

УДК 537.635:537.611.43

©1995

ОСОБЕННОСТИ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ИОНОВ Yb^{3+} В ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

*В.С.Вишнин, И.А.Громов, С.Б.Орлинский,
Р.М.Разматуллин, Ю.К.Розенцвайг*

Казанский государственный университет
(Поступила в Редакцию 22 ноября 1993 г.
В окончательной редакции 16 января 1995 г.)

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования температурных, концентрационных и размерных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} в фосфатных стеклах методом электронного спинового эха. Предложена модель спин-решеточной релаксации, позволяющая объяснить эксперимент на основе учета особенностей стекольного состояния.

В неорганических стеклах спектральная плотность колебательных состояний в низкоэнергетической области имеет две особенности, отличающие ее от дебаевского спектра. При энергиях меньше 1 К плотность колебательных состояний постоянна, а в области энергий 3–15 К превышает дебаевскую в 2–6 раз. Первая особенность объясняется общепринятой моделью двухуровневых центров, природа второй до конца неясна. Однако в разработанных моделях [1] предполагается, что эта особенность обусловлена колебательными возбуждениями, локализованными на масштабах 1–2 нм и несущими информацию о структуре стекол. Можно предположить, что локализованные колебательные возбуждения должны проявиться в спин-решеточной релаксации (СРР) примесных парамагнитных ионов в стеклах [2,3]. Однако в экспериментальных исследованиях СРР [4–6] это не установлено.

В данной статье представлены результаты исследования СРР ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле (ФС). Отметим, что этот объект изучался ранее методом электронного спинового эха (ЭСЭ) [7], однако основная цель [7] заключалась в том, чтобы показать информативность метода ЭСЭ для исследования стекол. Существенных особенностей СРР, присущих стеклу, отмечено не было. Цель данной работы состояла в том, чтобы определить возможные аномалии прямых и рамановских процессов СРР, обусловленные особенностями строения стекла, и установить влияние локализованных колебаний на СРР.

Эксперименты проводились методом ЭСЭ, который более эффективен для измерений времен СРР в активированных стеклах, чем традиционный метод импульсного насыщения переходов стационарного

ЭПР. Основная причина этого заключается в том, что метод ЭСЭ позволяет спектрально селективно изучать спиновые пакеты неоднородно уширенных линий ЭПР редкоземельных элементов в стеклах и исследовать их динамику.

Исследовались ФС состава $75\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{La}_2\text{O}_3$, содержание иттербия варьировалось путем замещения La_2O_3 на Yb_2O_3 следующих в концентрациях x (mol.%): I — 0.03, II — 0.1, III — 0.3. Образцы были синтезированы в ВНИ «ГОИ им.Вавилова» (С.-Петербург).

Редкоземельные ионы Yb^{3+} являются удобным парамагнитным зондом при изучении прямых и рамановских процессов СРР. Орбаховские процессы СРР обычно неэффективны, так как энергия первого возбужденного дублета иона Yb^{3+} , как правило, довольно велика. Электронная конфигурация незаполненной оболочки иона Yb^{3+} — $4f^{13}$, основное состояние $^2F_{7/2}$ расщепляется электрическим полем матрицы на четыре кramerсовых дублета. Структура штарковских уровней основного терма иона Yb^{3+} в ФС предложена в [8] из анализа оптических спектров. Энергии возбужденных уровней нижайшего терма составляют $\sim 238; 464; 780 \text{ cm}^{-1}$. Авторы [8] сделали вывод об искаженном октаэдрическом окружении редкоземельного иона. Исследования спектров ЭПР методом ЭСЭ [9] согласуются с этим выводом.

1. Экспериментальные результаты

Измерения времен СРР T_1 проведены на спектрометре ЭСЭ с рабочей частотой 9.4 GHz и временным разрешением 10^{-7} s в температурном интервале 1.6–7 К. Для устранения возможного нагрева образца некоторые измерения были проведены в среде жидкого гелия.

Спектр ЭПР ионов Yb^{3+} , измеренный с помощью двухимпульсного ЭСЭ, показан на рис. 1. На графике представлены спектры ЭПР, нормированные к максимальной амплитуде эха. Принадлежность линии ЭПР ионам иттербия доказывается изменением ее интенсивности

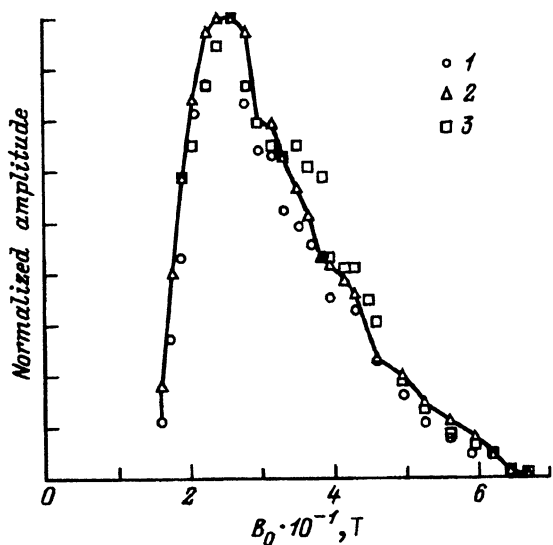


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле.

$T = 4.2 \text{ K}$; $\nu = 9.4 \text{ GHz}$; x (mol.%):
1 — 0.03 (образец I), 2 — 0.1 (образец II), 3 — (образец III).

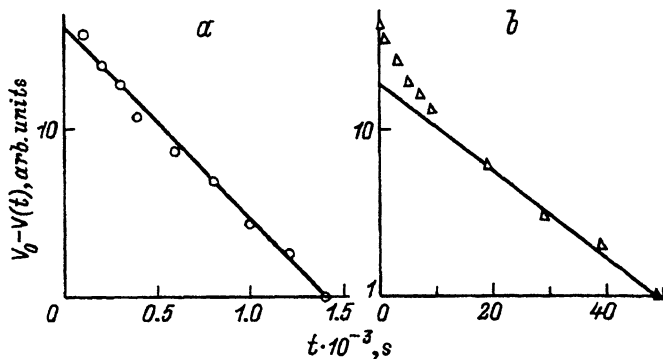


Рис. 2. Кинетики восстановления амплитуды ЭСЭ $V_0 - V(t)$ после насыщающего импульса.

Прямая линия — зависимость $V_0 - V(t) = V_0 \exp(-t/T_1)$. $x = 0.03 \text{ mol.}\%$ (образец I); T (K): $a - 3.9$, $b - 2.0$.

пропорционально количеству окиси иттербия, вводимой в шихту. Ширина линии ЭПР Yb^{3+} соизмерима со значением величина магнитного поля, соответствующей максимуму интенсивности линии ЭПР.

Измерение времени СРР проводилось по известной методике [10], в которой перед парой импульсов, формирующих эхо, подается длинный СВЧ-импульс, насыщающий спин-систему. Длительность импульса устанавливалась такой, чтобы экспоненциальный хвост кривой восстановления намагниченности не изменялся при дальнейшем увеличении насыщающего импульса. При мощностях насыщающего импульса $P \sim 50 \text{ mW}$ и 1 W его длительность составила 2 ms и $200 \mu\text{s}$ соответственно.

Эксперименты показали, что кинетика восстановления амплитуды ЭСЭ после насыщающего импульса была неэкспоненциальна, времена СРР извлекались из экспоненциального хвоста. Однако в интервале температур, где доминируют рамановские процессы, релаксационная кривая была практически экспоненциальна. В области температур, где преобладают прямые процессы СРР, ее неэкспоненциальность была более существенна. На рис. 2 представлены типичные кинетики восстановления амплитуды ЭСЭ после насыщающего импульса. Температурные зависимости скорости СРР были измерены при двух значениях внешнего магнитного поля: на максимуме линии ЭПР при $B_0 = 0.26 \text{ T}$ и на сильнополевом крыле при $B_0 = 0.5 \text{ T}$. Экспериментальные зависимости скорости СРР T_1^{-1} от температуры, концентрации и размера образцов представлены на рис. 3-5. Отметим следующие особенности полученных результатов.

Температурные зависимости скорости СРР T_1^{-1} при $T > 4 \text{ K}$ для всех исследованных образцов (в пределах ошибки эксперимента) описываются рамановским процессом $T_1^{-1} \sim T^9$. На рис. 3 приведены температурные зависимости T_1^{-1} для образца I с наименьшей концентрацией ионов Yb^{3+} при двух значениях магнитного поля и для образца III с наибольшей концентрацией примесных ионов в поле $B_0 = 0.5 \text{ T}$. Прямая линия на рис. 3 — зависимость $T_1^{-1} \sim T^9$. При температурах $T < 4.0 \text{ K}$ обнаружена зависимость T_1^{-1} от концентрации активатора и магнитного поля.

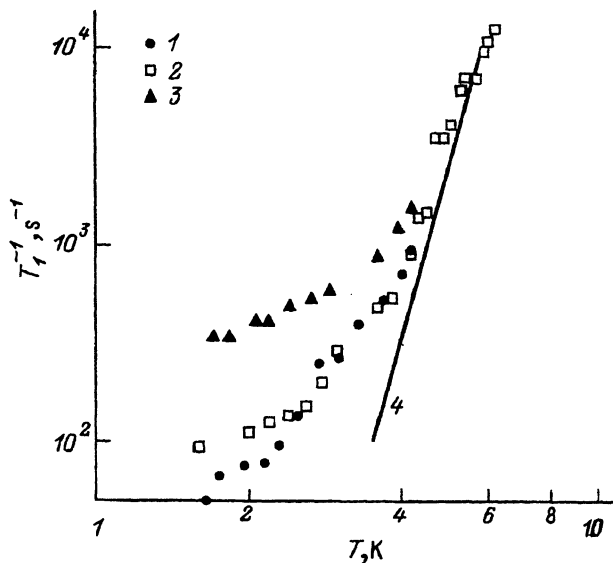


Рис. 3. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле.

$\nu = 9.4$ GHz; x (mol.%) и $B_0(T)$ соответственно: 1 — 0.03 (образец I) и 0.5, 2 — 0.03 (образец I) и 0.26, 3 — 0.3 (образец III) и 0.5, 4 — зависимость $1/T_1 \sim T^9$.

В области температур, где доминирует прямой процесс, исследована зависимость T_1^{-1} от размеров образца. Для этого образцы ФС I и III были вырезаны в виде прямоугольного параллелепипеда размером $3 \times 2.6 \times 2.2$ мм. Затем последовательно стачивалась одна грань образца, перпендикулярная наименьшему размеру l . Размерная зависимость $T_1^{-1}(l)$ проявляется при l меньше 0.5 мм. Результаты измерений представлены на рис. 4.

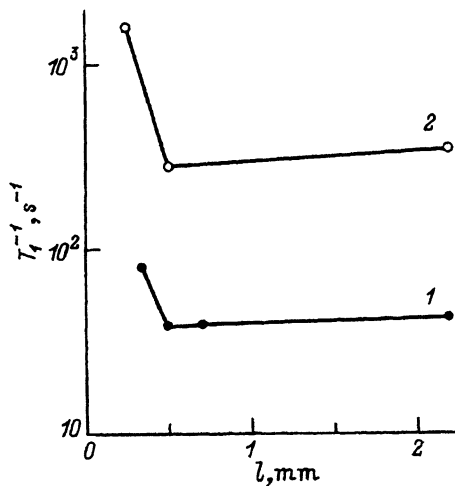


Рис. 4. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле от размеров образца l .

$T = 1.65$ K; $B_0 \approx 0.5$ T; $\nu = 9.4$ GHz; x (mol.%) : 1 — 0.03 (образец I), 2 — 0.3 (образец III).

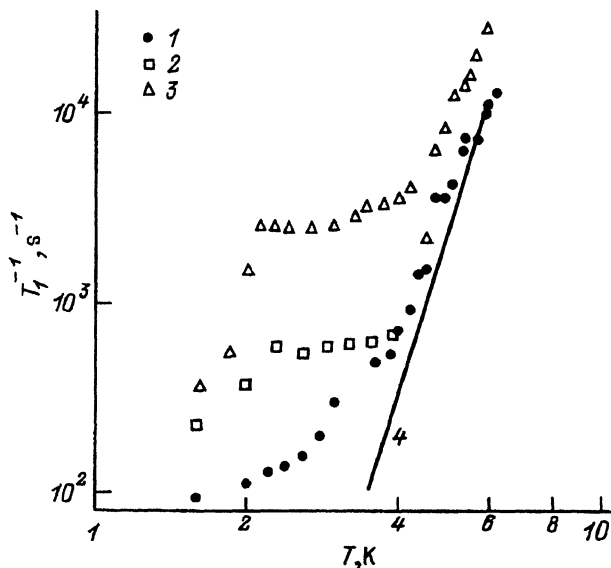


Рис. 5. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле.

$B_0 \approx 0.26$ Т; $\nu = 9.4$ GHz; x (mol.%): 1 — 0.03 (образец I), 2 — 0.1 (образец II), 3 — 0.3 (образец III), 4 — зависимость $1/T_1 \sim T^9$.

Для образцов II, III с большой концентрацией Yb^{3+} при $B_0 = 0.26$ Т и в узком диапазоне полей (несколько сотых теслы) в температурной зависимости T_1^{-1} наблюдается плато — температурно-независимый участок (рис. 5). Кроме того, скорость T_1^{-1} больше в образце с большей концентрацией активатора x . Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что в области низких температур наблюдается резонансная кроссрелаксация.

С учетом изложенного температурная зависимость скорости T_1^{-1} при $B_0 = 0.26$ Т была интерпретирована в виде суммы трех вкладов

$$T_1^{-1} = AT + CT^9 + W(x), \quad (1)$$

где первое слагаемое — прямой, а второе — рамановский процессы, третье слагаемое описывает кроссрелаксационный процесс, зависящий от концентрации ионов Yb^{3+} . Кроссрелаксационный процесс обеспечивает перенос спинового возбуждения к быстрорелаксирующему центру (БЦ), который релаксирует непосредственно в решетку. Природа БЦ и функциональный вид $W(x)$ обсуждаются далее.

2. Обсуждение результатов

а) Влияние локализованных колебаний, присущих стеклам, на СРР парамагнитной примеси может проявиться в том, что величина температуры Дебая Θ_{slr} , извлекаемой из описания экспериментальных температурных зависимостей скорости СРР рамановского процесса, оказывается существенно меньше температуры Дебая Θ_d , получаемой

стандартными методами. Аналогичное поведение Θ_{slr} наблюдалось при исследованиях СРР в кристаллах [11-14]. В [11,15] было показано, что экспериментально наблюдаемое соотношение $\Theta_{slr} < \Theta_d$ связано с несоответствием реального фононного спектра дебаевскому. При этом Θ_{slr} оказывалась различной для разных ионов в одной матрице и для одинаковых ионов, расположенных в разных узлах кристаллической решетки. Это дало основание считать, что Θ_{slr} характеризует определенную часть реального фононного спектра кристалла, ответственную за взаимодействие с парамагнитными ионами.

В стеклах несоответствие плотности колебательного спектра дебаевскому известно и его особенность в диапазоне температур 3-15 К связывается с локализованными колебаниями. Для ФС величину температуры Дебая Θ_d можно вычислить по формуле [16], используя измеренные значения скоростей звука в ФС [17]: $v_l = 4.57 \cdot 10^3$ м/с (продольная) и $v_t = 2.68 \cdot 10^3$ м/с (поперечная). Средняя скорость звука v_m может быть вычислена по формуле $v_m = [1/3(2/v_l^3 + 1/v_t^3)]^{-1/3} = 2.97 \cdot 10^3$ м/с. В результате получим $\Theta_d = 350$ К. Определить Θ_{slr} для Yb^{3+} в ФС методом ЭСЭ не удалось из-за слишком коротких времен фазовой релаксации. Однако значение величины $\Theta_{slr} = 160$ К для ФС, активированного Yb^{3+} , известно из результатов исследования температурной зависимости скорости СРР T_{1N}^{-1} ядер ^{31}P [17]. Зависимость T_{1N}^{-1} от температуры определяется парамагнитной релаксацией ионов Yb^{3+} и имеет вид $T_{1N}^{-1} \sim T^9(160/T)$. Таким образом, для ФС активированного Yb^{3+} , реализуется соотношение $\Theta_{slr} < \Theta_d$. Мы предполагаем, что это неравенство обусловлено локализованными колебаниями, присущими стеклу.

Пример соотношения $\Theta_{slr} < \Theta_d$ для стекол дает также работа [4]. При описании экспериментальных результатов для силикатного стекла, активированного иттербием, к виду $T_1^{-1} \sim CT^9$, в [4] получили $\Theta_{slr} = 40$ К. Известно, что температура Дебая для этого стекла по разным оценкам и измерениям составляет от 312 до 475 К. Это позволяет предположить, что значительная часть спектра колебаний решетки в стекле, исследованном в [4], относится к локализованным возбуждениям.

б) Перейдем к анализу вклада кроссрелаксации в СРР, обозначенного $W(x)$ в (1) и связанного с БЦ. Анализ экспериментальных результатов был проведен по методу, описанному в [18], для случая однородного распределения примесей. Модель СРР через БЦ вследствие кроссрелаксации изображена на рис. 6. Решение кинетических уравнений для рассматриваемой системы приводит к двум экспонентам в кривой восстановления сигнала ЭПР с характерными временами релаксации τ_1 и τ_2 . При $N_1 \gg N_2$ [18]

$$\tau_1^{-1} \approx \frac{1}{T_1} + \frac{\frac{N_2}{N_1 T_{21}} \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_1} \right)}{\frac{1}{T_{21}} + \frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_1}}, \quad (2)$$

$$\tau_2^{-1} \approx \frac{1}{T_1^*} + \frac{1}{T_{21}}, \quad (3)$$

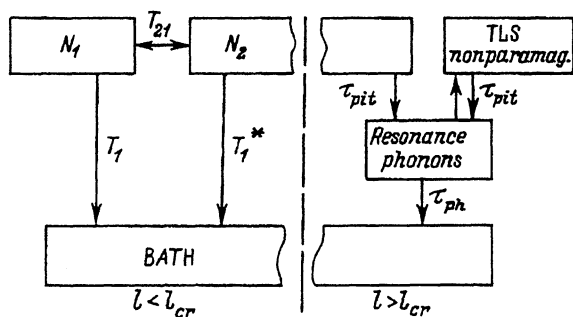
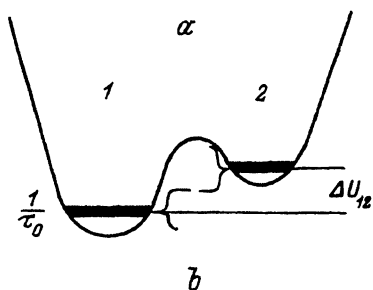


Рис. 6. Схема спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} через БЦ вследствие кроссрелаксации.

В (2) и (3) N_1 — количество основных ионов Yb^{3+} ($N_1 = x$), N_2 — количество БЦ; T_1, T_1^* — времена СРР Yb^{3+} и БЦ соответственно; T_{21} — время кроссрелаксации. Формулы (2) и (3) приводят к весьма разнообразным температурным и концентрационным зависимостям скоростей СРР.

В частном случае (i) быстрой СРР БЦ, когда $1/T_1^* \gg 1/T_{21} \gg N_1/N_2 T_1$, тогда из (2) и (3) имеем $\tau_1^{-1} \sim N_2/N_1 T_{21}$, а $\tau_2^{-1} \sim 1/T_1^*$. Для этой ситуации характерны участки, где скорость СРР не зависит от температуры. Однако и для противоположного предела (ii) быстрой кроссрелаксации $1/T_{21} \gg 1/T_1^* \gg 1/T_1$, тогда из (2) и (3) имеем $\tau_1^{-1} \sim N_2/N_1 T_1^*$, а $\tau_2^{-1} \sim 1/T_{21}$. И здесь также возможна ситуация, когда скорость СРР не будет зависеть от температуры. Рассмотрим возможную природу этих процессов СРР и предлагаемую модель более подробно.

В качестве БЦ мы будем рассматривать локальный парамагнитный центр, обладающий многоямным потенциалом и туннелирующий между состояниями различных ям. В дальнейшем мы будем обсуждать случай локализованных в отдельных ямах состояний, что соответствует малости туннельного матричного элемента по сравнению с естественной шириной уровня $1/\tau_0$, либо по сравнению с расщеплением между одноямыми состояниями ΔU_{ij} во внутреннем случайном (дефектном) поле.

В [19–22] было показано, что в такой ситуации при приложении внешнего магнитного поля B_0 возникает БЦ, а именно тогда, когда среднее зеемановское расщепление $\beta B_0(g_1 + g_2)/2$, где g_1, g_2 — g -факторы спиновых состояний в потенциальных ямах 1 и 2, между которыми происходит туннельный переход, равно (с точностью до $1/\tau_0$) соответствующей величине ΔU_{12} . В этом случае состояния с различной проекцией спина и в различных ямах оказываются в резонансе. Если при-

взять во внимание спин-флип туннельные переходы (прежде всего вследствие спин-орбитального туннелирования ^[19]) между этими состояниями, возникает БЦ. Скорость СРР такого БЦ в ситуации узкого горла на туннельных переходах представляется в виде ^[19-22]

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{|\lambda'|^2}{\frac{1}{\tau_0} + (\Delta U - \frac{g_1 + g_2}{2} \beta B_0)^2 \tau_0}. \quad (4)$$

Здесь λ' — туннельный матричный элемент для перехода с изменением спинового состояния. Величина $1/\tau_0$ в ситуации парамагнитной системы состоит из двух вкладов ^[22]

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{ss}}, \quad (5)$$

где $1/\tau_{ph}$ связано с упругим рассеянием фононов на одноименных состояниях (что, в частности, приводит к $1/\tau_{ph} \sim T^7$), $1/\tau_{ss}$ связано со спин-спиновой кроссрелаксацией. В рассматриваемой ситуации небольшой концентрации парамагнитных центров (когда $1/\tau_{ss}$ достаточно велико) и низких температур (когда $1/\tau_{ph}$ достаточно мало) выполняется неравенство

$$\frac{1}{\tau_{ss}} \gg \frac{1}{\tau_{ph}}, \quad (6)$$

что в резонансной ситуации $\Delta U \approx (g_1 + g_2) B_0 \beta / 2$ приводит к

$$\frac{1}{T_1^*} \cong |\lambda'|^2 \tau_{ss}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что $1/T_1^*$ обладает слабой температурной зависимостью и падает с ростом концентрации парамагнитных центров.

Дальнейшее рассмотрение требует выделения двух возможных случаев реализации туннелирующих БЦ в стекле. Во-первых, когда БЦ сформирован парамагнитным туннелирующим центром, не связанным с парамагнитной примесью Yb^{3+} (например, оборванными связями). Во-вторых, когда БЦ представляет собой парамагнитную примесь Yb^{3+} , находящуюся вблизи двухуровневой туннелирующей системы в стекле.

Если $\tilde{g}(\Delta U)$ — функция распределения расщеплений энергий одноименных состояний в стекле, то в первом случае число БЦ обладает концентрационной и магнитополевой зависимостями

$$N_2 \sim \frac{1}{\tau_{ss}(x)} \tilde{g} \left(\frac{(g_1 + g_2)}{2} \beta B_0 \right), \quad (8)$$

в то время как во втором случае

$$N_2 \sim \frac{x}{\tau_{ss}(x)} \tilde{g} \left(\frac{(g_1 + g_2)}{2} \beta B_0 \right). \quad (9)$$

В результате в первом случае для предела (i), $1/T_1^* \gg 1/T_{21}$, как следует из (2)-(4), (7), имеем

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \frac{1}{x} \left(\frac{1}{\tau_{ss}(x)} \right)^2 \tilde{g} \left(\frac{(g_1 + g_2)}{2} \beta B_0 \right), \quad (10)$$

$$\frac{1}{\tau_2} \approx |\lambda'|^2 \tau_{ss}(x), \quad (11)$$

в то время как для второго случая

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \left(\frac{1}{\tau_{ss}(x)} \right)^2 \tilde{g} \left(\frac{(g_1 + g_2)}{2} \beta B_0 \right), \quad (12)$$

$$\frac{1}{\tau_2} \approx |\lambda'|^2 \tau_{ss}(x). \quad (13)$$

В пределе же быстрой спин-спиновой кроссрелаксации (ii), $1/T_{21} \gg \gg 1/T_1^*$, получаем иные зависимости. Так, в первом случае, как следует из (2)–(4), (7), имеем

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \frac{|\lambda'|^2}{x} \tilde{g} \left(\frac{(g_1 + g_2)}{2} \beta B_0 \right), \quad (14)$$

$$\frac{1}{\tau_2} \approx \frac{1}{\tau_{ss}(x)}, \quad (15)$$

в то время как для второго случая

$$\frac{1}{\tau_1} \sim |\lambda'|^2 \tilde{g} \left(\frac{(g_1 + g_2)}{2} \beta B_0 \right), \quad (16)$$

$$\frac{1}{\tau_2} \approx \frac{1}{\tau_{ss}(x)}. \quad (17)$$

В дальнейшем мы будем рассматривать гауссово распределение $\tilde{g}(\Delta U)$. Это соответствует, в частности, случаю сильной корреляции между туннелирующими центрами, однако, в ситуации, когда температура образца выше температуры перехода T_g в фазу псевдоспинового ориентационного стекла. Особенности $\tilde{g}(\Delta U)$ в области $T < T_g$ и соответствующее изменение СРР будут обсуждаться в дальнейшем. Но по крайней мере для $T \geq T_g$ (где $T_g \cong 1.5$ К, как будет показано далее) использование гауссиана как модельной функции распределения по ΔU в рассматриваемом случае представляется оправданным. В результате имеем

$$\tilde{g} \left(\frac{(g_1 + g_2)}{2} \beta B_0 \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp - \left(\frac{\left(\frac{g_1 + g_2}{2} \beta B_0 \right)^2}{2\sigma} \right), \quad (18)$$

где второй момент функции распределения σ может быть в нашем случае представлен в виде $\sigma = 0.5(\alpha + \beta x)$. Последнее слагаемое в этом выражении описывает уширение, индуцированное примесью Yb^{3+} .

Основные черты поведения кроссрелаксационной части СРР, которые мы будем использовать при анализе, состоят в следующем: 1) существование температурно-независимых участков в $1/T_1(T)$; 2) достаточно большая величина $1/T_1$ на этих участках; 3) заметное ускорение СРР с ростом концентрации; 4) существенное замедление СРР в этой области при переходе на высокополевое крыло линии ЭПР, где магнитное поле примерно в два раза выше, чем в центре линии (наблюдавшееся аналогичное поведение СРР при переходе на низкополевое

крыло линии ЭПР может быть связано с вкладом от других центров и не будет анализироваться в рамках предлагаемой здесь простой модели). С учетом этих экспериментальных фактов и предыдущего анализа мы приходим к выводу о том, что, хотя факты существования температурно-независимого ускорения СРР и замедления СРР с ростом магнитного поля могут быть объяснены во всех четырех рассмотренных выше пределах, концентрационная зависимость $1/\tau_1$ позволяет оставить для дальнейшего согласования и сравнения с экспериментом лишь два из них, а именно первый случай в пределе (i) сильного БЦ, когда

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \frac{x}{\sqrt{\alpha + \beta x}} \exp - \left(\frac{(\frac{g_1 + g_2}{2} \beta B_0)^2}{\alpha + \beta x} \right), \quad (19)$$

$$\frac{1}{\tau_2} \sim \frac{1}{x}, \quad (20)$$

и второй случай в пределе (ii) быстрой спин-спиновой кроссрелаксации

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \frac{1}{\sqrt{\alpha + \beta x}} \exp - \left(\frac{(\frac{g_1 + g_2}{2} \beta B_0)^2}{\alpha + \beta x} \right), \quad (21)$$

$$\frac{1}{\tau_2} \sim x. \quad (22)$$

Здесь мы учитывали, что $1/\tau_{ss} \sim x$. Результаты эксперимента по исследованию $1/\tau_1(x, B_0)$ -зависимостей находят объяснение на основе (19) при $\alpha = (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-47}$, $\beta = (3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-66}$ и на основе (21) при $\alpha = (7.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-48}$, $\beta = (2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-66}$. Выбор между этими двумя ситуациями может быть сделан на основе сравнения поведения $1/\tau_2(x)$ на эксперименте и модельными предельными выражениями (20) и (22) для $1/\tau_2(x)$, которые указывают на противоположный характер зависимости $1/\tau_2(x)$ в этих двух случаях. Эксперимент показал безусловное возрастание $1/\tau_2(x)$ с ростом x , причем по закону, соответствующему $1/\tau_2(x) \sim x$ в пределах ошибки эксперимента (при $x = 0.3 \text{ mol.}\%$ величина $1/\tau_2(x) = 6.45 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, в то время как при $x = 0.1 \text{ mol.}\%$ величина $1/\tau_2(x) = 1.9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$). Это указывает на реализацию предела (ii) быстрой спин-спиновой релаксации, когда узкое горло всего процесса СРР определяется БЦ. При этом БЦ являются ионы Yb^{3+} , находящиеся вблизи двухуровневых туннелирующих систем в стекле.

Рассматриваемая модель позволяет также объяснить и резкое уменьшение скорости СРР при $T \leq 1.5 \text{ K}$. Это обстоятельство может быть связано с тем, что двухуровневые туннелирующие системы (концентрация которых может существенно превышать концентрацию парамагнитных центров Yb^{3+}) эффективно взаимодействуют друг с другом вследствие косвенного взаимодействия через поле акустических фононов [23, 24]. Поэтому при понижении температуры возможна реализация перколяционного фазового перехода, в результате которого система туннелирующих псевдоспинов оказывается в фазе ориентационного стекла. Оценки показывают, что для разумной концентрации двухуровневых туннелирующих систем порядка $x \sim 0.1\%$ и величины

равновесных искажений в области их локализации порядка $\sim 0.5 \text{ \AA}$, величина температуры перехода в фазу ориентационного псевдоспинового стекла T_g оказывается порядка нескольких градусов Кельвина. Последнее прекрасно согласуется с предположением, что в исследуемом случае $T_g \cong 1.5 \text{ К}$. Именно это предположение позволяет объяснить резкое замедление СРР при $T \leq 1.5 \text{ К}$.

Действительно, в фазе ориентационного псевдоспинового стекла функция распределения $\tilde{g}(\Delta U)$ имеет резкий провал и минимум при $\Delta U \approx 0$. Это связано с появлением ближнего порядка в системе псевдоспинов вследствие корреляции их ориентаций. В результате актуальные для эффекта БЦ значения $\Delta U = \frac{g_1 + g_2}{2} \beta B_0$, при используемых магнитных полях порядка 0.5 Т вследствие своей относительной малости оказываются в области этого провала $\tilde{g}(\Delta U)$. Последнее резко уменьшает число БЦ при $T \leq T_g = 1.5 \text{ К}$, а тем самым и скорость СРР при $T \leq 1.5 \text{ К}$.

с) Неожиданный размерный эффект наблюдался в области температур, соответствующих области доминирования прямого процесса СРР (рис. 4). Естественно предположить, что обнаруженный критический размер $l \approx 0.5 \text{ нм}$, который является пороговым для проявления размерного эффекта, связан с характеристическими временами установления равновесия в колебательной системе стекла. С другой стороны, необходимо выделить три колебательные подсистемы в стекле, участвующие в процессе низкотемпературной СРР. Это (j) термостат тепловых фононов, (jj) система резонансных фононов и (jjj) двухуровневые туннелирующие системы, в спектре которых содержатся энергетические зазоры, резонансные с ЭПР-квантом и являющиеся БЦ (т.е. вблизи которых нет ионов Yb^{3+}). Рассмотрим в связи с этим более подробно процесс СРР БЦ, который является доминирующим в нашем случае.

Собственно процесс спин-фононной релаксации БЦ состоит из двух последовательных процессов: резонансного спин-флип туннелирования (со скоростью $1/T_1^*$) и фононно-индуцированного туннелирования (ФИТ) на частоте ЭПР-кванта, которое происходит с сохранением спинового состояния. При этом скорость последнего $1/\tau_{\text{pit}}$ определяет не только скорость рождения резонансных фононов, но и скорость поглощения резонансного фонона двухуровневой туннелирующей системой (не связанной с ионом Yb^{3+}) и его последующего переизлучения ею, в результате чего двухуровневые туннелирующие системы участвуют в эффекте пленения резонансного фонона. Наконец, третьим важным параметром задачи является скорость $1/\tau_{\text{ph}}$ установления термодинамического равновесия длинноволновых фононов, которая при рассматриваемых низких температурах определяется рассеянием на поверхности образца и ангармоническими процессами соответственно

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph}}} = \frac{1}{\tau_{\text{ph}}^{(1)}} + \frac{1}{\tau_{\text{ph}}^{(a)}}. \quad (23)$$

Первое слагаемое в (23) может быть представлено в виде $\frac{1}{\tau_{\text{ph}}^{(1)}} \approx \left(\frac{l}{v}\right)^{-1}$, где v — скорость звука, l — длина образца. Важным обстоятельством является то, что узким горлом в СРР БЦ является резонанс-

ное спин-флип туннелирование, что прямо следует из характера температурной зависимости СРР. Это означает, что $1/\tau_{\text{pit}} > 1/T_1^*$, $1/\tau_{\text{ph}} > 1/T_1^*$. Однако возникающие в результате ФИТ БЦ резонансные фононы обладают замедленной результирующей скоростью передачи своей энергии в термостат тепловых фононов за счет эффекта пленения резонансных фононов двухуровневыми туннелирующими системами. Это приводит к результирующей скорости СРР БЦ в виде

$$\frac{1}{\tau_1^*} = \frac{1}{T_1^*} \left(\frac{\frac{1}{\tau_{\text{ph}}}}{\frac{1}{\tau_{\text{ph}}} + \frac{1}{\tau_{\text{pit}}}} \right), \quad (24)$$

где второй сомножитель связан с эффектом пленения резонансных фононов и обладает весьма слабой температурной зависимостью. Действительно, $1/\tau_{\text{pit}}$ резонансных фононов не зависит от температуры, а в уравнении (23) для $1/\tau_{\text{ph}}$ от температуры зависит лишь $1/\tau_{\text{ph}}^{(a)} \sim T$ для актуального агармонического процесса третьего порядка. Схема СРР БЦ представлена на рис. 6. Отметим, что (24) сводится к (4) при $1/\tau_{\text{ph}} \gg 1/\tau_{\text{pit}}$, т.е. для достаточно быстрого установления термодинамического равновесия в фононной системе.

Из (23), (24) прямо следует, что для достаточно больших образцов, когда $l < 1/\tau_{\text{ph}}^{(a)}$, зависимостью $1/\tau_1^*(l)$ можно пренебречь. Однако при достижении критического значения $l = l_{\text{cr}}$, где

$$l_{\text{cr}} = v\tau_{\text{ph}}^{(a)}, \quad (25)$$

возникает быстрое возрастание $1/\tau_1^*$ при уменьшении l вплоть до величины $1/T_1^*$. В рассматриваемом нами случае следует полагать, что величина $l_{\text{cr}} \approx 0.5 \text{ nm}$. Это приводит к разумному значению $1/\tau_{\text{ph}}^{(a)} \approx 0.46 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ при $T = 1.6 \text{ K}$. Таким образом, наблюдаемая на эксперименте размерная зависимость скорости СРР может быть связана с эффектом пленения резонансных фононов двухуровневыми туннелирующими системами, который конкурирует с процессом термализации тепловых фононов.

В заключение отметим, что хотя при $l < l_{\text{cr}}$ становится существенным механизм рассеяния фононов на границах образца, однако фононы испытывают и рассеяние в процессе движения к стенкам. Действительно, в случае баллистического режима время жизни фононов T_{ph} , определяющее время СРР в условиях фононного горла, было бы $T_{\text{ph}} \approx l_{\text{cr}}/v \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. На опыте же $T_{\text{ph}} \sim T_1 \approx 10^{-3} \text{ s}$. Если предположить рэлеевский механизм рассеяния фононов, то представляется возможным оценить максимальный размер неоднородности. Для механизма Рэля длина волны фонона λ_{ph} должна быть много больше размера дефекта δ . В нашем случае $\lambda_{\text{ph}} \approx v/\nu \approx 300 \text{ nm}$ ($\nu \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$), т.е. $\delta \ll 300 \text{ nm}$. То, что размер дефектов в этом стекле существенно меньше 300 nm , подтверждают и наши опыты с тепловыми импульсами [25, 26]. В этих экспериментах методом ЭПР было зарегистрировано диффузное распространение фононов энергией $E \sim (7-50) \text{ cm}^{-1}$ со скоростью $\sim 1.0 \text{ m/s}$ в ФС с примесью Er^{3+} . Величина энергии фононов

$E \sim (7-50) \text{ cm}^{-1}$ получена нами на основании оптических измерений энергии и ширины нижайших возбужденных уровней ионов Er^{3+} в ФС [27], а также оценки энергий фононов в тепловом импульсе. Длина волны фонона с $E \approx 10 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{ph}} \approx 10 \text{ nm}$. Таким образом, размеры дефекта могут быть порядка единиц nm. Размеры микронеоднородности в исследованных стеклах согласуются с результатами [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-02-04884-а).

Список литературы

- [1] Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. УФН **163**, 5, 117 (1993).
- [2] Alexander S., Entin-Wohlman Ora, Orbach R. Phys. Rev. **B32**, 10, 6447 (1985).
- [3] Alexander S., Entin-Wohlman Ora, Orbach R. Phys. Rev. **B33**, 6, 3935 (1986).
- [4] Stevens S.B., Stapleton H.J. Phys. Rev. **B42**, 16, 9794 (1990).
- [5] Bouhacina T., Ablart G., Pescia J. Solid State Commun. **78**, 7, 573 (1991).
- [6] Smith D.L., Stapleton H.J., Weissman M.B. Phys. Rev. **B33**, 11, 7417 (1986).
- [7] Антипин А.А., Кочелаев Б.И., Шленкин В.И. Письма в ЖЭТФ **39**, 4, 155 (1984).
- [8] Robinson C.C., Fournier J.T. J. Phys. Chem. Sol. **31**, 7, 895 (1970).
- [9] Антипин А.А., Орлинский С.Б., Шленкин В.И. ФТТ **29**, 5, 1587 (1987).
- [10] Куркин И.Н., Цветков Е.А., Чиркин Ю.К., Шленкин В.И. ФТТ **19**, 4, 1211 (1977).
- [11] Вихнин В.С., Зарицкий И.М., Концид А.А., Круликовский Б.К. ФТТ **17**, 12, 3609 (1975).
- [12] Братусь В.Я., Вихнин В.С., Зарицкий И.М., Пекарь Г.С., Шанина Б.Д. ФТТ **20**, 7, 2066 (1978).
- [13] Куркин И.Н., Цветков Е.А., Чернов К.П., Чиркин Ю.К. ФТТ **18**, 9, 2731 (1976).
- [14] Куркин И.Н., Цветков Е.А. ФТТ **20**, 5, 1511 (1978).
- [15] Куркин И.Н., Чернов К.П. Парамагнитный резонанс. Казань (1992). В. 25. С. 20-28.
- [16] Anderson O. Physical Acoustics / Ed. W. Mason N.Y.-London (1965). V. 3, Pt B.
- [17] Charachash'yan G.E. Proc. XV Int. Congress on Glass. Leningrad (1989). V. 1b. P. 141-144.
- [18] Schulz M.B., Jeffries C.D. Phys. Rev. **149**, 1, 270 (1966).
- [19] Вихнин В.С. ФТТ **20**, 5, 1340 (1978).
- [20] Брик А.Б., Вихнин В.С. ФТТ **28**, 4, 820 (1986).
- [21] Vikhnin V.S., Sochava L.S. A.F.Ioffe Physical Technical Institute. Preprint N 1539. Leningrad (1991).
- [22] Vikhnin V.S. Defects in Insulating Materials. Proc. XIII Int. Conf. Nardkirchen/Ed. O.Kanert and J.M.Spaeth. Germany (August 16-22, 1992). V. 1. P. 648-650.
- [23] Кочелаев Б.И. Парамагнитный резонанс. Казань (1964). В. 25. С. 78-97.
- [24] Аминов Л.К., Кочелаев Б.И. ЖЭТФ **42**, 1303 (1962).
- [25] Альтшулер С.А., Антипин А.А., Рахматуллин Р.М., Розенцвайг Ю.К., Федий А.А., Шленкин В.И. Письма в ЖЭТФ **33**, 12, 633 (1981).
- [26] Антипин А.А., Громов И.А., Рахматуллин Р.М., Розенцвайг Ю.К. IX Всесоюз. симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. докл. Л. (1990). С. 119.
- [27] Лазерные фосфатные стекла / Н.Е. Алексеев, В.П. Гапонцев, М.Е. Жаботинский. М. (1980). 352 с.