

УДК 548.571;548.4

©1995

## ОСОБЕННОСТИ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИМЕСНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $KY_3F_{10}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Л.К.Аминов, И.Н.Куркин*

Казанский государственный университет,  
420008, Казань, Россия  
(Поступила в Редакцию 22 февраля 1995 г.)

Сообщаются результаты измерений времен спин-решеточной релаксации ионов  $Nd^{3+}$  в монокристаллах  $KY_3F_{10}$ . Измерения проводились методом импульсного насыщения на частоте 9.4 GHz при различных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к осям симметрии кристалла в диапазоне температур 1.5–30 К. Температурная зависимость скорости релаксации подобна наблюдавшейся ранее для ионов  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , и при температурах ниже 5 К  $T_1^{-1} \sim T^n$  с  $n = 1.6-4$  для различных образцов. Обсуждается возможность объяснения такой зависимости на основе представлений, развитых для интерпретации релаксационных данных для аморфных материалов.

При низких температурах спин-решеточная релаксация (СРР) парамагнитных центров в кристаллах определяется главным образом однофононными релаксационными переходами, скорости которых линейно (точнее, по закону  $T_1^{-1} \sim \text{cth}(\omega_0/T)$ ,  $\omega_0$  — резонансная частота) зависят от температуры в условиях, когда система фононов составляет часть термостата с заданной температурой [1]. Однако к настоящему времени накопилось довольно много наблюдений нелинейной температурной зависимости скоростей релаксации. Так, парамагнитные центры в облученном быстрыми нейтронами кварце в области температур 0.25–4.2 К релаксируют со скоростью  $T_1^{-1} = VT^3$ , где коэффициент  $V$  зависит от концентрации центров [2]. В подвергнутом рентгеновскому облучению кристалле  $KH_3(SeO_3)_2$  парамагнитные центры при температурах 1.6–6 К релаксируют со скоростью  $T_1^{-1} = VT^n$ , где  $n = 1.55-2.27$  в зависимости от концентрации центров и частоты резонанса [3]. К сходным результатам привели исследования релаксации ионов меди ( $Cu^{2+}$ ) в вольфрамите цинка [4], железа ( $Fe^{3+}$ ) в андалузите [5].

Очень пестрая картина релаксации в области низких температур имеет место для примесных ионов  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в кристаллах  $KY_3F_{10}$  (КУЕ) [6,7]. В настоящей работе мы представим результаты измерений времен СРР в монокристаллах  $KYF$  на ионах  $Nd^{3+}$ , также обнаруживающих подобное поведение. Причины отклонений от стандартной

линейной зависимости скорости релаксации, по-видимому, различны для разных систем. В нашем обсуждении мы обратим особое внимание на возможное участие в релаксационных процессах при низких температурах двухуровневых систем механизма, характерного скорее для аморфных, нежели для кристаллических систем.

## 1. Экспериментальные результаты

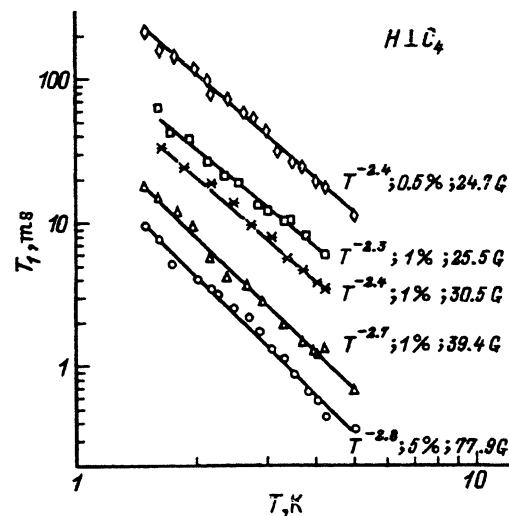
Монокристаллы KYF обладают кубической симметрией  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ ), локальная симметрия редкоземельных ионов в них тетрагональная, поэтому имеются три магнитно-неэквивалентных положения этих ионов. Приведем значения  $g$ -факторов трех изучавшихся ионов.  $Ce^{3+}$ :  $g_{\parallel} \approx 0.77$ ,  $g_{\perp} = 2.46$ ;  $Nd^{3+}$ :  $g_{\parallel} = 2.79$ ,  $g_{\perp} = 2.21$ ;  $Yb^{3+}$ :  $g_{\parallel} = 5.4$ ,  $g_{\perp} = 1.31$ . Результаты измерений времен СРР в монокристаллах KYF с примесью ионов  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , как уже отмечалось, приведены в [6]. Мы провели также исследование СРР на ионах  $Nd^{3+}$  в этих кристаллах. Измерения скорости релаксации выполнялись методом импульсного насыщения на частоте 9.4 GHz при различных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к осям симметрии кристалла в диапазоне температур 1.5–30 К. Температурная зависимость скорости СРР подобна наблюдавшейся для ионов Ce и Yb и имеет вид

$$T_1^{-1} = AT^n + B \exp(-\Delta/T),$$

где  $\Delta = 87.5 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что при температурах выше 7 К релаксация осуществляется посредством оптических колебаний решетки с энергией  $\Delta$ . При низких же температурах  $T_1^{-1} \sim T^n$  с различными значениями  $n = 1.6-4$  для разных образцов. Некоторые из результатов при  $T < 5 \text{ К}$  приведены на рисунке.

Отметим другие особенности релаксации редкоземельных ионов в монокристаллах  $KY_3F_{10}$  при низких температурах.

1) Кинетика восстановления намагниченности имеет одноэкспоненциальный характер при  $T \geq 6 \text{ К}$ . При низких температурах кинетика,



Температурная зависимость времени СРР  $Nd^{3+}$  в монокристаллах  $KY_3F_{10}$ .

На рисунке указаны функциональная зависимость времени релаксации, концентрация ионов  $Nd^{3+}$  и ширина линий ЭПР («от пика до пика»).

как правило, оказывается более сложной, и время  $T_1$  мы определяли из конечной части (хвоста) релаксационной кривой.

2) Времена СРР в КУФ существенно короче по сравнению с кристаллами, в которых релаксация определяется однофононным процессом по механизму ван Флекса.

3) Скорость СРР практически не зависит от частоты (на это обратилось внимание в работе [6]).

4) Зависимость времени СРР от концентрации носит сложный характер. Имеется общая тенденция к увеличению скорости релаксации с ростом концентрации, но даже для номинально одной и той же концентрации ионов  $Nd^{3+}$  времена  $T_1$  могут различаться для разных образцов (см. рисунок).

5) Скорость релаксации, как правило, коррелирует с шириной линии ЭПР (см. рисунок).

6) Скорость СРР не зависит от размера образца; результаты измерения релаксации на монокристаллах КУФ +  $Nd^{3+}$  полностью совпадают с результатами, полученными на порошках, сделанных из тех же образцов.

## 2. Обсуждение результатов

Среди возможных причин отклонений температурной зависимости времен СРР в кристаллах от стандартной, связанной с механизмами Валлера или Кронига-ван Флекса, отмечались фононная горловина, релаксация посредством быстро релаксирующих центров, роль которых могут играть парамагнитные кластеры (пары и тройки обменно-связанных парамагнитных центров), в достаточном количестве возникающие при повышенных концентрациях центров [1]. Трудности согласования температурных и концентрационных зависимостей скоростей релаксации, предсказываемых теорией указанных механизмов и наблюдаемых экспериментально, заставляют искать новые возможные интерпретации. Так, в работе [3] отмечалась возможность объяснения релаксации в селенитах  $KH_3(SeO_3)_2$  при низких температурах за счет сильной связи парамагнитных центров с локализованными туннельными состояниями.

В связи с этим мы хотим обратить внимание на то, что нелинейная зависимость скоростей электронной СРР при низких температурах является скорее правилом, чем исключением, в аморфных веществах. Так, скорость релаксации центра  $V^{4+}$  в аморфном  $V_2O_5$  в интервале температур 1.4–100 К оказалась равной  $T_1^{-1} = 39 \int_0^{56/T} x dx / \sin hx$  [8], что при  $T < 10$  К означает квадратичную зависимость от температуры; в то время как в кристаллическом образце этого же вещества наблюдалась зависимость вида  $AT + B(e^{14/T} - 1)$  [9]. Релаксация парамагнитных центров в различных образцах приготовленных образцов аморфного кремния  $a-Si$  в области температур 0.3–4 К описывалась степенным законом  $T^n$  с  $n$  в интервалах 2.09–2.36 и 3.26–3.47 [10]. Для объяснения подобной релаксации привлекалась феноменологическая модель двухуровневых систем (ДУС), наличие которых в аморфных веществах можно считать доказанным на основе измерений теплоемкости и теплопроводности [11].

Известно, что стекольное поведение веществ обусловлено локальным беспорядком. Такого рода беспорядок и связанные с ним особенности поглощения ультразвука имеют место в облученном быстрыми нейтронами кристалле кварца [12]. В литературе имеются данные о существовании в соединениях  $K(Y, Lp)_3F_{10}$  областей твердых растворов [13]. В связи с этим открывается возможность интерпретации релаксационных данных в КУФ согласно идеям, развитым для аморфных веществ: в аморфных областях образуется достаточное количество ДУС, распределенных по энергетическим интервалам с плотностью  $D(E) \sim E^\lambda$ , где  $\lambda$  меняется от образца к образцу. Спины, расположенные вблизи ДУС, являются быстро релаксирующими центрами, и релаксация основной массы спинов происходит посредством них. При этом предполагается быстрая диффузия энергии внутри спиновой системы, обеспечивающая экспоненциальный характер релаксации с единым временем  $T_1$ . В результате скорость СРР зависит от температуры подобно  $T_1^{-1} \sim T^{2+\lambda}$ , и считая  $\lambda$  параметром теории, удается объяснить наблюдаемую температурную зависимость.

Однако возможность сравнительно легкого объяснения отмеченных «аномалий» температурной зависимости времен релаксации участием ДУС связана с наличием большого числа подгоночных параметров и довольно грубыми приближениями, используемыми в теории. Трудности, возникающие в связи с приближениями  $k_B T > E_{\min} > \hbar\omega_0$ , где  $E_{\min}$  — минимальная энергия ДУС, обсуждались еще в [10], и уже эти трудности делают теорию гораздо менее стройной. Не очень понятен и большой разброс значений параметра  $\lambda$  в функции распределения энергий двухуровневых центров. Во всяком случае, чтобы сделать убедительным выбор того или иного значения этого параметра при оценке  $T_1^{-1}$ , необходимо каждый раз согласовывать это значение с результатами независимых измерений теплоемкости и теплопроводности.

Механизм релаксации посредством ДУС не является универсальным даже для стекол, что подтверждается измерениями Стивенса и Стэплтона [14] электронной СРР ионов  $Yb^{3+}$  в силикатных стеклах. Эти авторы обнаружили при малых концентрациях парамагнитных центров обычные для кристаллических фаз скорости релаксации ( $T_1^{-1} = AT + BT^n$ ), правда, с  $n = 6$  вместо 9, что было приписано аномально малой температуре Дебая. С ростом концентрации начинали проявляться и другие релаксационные процессы, которые не удалось однозначно идентифицировать.

Отметим еще, что соответствие с теорией релаксации с участием ДУС в очень широком температурном диапазоне (около двух порядков величины) наблюдалось лишь для измеренных времен релаксации центров  $V^{4+}$  в аморфном  $V_2O_5$  [8], тогда как в большинстве случаев «аномальное» температурное поведение имеет место в интервале изменения температуры в пределах порядка величины. В таких интервалах неплохого согласия можно добиться, аппроксимируя экспериментальную кривую суммой нескольких экспоненциальных членов которые могли бы быть обязанными нескольким типам быстро релаксирующих центров или нескольким энергетическим интервалам в одном сложном центре.

Таким образом, мы ни в коей мере не можем считать решенным вопрос о механизмах, приводящих к аномальной температурной зависимости времен СРР в нашем случае. Отметим здесь важность более подробного исследования зависимости скорости релаксации, а также характера кинетики восстановления равновесной намагниченности системы от концентрации парамагнитных центров. Эта кинетика, как отмечалось, будет экспоненциальной при быстрой диффузии, даже если имеется разброс времен релаксации индивидуальных спинов, что в свою очередь предполагает достаточную концентрацию активных спинов. Поэтому если имеет место релаксация посредством ДУС, существование которых не связано с наличием парамагнитных примесей, то при понижении концентрации должен меняться характер кинетики: она должна становиться корневой [15]. Если же ДУС обязаны своим возникновением парамагнитным центрам, так что они начнут исчезать с понижением концентрации, то хотя кинетика и останется экспоненциальной, но температурная зависимость должна стремиться к обычной. Возможно, дополнительные сведения даст и дальнейшее понижение исследуемых областей температуры.

Авторы благодарны Ш.И.Ягудину за предоставление монокристаллов, В.А.Иваньшину и Л.Л.Седову за помощь в работе.

Работа частично финансировалась АН Татарстана.

### Список литературы

- [1] Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М. (1972). 672 с.
- [2] Korolev V.D., Peskovatskii S.A., Shulga V.M. Phys. Stat. Sol. (b) **93**, K45 (1979).
- [3] Ivanshin V.A., Kurkin I.N., Brunner W., Volkel G. Phys. Stat. Sol. (b) **151**, 1, K53 (1989).
- [4] Шульга В.М., Седых Е.В. ФТТ **26**, 7, 2232 (1984).
- [5] Песковацкий С.А., Шульга В.М. ФТТ **27**, 6, 1898 (1985).
- [6] Иваньшин В.А., Куркин И.Н., Салихов И.Х., Ягудин Ш.И. ФТТ **28**, 8, 2580 (1986).
- [7] Иваньшин В.А., Куркин И.Н., Седов Л.Л., Теплов М.А., Ягудин Ш.И., Ясенов И.В. Тез. Всесоюз. конф. «Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве». Казань (22–24 июня 1988). Ч. 2. С. 170–171.
- [8] Deville A., Gaillard B., Blanchard C., Livage J. J. Physique **44**, 1, 77 (1983).
- [9] Gaillard B., Blanchard C., Deville A., Sanchez C. J. Physique **44**, 6, 691 (1983).
- [10] Askew T.R., Stapleton H.J., Brower K.I. Phys. Rev. **B 33**, 7, 4455 (1986).
- [11] Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М. (1986). 294 с.
- [12] Laermans C. Phys. Rev. Lett. **42**, 4, 250 (1979).
- [13] Грачева Т.В., Меркулева Т.И., Петрова М.А., Подколзина И.Г., Семенова Т.С., Корякина Л.Ф. Тез. 8-го Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. Полевской (22–27 авг. 1987). С. 115.
- [14] Stevens S.B., Stapleton H.J. Phys. Rev. **B 42**, 16, 9794 (1990).
- [15] Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск (1976). 342 с.