрамерсова квазидублета возможно по двум причинам. Во-первых, из-за значительного отличия ионных радиусов взаимозамещаемых ионов алюминия и иттрия ( $R_{Al(6)}^{3+} = 0.53 \text{ \AA}$ ,  $R_{Y(8)}^{3+} = 1.02 \text{ \AA}$ ), кристаллическая решетка в окружении антисайт-дефекта сильно искажается, и естественно предположить, что деформация кристаллической решетки вблизи парамагнитного центра не ограничивается ближайшими дефектными узлами, учтенными ранее. Кристаллическое поле будет искажено и из-за присутствия антисайт-дефектов, расположенных на более далеких расстояниях. Есть также вероятность нахождения рядом с Tb<sup>3+</sup> парных антисайт-дефектов, двух дефектных узлов — как Al<sup>3+</sup> на месте Y<sup>3+</sup>, так и Y<sup>3+</sup> на месте Al<sup>3+</sup>. Во-вторых, определенное в [7] число центров с антисайт-дефектом Y<sub>Al</sub> в ближайшем окружении Tb<sup>3+</sup> (10), не совпадает с числом магнитно-неэквивалентных центров (3), наблюдаемых в эксперименте. При ориентациях, отличных от [100], в принципе могут разрешаться все десять центров. А при расположении антисайт-дефекта Al<sub>Y</sub> рядом с парамагнитным ионом Tb<sup>3+</sup> могут разрешиться четыре центра. Для окончательного установления причины многообразия центров тербия необходимы подробные исследования ЭПР на других частотах, включающие измерение ориентационных зависимостей для всех центров.

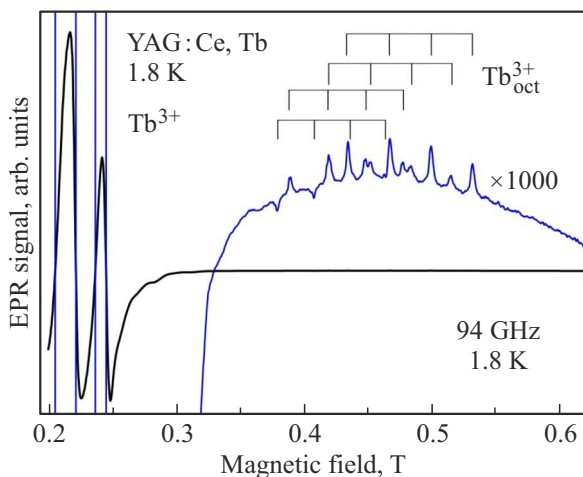
На рис. 4, а показан спектр ЭПР, зарегистрированный с модуляцией магнитного поля в YAG:Tb при той же ориентации кристалла, что и спектры, показанные на рис. 3, а на рис. 4, б — зависимость резонансной частоты от магнитного поля для центров Tb<sup>3+</sup>(B3), рассчитанная при  $\theta = 36$  и  $57^\circ$ . Наряду с линиями ЭПР, которые обозначены на рис. 4 жирными стрелками и совпадают с линиями, показанными на рис. 3, б, наблюдаются более узкие (1.2 мТ) линии в нулевом поле и в магнитных полях, которые соответствуют экстремумам частотно-полевой зависимости, т.е. в полях, в которых энергия уровней не зависит от поля. Подобные линии наблюдались ранее в спектрах ЭПР примесных ионов Tm<sup>3+</sup> в синтетическом форстерите [19] и были объяснены сильным насыщением резонансного перехода из-за резкого увеличения эффективного времени фазовой релаксации в магнитном поле, в котором линейный эффект Зеемана отсутствует. В отличие от спектра, приведенного на рис. 4, а, в работе [19] знак узких линий ЭПР в нулевом поле был противоположен знаку линий в магнитном поле. Для выяснения природы таких сигналов в кристаллах YAG:Tb необходимы дополнительные исследования.

#### 4. Октаэдрические центры Tb<sup>3+</sup> в YAG

При исследовании ЭПР кристаллов YAG:Tb на частоте 94 GHz были обнаружены новые сигналы ЭПР с характерной для тербия СТС, амплитуда которых была намного меньше, чем для основных центров Tb<sup>3+</sup> (около 0.02%). Это оказалась возможным благодаря программному переключению чувствительности спектрометра, которое обеспечило огромный динамический диапазон (около 120 dB) [17] при регистрации спектров и отношение сигнал/шум  $\sim 10000$ . Увеличив масштаб уже записанного спектра по вертикали в 1000 раз, удалось



**Рис. 4.** (а) Спектры ЭПР кристалла YAG:Tb на частоте 94 GHz, зарегистрированные с модуляцией магнитного поля. Ориентация кристалла — та же, что на рис. 3. (б) Полевая зависимость расщепления уровней для центров тербия  $Tb^{3+}(B3)$ , рассчитанная для двух углов между осью центра и магнитным полем —  $36^\circ$  (сплошные линии) и  $57^\circ$  (пунктирные линии). Точками отмечено положение новых резонансных сигналов.



**Рис. 5.** Спектр ЭПР на частоте 94 GHz в кристалле YAG:Ce,Tb при температуре 1.8 K. На части спектра, приведенной в увеличенном в 1000 раз масштабе, отмечены линии ЭПР четырех магнитно-неэквивалентных центров, обозначенных как  $Tb^{3+}_{oct}$ .

увидеть спектры ЭПР новых центров, также связанных с ионами тербия. Такой спектр для произвольной ориентации кристалла в магнитном поле показан на рис. 5.

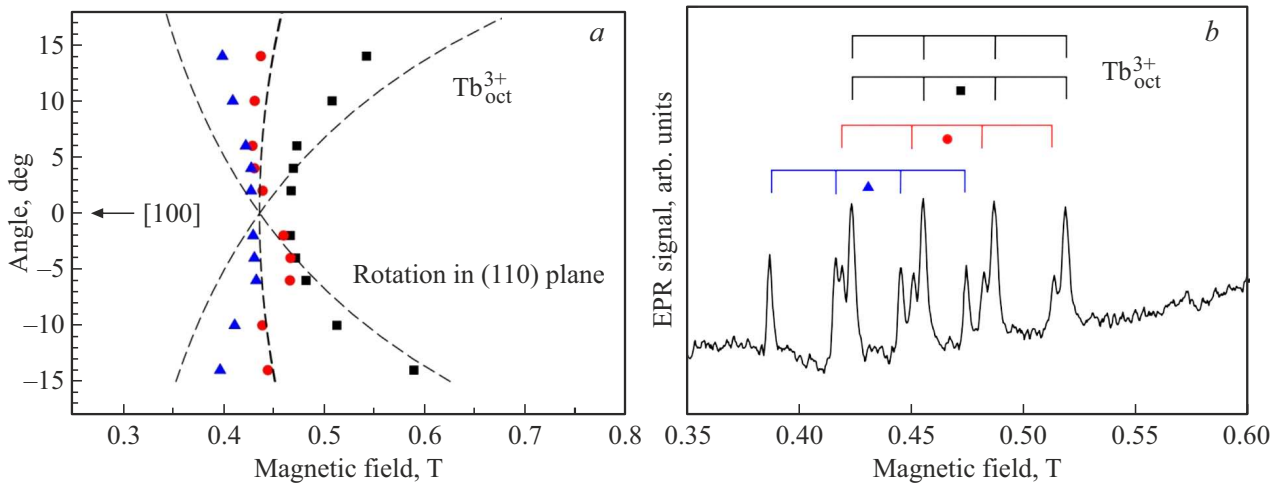
В структуре граната 16 ионов  $Al^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении кислородных ионов ( $a$ -положения с локальной симметрией  $C_{3i}$ ). Кислородные октаэдры, координирующие  $a$ -узлы, искажены вдоль общей оси  $[111]$  и повернуты вокруг нее на равные углы ( $\alpha \sim 28^\circ$ ), образуя при этом восемь неэквивалентных положений. На каждой пространственной диагонали элементарной ячейки кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  расположены по два иона  $Al^{3+}$  в октаэдрической координации. При произвольной ориентации внешнего магнитного поля для центров с

аксиальной симметрией вдоль  $\langle 111 \rangle$  имеется четыре магнитно-неэквивалентных положения, которые становятся эквивалентными при ориентации поля вдоль  $[001]$ . При  $\mathbf{V} \parallel [110]$  должно наблюдаться три сигнала ЭПР, а при  $\mathbf{V} \parallel [111]$  — один. Количество экспериментально зарегистрированных магнитно-неэквивалентных положений для центров, обозначенных как  $Tb^{3+}_{oct}$ , равно четырем. Это соответствует предположению о локализации парамагнитного центра в октаэдрических  $a$ -узлах решетки YAG и ориентации магнитных осей центров вдоль кристаллических осей  $\langle 111 \rangle$ .

Фрагмент ориентационной зависимости спектров ЭПР центров  $Tb^{3+}_{oct}$  в плоскости  $(011)$  приведен на рис. 6, а. Из-за перекрытия этих сигналов с намного более интенсивными спектрами ЭПР центров тербия в додекаэдрических позициях, угловая зависимость могла быть зарегистрирована только в узком интервале углов. Точки соответствуют центрам квартетов линий СТС, линии — результат расчета для центров  $Tb^{3+}$  с осями типа  $\langle 111 \rangle$  и параметрами  $g = 15.8$ ,  $\Delta = 73.45$  GHz,  $A = 4.2$  GHz.

Ориентационная зависимость, показанная на рис. 6, а, сильно отличается от ориентационной зависимости основных центров  $Tb^{3+}$  с осями типа  $\langle 100 \rangle$  [6]. При ориентации  $[100] \parallel \mathbf{V}$  линии всех центров сходятся, как это и должно быть для центров, локализованных в октаэдрических узлах. При вращении в плоскости  $(011)$  линии двух из четырех таких центров  $Tb^{3+}$  должны совпадать, как это и наблюдается в эксперименте. На рис. 6, б показан спектр ЭПР в ориентации, близкой к  $[100]$ .

Таким образом, анализ новых спектров ЭПР кристаллов иттрий-алюминиевого граната с примесью тербия позволяет предположить, что часть ионов  $Tb^{3+}$  занимает октаэдрические узлы решетки YAG, замещая при этом ионы  $Al^{3+}$ , так же, как и в случае замещения части



**Рис. 6.** (а) Ориентационная зависимость спектров ЭПР центров  $Tb^{3+}_{oct}$  в плоскости (011). Точками отмечены положения центров пачек СТС в спектрах ЭПР. Кривые — результат расчета для  $Tb^{3+}$  в октаэдрических позициях Al. (б) Спектр ЭПР в ориентации, близкой к  $[100] \parallel \mathbf{B}$ . Отмечены расчетные положения линий ЭПР.

октаэдрических  $a$ -узлов Al ионами  $Y^{3+}$ . Малая интенсивность сигналов ЭПР таких октаэдрических центров тербия обусловлена малой вероятностью их образования.

## 5. Заключение

Исследование спектров ЭПР кристаллов иттрий-алюминиевого граната с примесью тербия, зарегистрированных в нулевом и малых магнитных полях с использованием электронного спинового эха, модуляции магнитного поля, а также модуляции микроволновой частоты позволило изучить особенности центров тербия с начальным расщеплением вблизи 94 GHz. С использованием автоматического переключения чувствительности синхронного детектора, расширяющего динамический диапазон при записи спектров ЭПР, обнаружены новые спектры центров тербия с осями типа  $\langle 111 \rangle$ , анализ которых позволяет предполагать, что малая часть примесных ионов тербия в гранате занимает октаэдрические  $a$ -узлы решетки YAG, замещая при этом ионы  $Al^{3+}$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда по проекту № 23-12-00152, <https://rscf.ru/project/23-12-00152/> (Р.А. Бабунц, Д.Д. Крамущенко) и Госкомитета по науке Республики Армения в рамках проекта № 1-6/23-1/IPR (К.Л. Ованесян, А.Г. Петросян).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Kaminskii. *Laser Crystals. Their Physics and Properties*. Springer, Berlin (1990).
- [2] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink. *Chem. Mater.* **21**, 2077 (2009).
- [3] Y.S. Lin, R.S. Liu, B.-M. Cheng. *J. Electrochem. Soc.* **152**, J41 (2005).
- [4] A.C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A.N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, R. Zhu. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65**, 1977 (2018).
- [5] P. Slyushev, K. Xia, R. Reuter, M. Jamali, N. Zhao, N. Yang, C. Duan, N. Kukharchyk, A.D. Wieck, R. Kolesov, J. Wrachtrup. *Nat. Commun.* **5**, 3895 (2014).
- [6] E.V. Edinach, Y.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P.G. Baranov. *Phys. Rev. B* **100**, 104435 (2019).
- [7] Г.Р. Асатрян, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, А.Г. Петросян, П.Г. Баранов. *ФТТ* **62**, 11, 1875 (2020).
- [8] Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, Н.Г. Романов, А.Г. Петросян. *ФТТ* **66**, 2, 289 (2024).
- [9] M.K. Ashurov, Y.K. Voronko, V. Osiko, A. Sobol, M. Timosheikin. *Phys. Status Solidi A* **42**, 101 (1977).
- [10] V.V. Laguta, A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, Yu. Zorenko, M. Nikl, J. Rosa, K. Nejezchleb. *Radiat. Meas.* **42**, 835 (2007).
- [11] G.R. Asatryan, G.S. Shakurov, N.M. Lyadov, K.L. Hovhannesyanyan, A.G. Petrosyan. *Opt. Memory Neural* **32**, Suppl. 3, 356–351 (2023).
- [12] A.G. Petrosyan. *J. Cryst. Growth* **139**, 372 (1994).
- [13] A.G. Petrosyan, G.O. Shirinyan, K.L. Ovanesyan, A.A. Avetisyan. *Krist. Techn.* **13**, 43 (1978).
- [14] Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, А.С. Гуриной, Р.А. Бабунц, Г.Р. Асатрян, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. *ФТТ* **61**, 1864 (2019).
- [15] R.A. Babunts, A.G. Badalyan, A.S. Gurin, N.G. Romanov, P.G. Baranov, A.V. Nalivkin, L.Yu. Bogdanov, D.O. Korneev. *Appl. Magn. Reson.* **51**, 1125 (2020).

- [16] Р.А. Бабунц, А.С. Гурин, Ю.А. Успенская, Г.Р. Асатрян, Д.О. Толмачев, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. ПЖТФ **46**, 9, 47 (2020).
- [17] Р.А. Бабунц, Ю.А. Успенская. Программа для увеличения динамического диапазона высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра. Патент РФ № 2022669432, зарегистрирован 19.10.2022.
- [18] J.M. Baker, B. Vleaney. Proc. Phys. Soc. A **68**, 257 (1955).
- [19] Н.К. Соловаров, В.Ф. Тарасов, Е.В. Жариков, Письма ЖЭТФ **104**, 2, 91 (2016).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*