

## ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ИОНОВ $Nd^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ $Y_3Al_5O_{12}$

Л. К. Аминов, И. Н. Куркин, С. П. Курзин, Д. А. Лукоянов,

И. Х. Салихов, Р. М. Рахматуллин

Казанский государственный университет  
420008, Казань, Россия

Поступила в редакцию 29 мая 1996 г.

Измерены времена спин-решеточной релаксации примесного иона  $Nd^{3+}$  в иттрий-алюминиевых гранатах в диапазоне температур 4–50 К на частотах 9.25 и 36.4 ГГц при различных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к осям кристалла. Температурная зависимость скорости релаксации описывается формулой  $T_1^{-1} = AT^n + b \exp(-\Delta/kT)$ , где величина  $n$  меняется от образца к образцу, принимая значение  $n = 1$  для «совершенных» образцов (обладающих наибольшими временами релаксации). Величина  $\Delta$  равна примерно  $130 \text{ см}^{-1}$  — энергии возбужденного крамерсова дублета иона неодима, ближайшего к основному, что позволяет интерпретировать второе слагаемое  $T_1^{-1}$  как вклад двухступенчатых релаксационных процессов через промежуточный уровень  $\Delta$ . Впервые обнаружена сильная полевая зависимость этих процессов: при четырехкратном повышении частоты скорость релаксации возрастает на порядок величины. Этот эффект объясняется как специфическое проявление вырождения возбужденного уровня, нарушения симметрии кристаллического поля дефектами решетки и преобладания в спин-решеточном взаимодействии деформаций определенного типа.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  (иттрий-алюминиевый гранат — YAG) нашли широкое применение в качестве активных сред в технике оптических квантовых генераторов и в других разделах радиоэлектроники и приборостроения. Такие физические свойства кристаллов YAG как большая область прозрачности, высокие теплопроводность, твердость и лазерная стойкость позволяют широко использовать этот материал в качестве матрицы для создания твердотельных лазеров с уникальными характеристиками. Среди трехвалентных редкоземельных ионов наиболее эффективно обеспечивают лазерную генерацию в кристалле YAG ионы  $Nd^{3+}$ . Лазеры на основе YAG : Nd дают возможность получать низкие пороги генерации и высокие выходные мощности. Поэтому исследованию оптических свойств этих кристаллов посвящено очень большое число работ (см. монографию [1] и цитированную в ней литературу).

При исследовании физических свойств примесных парамагнитных кристаллов важным является изучение спектров ЭПР и процессов спин-решеточной релаксации нижних энергетических уровней парамагнитных ионов. Но работ, в которых изучалась спин-решеточная релаксация редкоземельных ионов в гранатах, немного, и результаты, полученные в них, довольно противоречивы.

Спин-решеточная релаксация нескольких редкоземельных ионов ( $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ), имеющих концентрацию 1% в разных диэлектрических кристаллах гранатов

( $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Lu_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_3Ga_5O_{12}$ ,  $Lu_3Ga_5O_{12}$ ), исследовалась авторами работы [2]. Для скорости релаксации  $Nd^{3+}$  в  $Y_3Ga_5O_{12}$  они получили температурную зависимость

$$T_1^{-1} = 17T + 9.0 \cdot 10^{10} \exp(-85 \cdot 1.44/T) [c^{-1}],$$

но при этом наблюдалось систематическое отклонение за пределы ошибки измерений  $T_1$  (система YAG : Nd не рассматривалась).

В работе [3] исследовалась спин-решеточная релаксация  $Nd^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  методом импульсного насыщения на частоте 8.9 ГГц в поле  $H = 1900$  Э, направленном вдоль оси [110] кристалла. Была получена следующая температурная зависимость для скорости спин-решеточной релаксации:

$$T_1^{-1} = 34T + 4.5 \cdot 10^{10} \exp(-75 \cdot 1.44/T) [c^{-1}].$$

Второе слагаемое скорости было объяснено процессами релаксации, происходящими в результате оптических колебаний решетки с энергией  $\Delta = 75$  см<sup>-1</sup>. Отметим, однако, что исследования инфракрасных и рамановских спектров не выявили в YAG колебаний с такой энергией [1, 4–6]. Кроме ионов  $Nd^{3+}$  в работе [3] изучались ионы  $Yb^{3+}$ . Спин-решеточная релаксация этих ионов при высоких температурах была обусловлена рамановскими процессами:  $T_1^{-1} \propto T^9$ .

В работе [7] исследовалась релаксация  $Nd^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  на установке с рабочей частотой 9.34 ГГц в области температур жидкого гелия. Измерения, проведенные на одной линии в поле  $H = 3875$  Э, выявили сложную температурную зависимость скорости релаксации, меняющуюся при изменении концентрации. Этот эффект был приписан влиянию кроссрелаксации между уровнями  $Nd^{3+}$  и возбужденными уровнями посторонних примесных ионов, попавших в кристалл в процессе выращивания.

Для уточнения механизмов релаксации редкоземельных ионов в гранатах мы провели детальное исследование температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации конкретной системы YAG : Nd. Измерения были выполнены в широком диапазоне температур на образцах с различной технологией приготовления на различных частотах и линиях ЭПР в различных внешних полях. Уже первые измерения обнаружили значительную полевую зависимость вклада двухступенчатых релаксационных процессов, и мы специально исследовали ее при фиксированной температуре 11.4 К. В разд. 2 приведены данные об образцах, на которых проводились измерения, условиях эксперимента, а также сами результаты измерений времен релаксации. В разд. 3 обсуждаются экспериментальные результаты и возможность описания полевой зависимости скорости релаксации на основе имеющихся теоретических представлений. В Заключении подытожены выводы из проведенного исследования.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  имеют кубическую симметрию  $O_h^{10}$ . Элементарная ячейка содержит восемь молекул, редкоземельные ионы ( $R^{3+}$ ) активируются в позицию  $Y^{3+}$ . Ближайшее окружение ионов иттрия — восемь ионов  $O^{2-}$ , образующих искаженный куб (локальная симметрия  $D_2$ ). Ионы иттрия имеют шесть магнитно-неэквивалентных положений, и при произвольной ориентации внешнего магнитного поля по отношению к кристаллу спектр ЭПР  $R^{3+}$ -иона состоит из шести линий. При направлении магнитного поля вдоль оси [100] спектр ЭПР состоит всего из двух линий. Так как в настоящей

работе мы изучали спин-решеточную релаксацию ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , то приведем значения  $g$ -факторов для этого иона: согласно работе [8]  $g_x = 1.743$ ,  $g_y = 1.160$ ,  $g_z = 3.908$ .

Измерения выполнялись методом импульсного насыщения в  $X$ -диапазоне (релаксометр ИРЭС-1003 на частоте 9.25 ГГц) и  $Q$ -диапазоне (на частоте 36.4 ГГц) в области температур 4–15 К главным образом при  $\mathbf{H} \parallel [100]$ . В этой ориентации значения резонансных магнитных полей на частоте 9.25 ГГц следующие:  $H = 1685$  Э (сдвоенная линия) и  $H = 4480$  Э (счетверенная линия). На частоте 36.4 ГГц измерения спин-решеточной релаксации выполнялись лишь на сдвоенной линии при  $H = 6660$  Э. Кинетика восстановления намагниченности в большинстве случаев (при высоких температурах всегда) была строго одноэкспоненциальной. Ошибка измерения скорости спин-решеточной релаксации этим методом не превышала 10%. При  $T > 20$  К линии ЭПР  $\text{Nd}^{3+}$  начинают сильно уширяться из-за очень быстрой спин-решеточной релаксации и исчезают при  $T > 50$  К. Температурная зависимость ширины линий ( $\Delta H_{pp}$ ) позволяет оценить времена спин-решеточной релаксации в диапазоне 25–50 К. Методика определения следующая. Формула

$$\Delta H_{pp}^2 = \Delta H_{pp} H'_{pp} + (\Delta H_{pp}^0)^2 \quad (1)$$

связывает наблюдаемую ширину  $\Delta H_{pp}$ , часть ширины линии  $\Delta H'_{pp}$ , обусловленную спин-решеточной релаксацией (лоренцева форма линии), и  $\Delta H_{pp}^0$  — не зависящую от температуры (при  $T < 20$  К) ширину линии (гауссова форма линии) [9]. Пользуясь выражением (1), находим  $\Delta H'_{pp}$ , затем определяем  $T_1$  по формуле [10]

$$T_1^{-1} = \frac{\sqrt{3} g \beta}{2\hbar} \Delta H'_{pp}. \quad (2)$$

Для изучавшихся образцов  $\Delta H_{pp}^0 = 15$ –20 Э, значения при  $T \sim 50$  К превышали  $\Delta H_{pp}^0$  приблизительно в 20 раз. Точность определения скорости спин-решеточной релаксации в этом случае была не хуже 20%. Измерения времен спин-решеточной релаксации выполнялись на образцах YAG, полученных по различной технологии: образец А был выращен в Институте кристаллографии РАН методом горизонтальной направленной кристаллизации; образцы Б и Б' были выращены методом Чохральского фирмой «Поллюс».

Результаты измерений  $T_1$  даны на рис. 1–4.

На рис. 1 приведены результаты измерений  $T_1$  для образцов А и Б в магнитных полях 1685 Э (сдвоенная линия, соответствующая компоненте  $g_z$ ) и 4480 Э (счетверенная линия) на частоте 9.25 ГГц. Результаты будут обсуждены ниже, а здесь укажем функциональные зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры, достаточно хорошо соответствующие эксперименту:

Образец А:

$$H = 1685 \text{ Э}, \quad T_1^{-1} = [2.7T^{2.1} + 5.2 \cdot 10^{10} \exp(-128 \cdot 1.44/T)] \text{ с}^{-1}, \quad (3)$$

$$H = 4480 \text{ Э}, \quad T_1^{-1} = [0.3T^4 + 3.1 \cdot 10^{11} \exp(-128 \cdot 1.44/T)] \text{ с}^{-1}. \quad (4)$$

Образец Б:

$$H = 1685 \text{ Э}, \quad T_1^{-1} = [0.38T + 5.2 \cdot 10^{10} \exp(-128 \cdot 1.44/T)] \text{ с}^{-1}, \quad (5)$$

$$H = 4480 \text{ Э}, \quad T_1^{-1} = [1.5T + 3.1 \cdot 10^{11} \exp(-128 \cdot 1.44/T)] \text{ с}^{-1}. \quad (6)$$

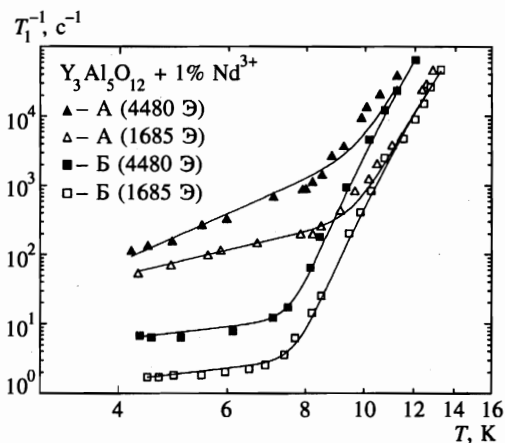


Рис. 1. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ионов  $Nd^{3+}$  в монокристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  типа А и Б. Магнитное поле направлено вдоль [100]. Сплошные линии — расчет по формулам (3)–(6)

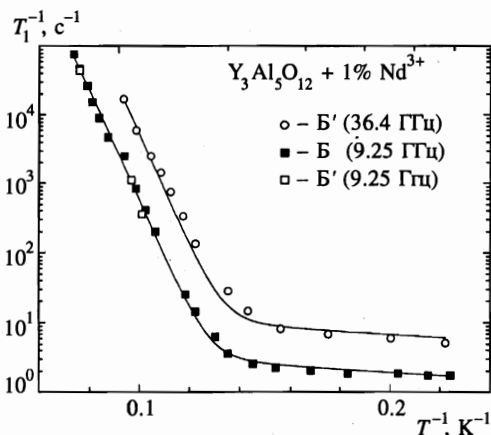


Рис. 2. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ионов  $Nd^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  на различных частотах. Слабополевая линия ЭПР при  $H \parallel [100]$ . Сплошные линии — расчет по формулам (5), (7)

На рис. 2 приведены результаты измерений  $T_1$  на различных частотах (9.25 и 36.4 ГГц) в одной и той же ориентации магнитного поля (а именно,  $g_z$ ) и, естественно, в различных магнитных полях (1685 и 6660 Э соответственно) для образцов Б и Б'. Наблюдаемая зависимость от температуры на частоте 9.25 ГГц приведена выше (см. (5)), а для частоты 36.4 ГГц следующая:

$$T_1^{-1} = [1.33T + 4.6 \cdot 10^{11} \exp(-128 \cdot 1.44/T)] \text{ c}^{-1}. \quad (7)$$

На рис. 3 приведены результаты измерений спин-решеточной релаксации для образца Б на частоте 9.25 ГГц как на слабополевой, так и на сильнополевой линиях ЭПР, полученные методом импульсного насыщения (4–12 К) так и из температурного уширения линий (25–50 К). Сплошная линия на рисунке соответствует формуле (6).

Как видно, в области высоких температур (где преобладают процессы, экспоненциально зависящие от обратной температуры) наблюдается сильная зависимость спин-решеточной релаксации от величины внешнего магнитного поля и при измерениях на различных частотах в одной и той же ориентации, и при измерениях на одной частоте,

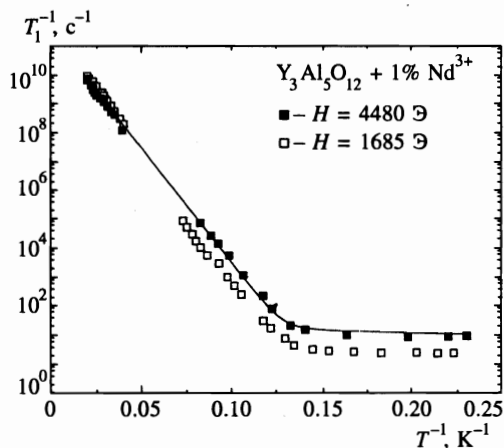


Рис. 3. Скорость спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в диапазоне температур 4–50 К. Измерения при  $H \parallel [100]$  на частоте 9.25 ГГц на слабополевой и сильнополевой линиях ЭПР. Сплошная линия — расчет по формуле (6)

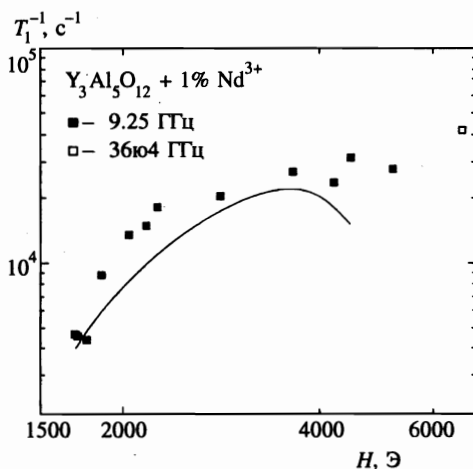


Рис. 4. Полевая зависимость скорости спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Магнитное поле имеет произвольную ориентацию в плоскости, содержащей направление  $[100]$ . Температура  $\approx 11.4$  К. Сплошная линия — расчет по формулам (11) и (19) с параметром  $\gamma = 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$

но на линиях в разных полях. Для более подробного изучения этой зависимости нами выполнены измерения  $T_1$  на частоте 9.25 ГГц при  $T \approx 11.4$  К и при произвольных ориентациях поля по отношению к осям кристалла на линиях ЭПР, соответствующих разным величинам поля (рис. 4). Следует отметить, что при совпадении линий ЭПР не наблюдалось каких-либо «скачков» скорости релаксации. На этом же рисунке приведен результат, полученный на частоте 36.4 ГГц в магнитном поле 6660 Э.

Перейдем к обсуждению полученных результатов.

### 3. ТЕОРИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон температур, в котором проводились измерения, можно условно разделить на две области: высокотемпературную ( $T > 8$  К), в которой преобладают релаксационные процессы со скоростью, зависящей экспоненциально от обратной температуры, и

низкотемпературную ( $T < 8$  К), где  $T_1^{-1} \propto AT^n$ . Для «совершенных» образцов Б с самыми большими временами релаксации  $n = 1$ ; линейная зависимость скорости от температуры, как правило, указывает на прямые процессы релаксации с участием одного фонона с частотой равной частоте ЭПР [11]. С этим допущением качественно согласуется возрастание коэффициента  $A$  с ростом величины поля, хотя и не такое быстрое, как можно было бы ожидать на основании механизма Кронига–Ван Флека ( $A \propto H^4$ ). Последнее, по-видимому, объясняется тем обстоятельством, что при концентрациях примесных ионов порядка 1% начинают проявляться двухчастичные механизмы релаксации типа механизма Валлера.

В образцах А  $n > 1$ , что качественно сближает ситуацию с низкотемпературной релаксацией примесных редкоземельных ионов в монокристаллах  $KY_3F_{10}$  [12]. Возможно, в несовершенных кристаллах граната образуются быстрорелаксирующие центры типа двухуровневых систем в стеклах; взаимодействие редкоземельных ионов с ними, в принципе, могло бы объяснить сложное температурное поведение времен релаксации. В работе [13] исследовались возможные виды структурной неупорядоченности кристаллов гранатов с примесью редкоземельных элементов и было показано, что в кристаллах, синтезированных при высокой температуре из расплава, могут образовываться дополнительные центры примеси. Часть редкоземельных ионов входит на место  $Al^{3+}$ , создавая тем самым внутренние напряжения, которые могут ухудшить качество кристалла.

К сожалению, в рассматриваемом здесь случае, как и в работе [12], «аномальное» температурное поведение скорости релаксации наблюдается лишь в сравнительно узком интервале изменения температуры в пределах одного порядка величины. В этом интервале неплохого согласия с экспериментом можно добиться, аппроксимируя измеренную скорость  $T_1^{-1}$  суммой нескольких экспоненциальных членов. Примерно так и сделали авторы работы [7], представив скорость в виде суммы линейного по температуре и одного экспоненциального членов и приписав последний влиянию посторонних примесных ионов. Мы можем лишь констатировать, что «аномальное» поведение скорости при низких температурах обязано несовершенству кристалла без точного указания механизма этого несовершенства.

Рассмотрим подробнее область высоких температур.

Здесь результаты для образцов А и Б при одинаковых условиях наблюдения практически совпадают, то есть различия в качестве образцов мало сказываются на спин-решеточной релаксации примесного иона. Скорость релаксации представляется в виде  $T_1^{-1} = B \exp(-\Delta/T)$ , причем коэффициент  $B$  существенно зависит от величины магнитного поля: для одной и той же линии спектра ЭПР (слабополевой, соответствующей ориентации  $g_z$ ) скорость на частоте 36.4 ГГц примерно в восемь раз превышает скорость на частоте 9.25 ГГц (рис. 2). Таков же и характер зависимости Б от величины поля при переходе от слабополевой (сдвоенной) к сильнополевой (счетверенной) линии при одной и той же частоте 9.25 ГГц (рис. 1), поэтому можно надеяться получить более подробные сведения о полевой зависимости скорости релаксации путем изменения ориентации магнитного поля по отношению к осям кристалла и измерения скорости при фиксированной частоте на линиях ЭПР в различных полях (результаты таких измерений приведены на рис. 4).

Значение параметра  $\Delta$ , определенное при изучении спин-решеточной релаксации, близко к величине интервала  $130 \text{ см}^{-1}$ , отделяющего ближайший возбужденный дублет от основного дублета  $Nd^{3+}$  в YAG [1, 14], что указывает на двухступенчатый релаксационный процесс типа резонансной флюоресценции через этот возбужденный уровень.

Отметим также, что при изучении инфракрасного спектра YAG были обнаружены колебания с энергией  $\sim 120 \text{ см}^{-1}$  [4–6]. Поэтому не исключается релаксация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  посредством обычного рамановского процесса с участием оптических фононов с такой энергией, что также могло бы привести к экспоненциальной зависимости скорости спин-решеточной релаксации от обратной температуры при малой дисперсии этой ветви колебаний решетки. Таким образом, вырисовываются два возможных механизма спин-решеточной релаксации иона  $\text{Nd}^{3+}$  в YAG при высоких температурах.

В литературе имеются указания на полевую зависимость скорости спин-решеточной релаксации, обусловленной выделенными колебаниями решетки с узким спектром частот вблизи  $\Delta$ . При исследовании спин-решеточной релаксации иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  [15] была получена квадратичная полевая зависимость скорости релаксации,  $T_1^{-1} \propto H^2 \exp(-\Delta/T)$ . Расчеты показали, что одним из условий такой зависимости является близкое расположение двух возбужденных уровней  $\text{Yb}^{3+}$ . Второй возбужденный уровень  $\text{Nd}^{3+}$  в YAG удален от основного на  $199 \text{ см}^{-1}$ , довольно далеко от первого, т. е. указанное условие нарушается. При исследовании спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{CaWO}_4$  [16] была получена зависимость скорости релаксации вида  $T_1^{-1} \propto H^{-2} \exp(-\Delta/T)$ , приписанная колебаниям дефектной решетки с очень узким (порядка частот ЭПР) спектром. Эта полевая зависимость скорее противоположна наблюдаемой в YAG : Nd.

Поэтому возникают определенные сомнения в эффективности второго из вышеупомянутых механизмов релаксации, предполагающего сильную связь примесного иона  $\text{Nd}^{3+}$  в YAG с ветвью оптических колебаний, обладающих резким максимумом плотности распределения  $\rho(\omega)$  на частоте  $\Delta \sim 120 \text{ см}^{-1}$ . Если бы этот механизм был эффективен для YAG :  $\text{Nd}^{3+}$ , он должен был бы проявиться и для других РЗ-ионов. Так, в кристаллах  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  высокотемпературная релаксация всех трех исследованных ионов Ce, Nd, Yb протекает по закону  $T_1^{-1} = B \exp(-\Delta/T)$  с  $\Delta = 87.5 \text{ см}^{-1}$  и вполне определенно может считаться обусловленной взаимодействием ионов с оптическими колебаниями с энергией  $\Delta$  [12]. В гранатах же, как уже отмечалось выше, релаксация  $\text{Yb}^{3+}$  подчиняется закону  $T_1^{-1} \propto T^9$ . Мы заключаем, что оптические колебания решетки граната на частотах  $\sim 120 \text{ см}^{-1}$  либо недостаточно сильно взаимодействуют с примесными ионами, либо спектр их весьма размытый. И в том, и в другом случаях специфичность их проявления в спин-решеточной релаксации по сравнению с акустическими колебаниями теряется, они лишь несколько модифицируют характерную для акустических ветвей плотность распределения колебаний по частотам  $\rho(\omega) \propto \omega^2$ . Таким образом, наиболее вероятным релаксационным процессом в YAG:  $\text{Nd}^{3+}$  при высоких температурах является двухступенчатый процесс через промежуточный уровень с энергией возбуждения  $130 \text{ см}^{-1}$ . С этим допущением хорошо согласуются и полученные нами по приближенной схеме Орбаха–Джеффриса (см. [17]) оценки величин скорости релаксации.

При расчете скорости спин-решеточной релаксации были использованы параметры кристаллического поля для  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ , полученные в работе [18]:

$$\begin{aligned} B_{20} &= -208 \text{ см}^{-1}, & B_{22} &= -306 \text{ см}^{-1}, \\ B_{40} &= -339 \text{ см}^{-1}, & B_{42} &= -410 \text{ см}^{-1}, & B_{44} &= 1065 \text{ см}^{-1}, \\ B_{60} &= 70 \text{ см}^{-1}, & B_{62} &= 197 \text{ см}^{-1}, & B_{64} &= 1116 \text{ см}^{-1}, & B_{66} &= 41 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Расчет проводился для случая, когда магнитное поле параллельно оси [100] кристалла, для слабополевой и сильнополевой линий. В обоих случаях получилась следующая

температурная зависимость для скорости релаксации:

$$T_1^{-1} = 1.11 \cdot 10^{11} \exp(-130 \cdot 1.44/T).$$

Обращает на себя внимание тот факт, что расчет не отражает найденной в настоящей работе экспериментально зависимости скорости спин-решеточной релаксации от магнитного поля. Очевидно, это связано с приближенным характером формул, используемых в методике Орбаха–Джеффриса. Впрочем, такое приближение считалось вполне удовлетворительным, поскольку имевшиеся до настоящего времени экспериментальные данные не указывали на наличие заметной полевой зависимости времен релаксации посредством двухступенчатых процессов.

Учет изменения с магнитным полем величины  $\Delta$ , содержащейся в показателе экспоненты в выражении для  $T_1^{-1}$  и в предэкспоненциальном множителе  $B$  (через плотность распределения  $\rho(\Delta)$ ), приводит к поправкам к скорости порядка  $(\mu_B H/kT)^2$  и  $(\mu_B H/\Delta)^2$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), малосущественным при высоких температурах и значениях  $\Delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$ . Более существенные поправки дает учет специфических свойств крамерсова вырождения штарковских уровней РЗ-ионов [19–22]. Авторы этих работ показали, что в относительно слабых магнитных полях (расщепление возбужденного дублета  $\Delta\omega$  сопоставимо с его шириной  $\gamma$ , обусловленной конечным временем жизни) скорость  $T_1^{-1}$  складывается из членов, содержащих и не содержащих факторы  $(\Delta\omega/\gamma)^2$ , и, поскольку  $\Delta\omega \propto H$ , может возникнуть полевая зависимость скорости. Мы проиллюстрируем эту зависимость, используя простой подход, в котором скорость двухступенчатых процессов получается путем небольшой модификации выражения для вероятности двухфононных рамановских процессов (ср. [11, 22]).

Выпишем ту часть вероятности рамановского перехода между состояниями  $n, n'$  основного дублета парамагнитного иона, которая без учета ширины промежуточного уровня ( $\gamma_m$ ) представлялась бы расходящимся интегралом:

$$w_{nn'} = \frac{1}{72\pi^3 \hbar^2 d^5 v^{10}} \sum_{ij} q_i q_j \int \omega^6 n_\omega (n_\omega + 1) \left| \sum_m \frac{\langle n|V_i|m\rangle \langle m|V_j|n'\rangle}{\omega - \omega_{mn} + i\gamma_m/2} \right|^2 d\omega. \quad (8)$$

Здесь  $d$  — плотность кристалла,  $v$  — средняя скорость звука,  $q_i, q_j$  — численные коэффициенты порядка 1,  $n_\omega = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$  — среднее число фононов с частотой  $\omega$ . Выражение (8) написано с использованием дебаевской модели колебаний кристалла, причем гамильтониан спин-решеточного взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H}_{SL} = \sum_i V_i e_i, \quad (9)$$

где  $e_i$  — преобразующиеся подобно вещественным сферическим гармоникам компоненты тензора смещений  $\tilde{e} = \partial \mathbf{u} / \partial \mathbf{r}$  ( $e_1 \sim e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$ ,  $e_2 \sim e_{xx} + e_{yy} - 2e_{zz}$ ,  $e_3 \sim e_{xx} - e_{yy}$ ,  $e_4 \sim e_{yz} + e_{zy}$ ,  $e_7 \sim e_{yz} - e_{zy}$  и т. д.),  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  — смещение в точке  $\mathbf{r}$  решетки при деформации последней. Учитываем лишь ближайший к основному уровень — дублет  $m, m'$  с энергией возбуждения  $\Delta$ . Для крамерсово-сопряженных состояний  $m, m'$  «ширины» практически равны,  $\gamma_m = \gamma_{m'} = \gamma$ ; значения же матричных элементов  $u_{ij} = \langle n|V_i|m\rangle \langle m|V_j|n'\rangle$  и  $v_{ij} = \langle n|V_i|m'\rangle \langle m'|V_j|n'\rangle$  не обязательно совпадают, в частности,  $u_{ii} = -v_{ii}$ . Ограничимся вкладом «резонансной» части интеграла в (8), связанной с частотами  $\omega \sim \Delta$ , при этом важно учесть расщепление состояний  $m$  и  $m'$  магнитным полем:  $\Delta\omega = \omega_{mn} - \omega_{m'n}$ . Прямые расчеты этого вклада приводят к результату



$$w_{nn'} \approx \frac{\Delta^6 n_\Delta (n_\Delta + 1)}{36\pi^2 \hbar^2 d^2 v^{10} \gamma} \times \sum_{ij} q_i q_j \left\{ |v_{ij}|^2 + |u_{ij}|^2 + \frac{2}{\Delta\omega^2 + \gamma^2} [\gamma^2 \operatorname{Re}(u_{ij} v_{ij}^*) + \gamma \Delta\omega \operatorname{Im}(u_{ij} v_{ij}^*)] \right\}, \quad (10)$$

где звездочкой обозначено комплексное сопряжение. Обычное выражение для вероятности двухступенчатого процесса получается отсюда в приближении  $(\gamma/\Delta\omega) \rightarrow 0$  путем отбрасывания в фигурных скобках слагаемых, содержащих  $\gamma$ . Имея в виду условие  $kT \ll \Delta$ , можно написать следующую формулу для скорости релаксации, обусловленной двухступенчатыми процессами:

$$T_1^{-1} = w_{nn'} + w_{n'n} = \frac{\Delta^6}{18\pi^2 \hbar^2 d^2 v^{10} \gamma} \left( B_1 + B_2 \frac{\Delta\omega^2}{\Delta\omega^2 + \gamma^2} \right) \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right). \quad (11)$$

Расщепление возбужденного дублета есть  $\Delta\omega = g_m \mu_B H$ , где  $g_m^2 = g_{mx}^2 n_x^2 + g_{my}^2 n_y^2 + g_{mz}^2 n_z^2$  — эффективный  $g$ -фактор возбужденного дублета иона  $\text{Nd}^{3+}$  при ориентации поля, определяемой направляющими косинусами  $n_\alpha$ . Для фиксированной линии в спектре ЭПР при заданной ориентации расщепление  $\Delta\omega$  пропорционально величине магнитного поля или частоте резонанса  $\omega_0$ . При заданной частоте  $\omega_0$  для разных компонент спектра, либо для фиксированной компоненты, но разных ориентаций меняется и величина эффективного фактора  $g_m$ .

Зависят от ориентации поля и коэффициенты  $B_1, B_2$  в (11). При локальной симметрии  $D_2$  они выражаются через четыре параметра  $A_{1,2,3,4}$ :

$$B_1 = \sum_{i \neq j} A_i A_j - \frac{2}{g^2} [(A_1 A_2 + A_3 A_4) g_z^2 n_z^2 + (A_1 A_3 + A_2 A_4) g_x^2 n_x^2 + (A_1 A_4 + A_2 A_3) g_y^2 n_y^2], \quad (12)$$

$$2(B_2 + B_1) = (A_1 + A_2 + A_3 + A_4)^2 - \frac{1}{g^2 g_m^2} [(A_1 + A_2 - A_3 - A_4) g_z g_{mz} n_z^2 + (A_1 + A_3 - A_2 - A_4) g_x g_{mx} n_x^2 + (A_1 + A_4 - A_2 - A_3) g_y g_{my} n_y^2]^2. \quad (13)$$

Параметры  $A_i$  представляют собой комбинации матричных элементов операторов  $V_i$  из (9) между состояниями  $(N, N')$  основного и  $(M, M')$  возбужденного дублетов, выбранными так, что они диагонализуют компоненту  $J_z$  оператора момента. Функции  $|N'\rangle, |M'\rangle$  являются результатом обращения по времени функций  $|N\rangle$  и  $|M\rangle$  соответственно, так что при повороте на  $180^\circ$  около оси  $z$   $|N\rangle$  и  $|M\rangle$  умножаются на  $i$ , а  $|N'\rangle$  и  $|M'\rangle$  — на  $-i$ . Тогда

$$A_1 = q_1 |U_1|^2 + q_2 |U_2|^2 + q_3 |U_3|^2, \quad A_2 = q_6 |U_6|^2 + q_9 |U_9|^2, \\ A_3 = q_4 |W_4|^2 + q_7 |W_7|^2, \quad A_4 = q_5 |W_5|^2 + q_8 |W_8|^2, \quad (14)$$

где

$$U_i = \langle N | V_i | M \rangle, \quad W_i = \langle N | V_i | M' \rangle. \quad (15)$$

Если параметры  $A_i$  примерно одинаковы по величине, то ориентационная зависимость скорости релаксации практически отсутствует. Эта зависимость может быть ярко выражена в случае, если один из параметров значительно превосходит другие, т. е. если

эффективной оказывается связь парамагнитного иона с определенным типом деформации окружения.

Преобладание связи магнитных ионов с определенным типом деформации характерно для многих явлений в кристаллах. Отметим, например, что магнитострикция в  $\text{LiTmF}_4$  в магнитном поле, ориентированном вдоль оси кристалла ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ), обусловленная полносимметричными деформациями  $e_{zz}$  и  $e_{xx} + e_{yy}$  на три порядка меньше магнитострикции в поле  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ , обусловленной деформациями  $e_{xx} - e_{yy}$  и  $e_{xy}$  [23]. Поэтому можно сделать следующее предположение, позволяющее описать наблюдаемую в эксперименте ориентационную зависимость скорости релаксации:

$$A_1 = na, \quad A_2 = A_3 = A_4 = a, \quad n \approx 10^3. \quad (16)$$

Для оценок также используем расчетные значения компонент тензора  $g_m$ , полученные с помощью приведенных выше параметров кристаллического поля при учете всех  $J$ -мультиплетов основного термина  $^4I$  иона  $\text{Nd}^{3+}$ :

$$g_{mx} = 0.765, \quad g_{my} = 0.609, \quad g_{mz} = 4.355. \quad (17)$$

Отметим, что расчетные значения  $g$ -факторов основного дублета

$$g_x = -1.249, \quad g_y = 1.83, \quad g_z = -3.973, \quad (18)$$

полученные аналогичным образом, неплохо согласуются с приведенными в начале разд. 2 экспериментальными данными. В качестве ширины промежуточного уровня возьмем  $\gamma = 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  (средний предэкспоненциальный множитель в выражениях (3)–(7)) и рассмотрим зависимость скорости релаксации от ориентации внешнего поля в плоскости (100) кристалла (она проходит через ось  $z$  и биссектрису угла между локальными осями  $x$  и  $y$ , т. е.  $n_x = n_y$ ).

В этом случае

$$B_1 = 4(n+1)a^2, \quad B_2 = 0.5(n-1)^2a^2 \{1 - g^{-2}g_m^{-2}(17.1 \cos^2\theta - 0.08)^2\}, \quad (19)$$

$$\Delta\omega^2 = \omega_0^2 g_m^2 g^{-2}, \quad g^2 = 13.1 \cos^2\theta + 2.19, \quad g_m^2 = 18.49 \cos^2\theta + 0.48,$$

где  $\theta$  — угол между осью  $z$  и полем,  $\omega_0$  — фиксированная частота переменного поля ( $2\pi \cdot 9.25 \text{ ГГц}$ ). Подбирая еще параметр  $a$  таким образом, чтобы в  $z$ -ориентации расчетная скорость релаксации совпала с экспериментальной, и откладывая скорость релаксации для каждой ориентации как функцию соответствующего значения величины внешнего магнитного поля, удастся удовлетворительно воспроизвести ход экспериментальных точек на рис. 4 (расчетные скорости изображены на рисунке сплошной кривой).

При ориентации поля вдоль главных осей  $g$ -тензора коэффициент  $B_2$  обращается в нуль, и зависимость скорости релаксации от величины поля в этих ориентациях в идеальных кристаллах, согласно излагаемой теории, должна отсутствовать (ср. [19, 21]). Можно, однако, ожидать, что в кристалле имеется достаточное количество позиций примесных центров с пониженной симметрией и заметным отклонением осей  $g$ -тензоров от кристаллических. Уже при  $B_2 \approx B_1$  релаксация таких центров существенно зависит от  $|\mathbf{H}|$ . Причиной таких искажений может быть как обсуждавшееся выше несовершенство кристаллов, так и сами парамагнитные примеси, концентрация которых ( $\approx 1\%$ ) достаточно велика. При такой концентрации спины должны быть сильно

связаны друг с другом и релаксировать как единая система, что и обеспечивает общую полевую зависимость скорости релаксации. Для проверки этой точки зрения желательное проведение исследований концентрационной зависимости времен релаксации, особенно в области очень низких концентраций.

Отметим еще одно возможное объяснение зависимости скорости релаксации от величины магнитного поля, связанное с близостью частот оптических фононов к частоте перехода примесного иона в возбужденное состояние  $\Delta$ . Если край фононной полосы близок к  $\Delta$ , то степень участия оптических фононов в двухступенчатых процессах релаксации определяется перекрыванием этой полосы с функцией формы линии возбуждения иона. С ростом магнитного поля эта линия, обладающая шириной  $\gamma$ , перемещается в пределах небольшого интервала 2–3 см<sup>-1</sup>, но этого может быть достаточно для заметного увеличения упомянутого перекрывания и, соответственно, ускорения релаксации с участием оптических фононов. Возможно, этот механизм дополняет указанный ранее, способствуя более яркому проявлению полевой зависимости спин-решеточной релаксации.

Таким образом, обнаруженная в области высоких температур полевая зависимость времени спин-решеточной релаксации ионов Nd<sup>3+</sup> в YAG, вероятнее всего, объясняется как специфическое проявление вырождения возбужденного уровня, участвующего в процессе двухступенчатой релаксации. С этим представлением согласуется и тот факт, что температурно-зависимая часть ширины линий ЭПР от поля не зависит, ибо она определяется вероятностью прямых процессов перехода из основных состояний в возбужденные и поэтому не зависит от того, вырождены последние или нет. Поэтому же оценки времени релаксации из ширины лучше согласуются с импульсными измерениями  $T_1^{-1}$  при больших значениях магнитного поля.

Для яркого проявления полевой зависимости времени спин-решеточной релаксации, согласно формуле (11), необходим ряд условий: достаточно малое время жизни промежуточного уровня ( $\gamma \geq \omega_0$ ), достаточно большой коэффициент  $B_2$  ( $B_2 > B_1$ ). Величина  $\gamma$  пропорциональна плотности распределения фононов  $\rho(\Delta)$ , и увеличение дебаевского значения плотности из-за наличия оптических колебаний с частотой, близкой к энергии возбуждения иона  $\Delta$ , возможно, играет определенную роль в том, что система YAG:Nd оказывается удобной для наблюдения указанной зависимости.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем основные результаты проведенного нами исследования спин-решеточной релаксации примесных ионов Nd<sup>3+</sup> в YAG.

1. Низкотемпературная релаксация существенно определяется способом приготовления образцов. В наиболее «совершенных» кристаллах релаксация происходит посредством обычных прямых процессов переноса энергии в фононную систему. Наличие дефектов значительно ускоряет релаксацию.

2. При высоких температурах различие в скоростях релаксации разных образцов сглаживается. Перенос энергии ионов в решетку осуществляется двухступенчатым процессом через промежуточный уровень с энергией возбуждения  $\Delta \sim 130$  см<sup>-1</sup>. Обнаружена сильная зависимость релаксации от внешнего магнитного поля. До сих пор о такой зависимости в экспериментах на каких-либо системах не сообщалось.

3. Вероятной причиной указанной зависимости является квазивыврождение возбужденного дублетного уровня иона, когда расщепление дублета сопоставимо по величине с обратным временем жизни состояний. Наличие в решетке YAG оптических колебаний с частотами близкими к  $\Delta$ , по-видимому, способствует уменьшению этого времени, а также более яркому проявлению полевой зависимости скорости релаксации.

Авторы признательны Б. З. Малкину за обсуждения и предоставление данных для расчета  $g$ -факторов, а также Г. А. Ермакову и Е. В. Антонову за предоставление монокристаллов для исследования.

## Литература

1. А. А. Каминский, *Лазерные кристаллы*, Наука, Москва (1975).
2. I. Svare and G. Seidel, *Paramagnetic Resonance*, N.Y.-London, Acad. Press, (1963), Vol. 2, p. 430.
3. C. Y. Huang, *Phys. Rev.* **139**, A241 (1965).
4. N. T. McDevitt, *J. Opt. Soc. Amer.* **59**, 1240 (1969).
5. J. P. Hurrell, S. P. S. Porto, I. F. Chang et al., *Phys. Rev.* **173**, 851 (1968).
6. G. A. Slack, D. W. Oliver, R. M. Chrenko et al., *Phys. Rev.* **177**, 1308 (1969).
7. Х. С. Багдасаров, Д. М. Дараселия, А. А. Маненков, Письма в ЖЭТФ **8**, 529 (1965).
8. Э. П. Николова, Б. Л. Тиман, ЖПС **36**, 479 (1982).
9. Г. М. Жидомиров, Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков и др., *Интерпретация сложных спектров ЭПР*, Наука, Москва (1975).
10. Gh. Cristea, T. L. Bohan, and H. J. Stapleton, *Phys. Rev. B* **4**, 2081 (1971).
11. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
12. Л. К. Аминов, И. Н. Куркин, ФТТ **37**, 2684 (1995).
13. М. Х. Ашуров, Ю. К. Воронько, В. В. Осико и др., в сб. *Спектроскопия кристаллов*, Наука, Ленинград (1978), с. 71.
14. R. K. Watts, W. C. Holton, *J. Appl. Phys.* **45**, 873 (1974).
15. И. Н. Куркин, К. П. Чернов, ЖЭТФ **83**, 1072 (1982).
16. Л. К. Аминов, В. А. Иваньшин, И. Н. Куркин, в сб. *Парамагнитный резонанс*, Издательство КГУ, Казань (1990), вып. 23, с. 3.
17. К. Джеффрис, *Динамическая поляризация ядер*, Мир, Москва (1965).
18. C. A. Morrison, D. E. Wortman, and N. Karayianis, *J. Phys. C* **9**, L 191 (1976).
19. J. W. Culvahouse and P. M. Richards, *Phys. Rev.* **178**, 485 (1969).
20. И. В. Александров, К. К. Пухов, ФТТ **9**, 1159 (1967).
21. И. В. Александров, К. К. Пухов, в сб. *Парамагнитный резонанс 1944-1969*, Наука, Москва (1971), с. 162.
22. S. K. Lyo, *Phys. Rev. B* **5**, 795 (1972).
23. С. А. Альтшулер, В. И. Кротов, Б. З. Малкин, Письма в ЖЭТФ **32**, 232 (1980).