

УДК 546.657

© 1990

## СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НЕЦЕНТРАЛЬНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ $\text{Co}^{2+}$ в $\text{SrO}$

*В. С. Вихнин, Я. С. Изыгсон, И. Н. Куркин,  
Л. Л. Седов, В. Э. Бурсиан, Л. С. Сочава*

Проведены измерения температурной зависимости скорости  $1/T_1$  спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Co}^{2+}$ , занимающих нецентральное положение в кристаллической решетке  $\text{SrO}$ . В этой зависимости, помимо линейного, обнаружены два экспоненциальных участка, которым соответствуют энергии  $\Delta_1 = 79 \pm 5$  и  $\Delta_2 = 200 \pm 20$   $\text{см}^{-1}$ .

Проанализированы возможные механизмы спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$ . Показано, что найденные в эксперименте энергии могут соответствовать зазорам между основным ( $J=1/2$ ) и возбужденными ( $J=3/2$ ,  $J=5/2$ ) спин-орбитальными мультиплетами. Возбужденное колебательное состояние ( $\Delta = 149$   $\text{см}^{-1}$ ) также может давать вклад в экспоненциальный процесс с энергетическим показателем  $\Delta_1$  за счет ангармонического рамановского процесса на квазилокальном колебании.

Спин-решеточная релаксация (СРР) нецентральных парамагнитных ионов (НПИ) является одним из эффективных методов исследования структуры локальных центров с многоямным потенциалом [1, 2]. В настоящей работе проведено исследование СРР характерного туннелирующего локального центра — НПИ  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$ . Полученные температурные зависимости скоростей СРР позволили сделать вывод о доминирующих процессах спин-фононного взаимодействия и о природе возбужденных состояний центра, а также оценить фактор вибронной редукции для  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$ .

### 1. Эксперимент

Кристаллы  $\text{SrO} : \text{Co}^{2+}$  выращивались медленным охлаждением расплава, полученного с помощью электрической дуги, и содержали, по данным химического анализа,  $0.010 \pm 0.005$  ат. % кобальта. После отжига в вакууме (1400 °С, 0.1 мм рт. ст.) в кристаллах появляется интенсивный спектр ЭПР тригональной симметрии [3, 4]. Этот спектр обусловлен [3, 4] ионами  $\text{Co}^{2+}$  ( $S'=1/2$ ,  $I=7/2$ ), смещенными из катионного узла вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . Связанный с ионом кобальта электрический дипольный момент  $|p| = (7.5 \pm 0.7)$  Д [4] имеет 8 возможных ориентаций, соответствующих локализации парамагнитного иона в одном из минимумов потенциала  $XU_8$ .

Время  $T_1$  СРР ионов  $\text{Co}^{2+}$  измерялось в интервале температур от 4 до 25 К, при этом для измерений в диапазоне от 4 до 10 К ( $T_1 > 10^{-5}$  с) использовался импульсный спектрометр-релаксометр ИРЭС-1003 (рабочая частота 9.3 ГГц). Измерения на нем проводились методом импульсного насыщения, причем регистрировалась всегда одноэкспоненциальная кривая восстановления сигнала ЭПР, характеризующаяся временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

Времена релаксации короче  $10^{-7}$  с извлекались из спин-фононного уширения линии ЭПР (рис. 1)

$$T_1^{-1} = \pi \Delta \nu_{1/2}^{C-\Phi}, \quad \Delta \nu_{1/2}^{C-\Phi} (\text{Гц}) = 1.4 \cdot 10^6 g \Delta H_{1/2}^{C-\Phi} (\text{Э}).$$

При этом в предположении лоренцевой формы линии ЭПР полагалось

$$\Delta H_{1/2}^{C-\Phi} = \Delta H_{pp}^{C-\Phi} \sqrt{3}, \quad \Delta H_{pp}^{C-\Phi} = \Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^{(0)},$$

где  $\Delta H_{pp}^{(0)}$  — неоднородная ширина линии, измеренная при  $|T < 10$  К.

Найденную из эксперимента температурную зависимость скорости релаксации (рис. 2) можно описать выражением

$$T_1^{-1} = 1.0T + 2.7 \times$$

$$\times 10^9 \exp(-\Delta_1/kT) + 3.6 \cdot 10^{13} \exp(-\Delta_2/kT),$$

где  $\Delta_1 = 79 \pm 5$ ,  $\Delta_2 = 200 \pm 20$  см<sup>-1</sup>.

Отметим, что при самых низких температурах из исследованного диапазона величина  $T_1$  оказывается различной для разных сверхтонких компонент (рис. 3); для  $T > 8$  К такая зависимость отсутствует. Аналогичная зависимость  $T_1$  от  $m_A$  наблюдалась в работе [5].

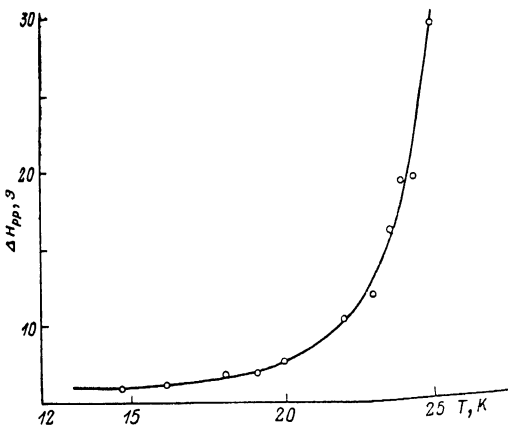


Рис. 1. Расширение линии спектра ЭПР  $\text{Co}^{2+}$  с температурой.  $\text{H} \parallel \langle 111 \rangle$ .

Сильнопольевая линия группы  $g_{\parallel} = 2.16$  ( $H_0 = 3170$  Э).

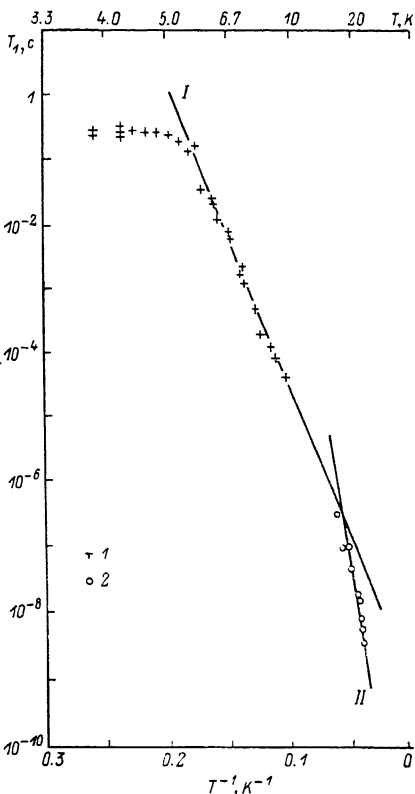


Рис. 2. Температурная зависимость времени СРР  $T_1$  для  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$ .

I —  $\text{H} \parallel \langle 100 \rangle$ , импульсное насыщение; II —  $\text{H} \parallel \langle 111 \rangle$ , спин-фононное уширение линии.  $T_1^{-1} = 2.7 \cdot 10^9 \exp(-114 \text{ K}/T)$  (I) и  $3.6 \cdot 10^{13} \times \exp(-288 \text{ K}/T)$  (II).

## 2. Механизмы спин-решеточной релаксации нецентрального $\text{Co}^{2+}$ в $\text{SrO}$

Проанализируем возможные механизмы СРР  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$  при  $T > 5$  К, где эксперимент указывает на сосуществование двух экспоненциальных вкладов. Прежде всего отметим, что ни один из обнаруженных энергетических показателей экспонент не совпадает с энергией активации реориентационных переходов центра  $\Delta = 149$  см<sup>-1</sup> [6]. Эта энергия активации может интерпретироваться как энергия возбужденного колебательного состояния НПИ, через которое осуществляются туннельные переходы благодаря туннельно-контролируемым процессам [7]. Указанное несоответствие может представляться весьма необычным, так как возбужденные колебательные состояния НПИ могут приводить к эффективной СРР благодаря как модуляции спин-гамильтониана при реориентациях, так и прямому вкладу в СРР квазилокальных колебаний в отдельных ямах.

С другой стороны, существующая для нижнего орбитального триплетта  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$  система спин-орбитальных мультиплетов с  $J = 1/2, 3/2$  и  $5/2$  (см., например, [8], гл. 19), которые для такого типа центров приводят к эффективной орбаховской релаксации [9], сама по себе может служить

основой для объяснения эксперимента по СРР. Действительно, для орбитальных процессов СРР через возбужденные спин-орбитальные мультиплеты с  $J=3/2$  и  $5/2$  отношение энергетических показателей экспонент

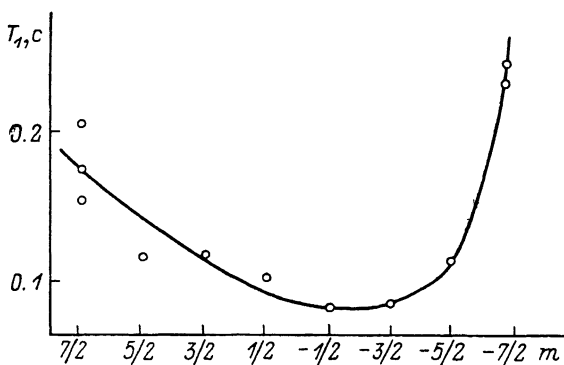


Рис. 3. Зависимость времени  $T_1$  от проекции ядерного спина  $m$ .  $T=4.0$  К,  $H \parallel \langle 100 \rangle$ .

есть  $8/3$ , что в пределах ошибки эксперимента и с учетом расщепления спин-орбитальных мультиплетов в тригональном кристаллическом поле, связанном с нецентральной позицией иона, совпадает с наблюдаемым на эксперименте отношением  $\Delta_2/\Delta_1=2.5$ .

Однако если сопоставить значения  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  с необходимой величиной константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ , находим  $|\lambda|=35$   $\text{см}^{-1}$ , что существенно меньше значения  $|\lambda_0|=178$   $\text{см}^{-1}$  для свободного иона  $\text{Co}^{2+}$  [13]. Поскольку эффекты ковалентности изменяют значение  $\lambda$ , как правило, не более чем на 10–15%, подобное существенное расхождение прямо указывает на вклад эффекта нецентральности и эффекта Яна—

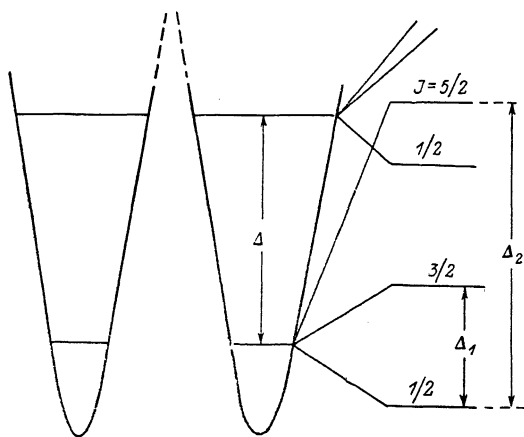


Рис. 4. Схема состояний иона  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$ .

Показаны основное и первое возбужденное колебательное состояние и электронные мультиплеты (в пренебрежении действием тригонального кристаллического поля, связанного со смещением иона из узла).

Теллера. Здесь благодаря вибронной редукции матричных элементов электронных операторов<sup>1</sup>  $|\lambda|=|\lambda_0| \times (T_1)$ , где  $\times (T_1) < 1$  — фактор вибронной редукции ([8], гл. 21). В результате мы приходим к выводу, что для  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$   $\times (T_1) \approx 0.2$ , что представляется разумным для этого центра. Действительно, нецентральный  $\text{Co}^{2+}$  движется в потенциале с относительно высокими барьерами, что соответствует не слишком большим туннельным матричным элементам. Предэкспоненциальные факторы в экспериментально определенной зависимости скорости СРР выражаются через параметры орбитально-решеточного взаимодействия (которые также испытывают вибронную редукцию) и плотность фононных состояний на соответствующих частотах и в настоящее время не могут быть оценены. Однако приведенная выше аргументация позволяет сопоставить  $\Delta_1$  с  $E_{J=3/2} - E_{J=1/2}$ , а  $\Delta_2$  с  $E_{J=5/2} - E_{J=3/2}$  и считать реализующимся здесь орбитальный процесс СРР через возбужденные спин-орбитальные состояния в условиях вибронной редукции.

<sup>1</sup> Мы не учитываем малый эффект ковалентности.

Тем не менее возбужденное колебательное состояние также может проявляться в СРР в рассматриваемой модели благодаря ангармоническому рамановскому процессу на квазилокальном колебании [11]. Здесь для  $kT \ll \hbar\omega = \Delta$  ( $\omega$  — частота квазилокального колебания) скорость СРР

$$T_1^{-1} \propto T \exp(-\Delta/2kT).$$

С учетом значения  $\Delta$ , найденного при исследовании реориентации  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$ , получаем в этом случае, что энергетический показатель в экспоненциальной температурной зависимости  $\Delta/2$  практически совпадает (в пределах ошибки эксперимента) с величиной  $\Delta_1$ . Актуальность ангармонического рамановского процесса на квазилокальном колебании связана с природой НПИ, обладающего существенно ангармоническим потенциалом. Таким образом, квазилокальное колебание НПИ может давать вклад в предэкспоненциальный фактор экспоненциальной зависимости  $1/T_1$  с показателем  $\Delta_1 = E_{J=3/2} - E_{J=1/2} \approx \hbar\omega/2$  наряду с орбаховским процессом через спин-орбитальное состояние  $J=3/2$ . Однако экспоненциальный вклад с показателем  $\Delta_2$  следует приписать лишь орбаховской релаксации через спин-орбитальное состояние с  $J=5/2$ . В результате мы приходим к модели состояний НПИ  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$  (рис. 4).

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дейген М. Ф., Шанина Б. Д., Вихнин В. С., Зарицкий И. М. и др. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 2. С. 434—439.
- [2] Брик А. Б., Вихнин В. С. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1183—1185.
- [3] Manson N. B., Edgar A. // *Semicond. a. Insulators*. 1978. V. 3. N 2. P. 209—226.
- [4] Толпаров Ю. Н., Крылов Б. А., Сочава Л. С. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 3090—3094.
- [5] Larson G. H., Jeffries C. D. // *Phys. Rev.* 1966. V. 145. N 1. P. 311—324.
- [6] Hosea T. J. C., Manson N. B. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1987. V. 20. P. 5401—5414.
- [7] Вихнин В. С. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 5. С. 1340—1346.
- [8] Абрагам А., Блини Б.. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. Т. 2. Гл. 19. 349 с.
- [9] Бугай А. А., Вихнин В. С. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1983. Т. 47. № 12. С. 2322—2324.
- [10] Laporte O. // *Z. Phys.* 1928. Bd 47. S. 161—174.
- [11] Зевин В. Я., Коновалов В. И. // ФТТ. 1972. Т. 12. № 3. С. 866—872.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
1 декабря 1989 г.