СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

С. Б. Афанасьев, В. С. Вихнин

Показано, что в области локальной конфигурационной неустойчивости парамагнитных дефектов в результате возникновения туннельных состояний и их смешивания со спиновыми состояниями при близких туннельных и зеемановских расщеплениях возникает существенное ускорение спин-решеточной релаксации, обязанное вкладу не зависящего от спина взаимодействия дефекта с решеткой. Смешивание спиновых и туннельных состояний возникает в результате спин-орбитального спин-флип туннелирования и зависимости суперсверхтонкого взаимодействия от распределения дефекта по ямам многоямного потенциала. Существенное ускорение спин-решеточной релаксации позволяет интерпретировать уширение линий ЭПР, наблюдавшееся экспериментально в области локальной конфигурационной неустойчивости, и может служить методом ее индикации и исследования.

Хорошо известно, что исследование спин-решеточной релаксации (СРР) в условиях неустойчивости кристаллической решетки дает важную информацию о природе фазовых переходов в матрице. В настоящей работе показано, что не менее важную роль исследование СРР может играть в ситуации локальной конфигурационной неустойчивости (ЛКН) — спонтанной перестройки потенциала дефекта с последующим понижением симметрии, которая соответствует изменению вида потенциала дефекта от одноямного к многоямному при понижении температуры. Эффект ЛКН наблюдался методами радиоспектроскопии и субмиллиметровой спектроскопии в ряде ионных кристаллов с различными примесями ($BaF_2 : Mn^{2+}$, $KCl : Cu^0$, Mn^+, $SrF_2 : Mn^+$) [1-4]. Существенное изменение вида потенциала дефекта в области ЛКН позволяет ожидать здесь появления новых механизмов СРР. Можно ожидать, что, как и в случае структурных фазовых переходов, при ЛКН исследование возможных аномалий СРР станет важным методом обнаружения и исследования ЛКН. Целью настоящей работы является рассмотрение новых механизмов СРР, которые появляются в области ЛКН.

Характерным свойством дефектов, подверженных ЛКН, является появление туннельных состояний в окрестности температуры $T_{\text{ЛКН}}$. Действительно, при ЛКН II рода при температуре $T \leqslant T_{\text{ЛКН}}$ вблизи $T_{\text{ЛКН}}$ существует область температур, где туннельное расщепление $\Delta_T(T)$ удовлетворяет неравенству $\Delta_T(T) > 1/\tau_T$, $\langle(\Delta U)^{2}\rangle^{1/2}$ ($1/\tau_T$ — скорость фазовой релаксации туннельных состояний, $\langle(\Delta U)^3\rangle^{1/2}$ — ширина функции распределения туннельных состояний во внутреннем поле дефектов). Эти условия накладывают ограничения сверху на величину локального параметра порядка $x_0(T)$ и требуют его относительно небольшой величины, так как Δ_T экспоненциально быстро падает с ростом $x_0(T)$, а величины $1/\tau_T$ и $\langle(\Delta U)^2\rangle^{1/2}$ растут как $1/\tau_T \sim [x_0(T)]^2$, $\langle(\Delta U)^2\rangle^{1/2} \sim x_0(T)$.

Тем не менее при этом критерий справедливости туннельного приближения предполагается выполненным: $S(T) \ll 1$ ($S(T)$ — интеграл перекрытия одноямных состояний), что накладывает ограничение снизу на величину $x_0(T)$. Таким образом, в не слишком широком интервале температур ΔT при $T \leqslant T_{\text{лкн}}$, нижняя граница которого может быть определена из $\Delta_T(T) > 1/\tau_T$, $\langle(\Delta U)^2\rangle^{1/2}$, а верхняя — из $S(T) \ll 1$, можно ожидать появления туннельных состояний.

В случае ЛКН I рода туннельные состояния образуются в области температур $T \approx T_{\text{лкн}}$ благодаря вырождению (или псевдовырождению) колебательных состояний в разных ямах потенциала [5] в ситуации, когда $\Delta_T(T) > 1/\tau_T$. Расчеты, проведенные в [5] для Mn^{2+} в BaF_2, позволили обосновать появление туннельных состояний, возникающих в этом случае.

Важным обстоятельством, общим для туннельных состояний, возникающих при ЛКН II рода и ЛКН I рода, является температурная зависимость $\Delta_T(T)$. Как за счет температурной зависимости $\Delta_T(T)$, так и вследствие изменения величины магнитного поля в области ЛКН возможна реализация равенства $\Delta_T^{(ij)} = (1/2)(g_i + g_j)\beta H$, когда туннельные состояния i и j, соответствующие различным проекциям спина, оказываются вырожденными. Именно эта ситуация, как показано в настоящей работе, приводит к ускорению СРР в области ЛКН.

Действительно, в подобной ситуации вырождения различных спиновых и туннельных состояний вследствие смешивающего их спин-туннельного взаимодействия могут возникать когерентные спин-туннельные состояния. В этом случае не зависящее от спина взаимодействие локального центра с решеткой, которое существенно превосходит по величине спин-решеточные взаимодействия, будет приводить к дополнительному механизму СРР вблизи ЛКН и существенно ускорять СРР в этой области. При этом в качестве смешивающего спин-туннельного взаимодействия главную роль могут играть как спин-орбитальное спин-флип туннелирование [6], так и сверхтонкое (суперсверхтонкое) и зеемановское взаимодействия.

В настоящей работе на примере конкретных центров, испытывающих ЛКН, исследованы механизмы ускорения СРР в области ЛКН, а именно рассматривалась СРР Mn^{2+} в BaF_2 [2], Mn^+ в KCl [1], Cu^0 в KCl [3].

1. Спин-решеточная релаксация в условиях локальной конфигурационной неустойчивости I рода. Эффект спин-туннельных состояний при смешивании вследствие суперсверхтонкого взаимодействия

В качестве примера рассмотрим СРР в области ЛКН I рода для парамагнитного центра Mn^{2+} в BaF_2, где, следуя расчетам в [5], можно ожидать появления туннельных состояний в области ЛКН (туннельное расщепление $\Delta_T \sim 10^{10}$ Гц). Так как туннельное расщепление по величине соответствует обычно реализуемым в ЭПР зеемановским расщеплениям, здесь легко возникает возможность вырождения различных туннельных состояний с различными спиновыми волновыми функциями и как следствие — эффективное смешивание таких состояний.

Симметрия двух боковых T_d и центрального O_h минимумов потенциала здесь такова, что спин-туннельное смешивание вследствие спин-орбитального взаимодействия [6] оказывается запрещенным. Однако весьма эффективным в этом случае является смешивание различных спиновых и туннельных состояний вследствие изотропного суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ). Оператор ССТВ спина Mn^{2+} (**S**) с восьмеркой ядер ионов F^- первой координационной сферы ($\mathbf{I}_j$, $j=1, \ldots, 8$) представляется в виде

$$\hat{\mathscr{H}}^{i}_{\text{ССТВ}} = \hat{\mathscr{H}}^{(a)}_{\text{ССТВ}}|a\rangle\langle a| + \hat{\mathscr{H}}^{(b)}_{\text{ССТВ}}|b\rangle\langle b| + \hat{\mathscr{H}}^{(c)}_{\text{ССТВ}}|c\rangle\langle c|, \qquad (1)$$

$$\hat{\mathscr{H}}^{(a)}_{\text{ССТВ}} = \left(a_1\sum_{j=1}^{4}\mathbf{I}_j + a_2\sum_{j=5}^{8}\mathbf{I}_j\right)\mathbf{S}, \qquad (2)$$

$$\hat{\mathscr{H}}^{(b)}_{\text{ССТВ}} = \left(a_0\sum_{j=1}^{8}\mathbf{I}_j\right)\mathbf{S}, \qquad (3)$$

$$\mathscr{H}^{(c)}_{\text{ССТВ}} = \left(a_1 \sum_{j=5}^{8} \mathbf{I}_j + a_2 \sum_{j=1}^{4} \mathbf{I}_j\right) \mathbf{S}. \tag{4}$$

Здесь различные слагаемые описывают ССТВ в разных минимумах многоямного потенциала, a, b и c обозначают минимумы потенциала. Значения a_1, соответствующее ядрам F^-, смещающимся от Mn^{2+}, a_2, соответствующее ядрам F^-, смещающимся к Mn^{2+}, и a_0, соответствующее случаю кубического окружения, были получены при исследовании ЭПР в [2]. Вклад в спин-туннельное смешивание анизотропного ССТВ $\mathscr{H}^{\text{ан}}_{\text{ССТВ}}$ в случае Mn^{2+} в BaF_2, как показывает расчет, мал в меру малости фактора $[\langle\psi_{M,m} | \mathscr{H}^{\text{ан}}_{\text{ССТВ}} | \psi_{M',m'}\rangle / g_I\beta_I H]$ по сравнению с матричными элементами изотропного ССТВ. Поэтому в дальнейшем мы будем учитывать лишь (1) в качестве спин-туннельного взаимодействия.

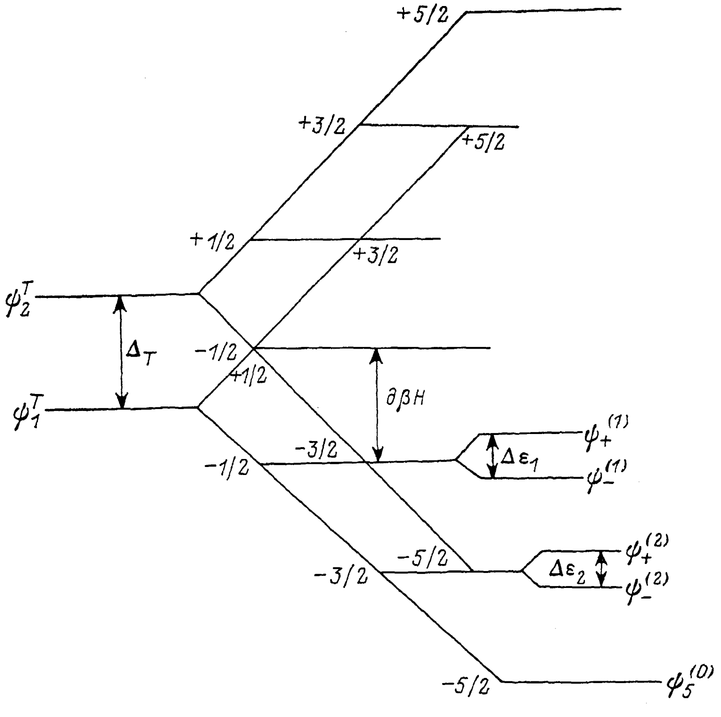

Рис. 1. Спин-туннельные состояния в случае $BaF_2:Mn^{2+}$ при совпадении туннельного и зеемановского расщеплений ($\Delta_T = g\beta H$).

Смешивание вызывается зависимостью констант ССТВ от расстояния Mn^{2+}—F^-. ψ_1^T и ψ_2^T описывают туннельные состояния в многоямном потенциале дефекта. Электронный спин Mn^{+} $S = 5/2$. $\psi_+^{(1)}$, $\psi_-^{(1)}$, $\psi_+^{(2)}$, $\psi_-^{(2)}$ описываются (5)—(8). Ядерное зеемановское расщепление на рисунке не показано.

Тогда решение секулярного уравнения для состояний $\psi_1^T\eta_{-3/2}\varphi_0$ и $\psi_2^T\eta_{-1/2}\varphi_{-1}$, $\psi_1^T\eta_{-5/2}\varphi_1$ и $\psi_2^T\eta_{-3/2}\varphi_0$ (ψ_i^T — туннельные волновые функции [5], η_M и φ_m — волновые функции электронного и ядерного спинов), попарно вырожденных в нашем случае, дает следующие спин-туннельные волновые функции первого приближения и значения спин-туннельных энергетических расщеплений (рис. 1) соответственно

$$\psi_+^{(1)} = 0.257\psi_1^T\eta_{-3/2}\varphi_0 + 0.966\psi_2^T\eta_{-1/2}\varphi_{-1}, \tag{5}$$

$$\psi_-^{(1)} = 0.966\psi_1^T\eta_{-3/2}\varphi_0 - 0.257\psi_2^T\eta_{-1/2}\varphi_{-1}, \tag{6}$$

$$\psi_+^{(2)} = 0.573\psi_1^T\eta_{-5/2}\varphi_1 + 0.819\psi_2^T\eta_{-3/2}\varphi_0, \tag{7}$$

$$\psi_{-}^{(2)} = -0.819\psi_1^T\eta_{-5/2}\varphi_1 + 0.573\psi_2^T\eta_{-3/2}\varphi_0, \tag{8}$$

$$\Delta\varepsilon_1 \approx 70 \text{ МГц}, \tag{9}$$

$$\Delta\varepsilon_2 \approx 105 \text{ МГц}. \tag{10}$$

В качестве примера исследуем СРР на переходе $\psi_{-}^{(1)} \to \psi_5^{(0)} = \psi_2^T\eta_{-5/2}\varphi_1$, при котором происходит изменение спинового состояния на $\Delta M = 2$. Для области ЛКН Mn^{2+} в BaF_2, где $T_{\text{ЛКН}} \simeq 45$ К, в СРР доминирующий вклад вносят двухфононные процессы, причем наибольший вклад вносит процесс с участием низколежащих возбужденных состояний (процесс Блюма—Орбаха [7]). В этом случае, используя промежуточные состояния $\psi_{+}^{(2)}$ и $\psi_{-}^{(2)}$ при формировании двухфононного процесса СРР Блюма—Орбаха на однофононном, не зависящем от спина ион-решеточном взаимодействии

$$\hat{\mathscr{H}}_{\text{и-р}} = \sum_{\alpha\beta} \hat{h}_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta}, \tag{11}$$

где $e_{\alpha\beta}$ — тензор деформаций, находим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{6}{\pi^3\rho^2 v^{10}\hbar^2}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^5 \Big| \sum_{\alpha\beta} \langle \psi_{-}^{(1)} | \hat{h}_{\alpha\beta} | \psi_{+}^{(2)} \rangle \sum_{\alpha\beta} \langle \psi_{+}^{(2)} | \hat{h}_{\alpha\beta} | \psi_5^{(0)} \rangle -$$

$$- \sum_{\alpha\beta} \langle \psi_{-}^{(1)} | \hat{h}_{\alpha\beta} | \psi_{-}^{(2)} \rangle \sum_{\alpha\beta} \langle \psi_{-}^{(2)} | \hat{h}_{\alpha\beta} | \psi_5^{(0)} \rangle \Big|^2. \tag{12}$$

С учетом явного вида волновых функций $\psi_{-}^{(1)}$, $\psi_{+}^{(2)}$, $\psi_{-}^{(2)}$ для $T \simeq 45$ К и $\langle h \rangle \simeq 10^{-13}$ эрг из (12) находим $1/T_2 \simeq 2 \cdot 10^7$ Гц. Даже это (скорее всего заниженное) значение скорости СРР превышает уже величину скорости СРР вследствие прямого спин-решеточного взаимодействия, которое может быть получено с использованием экспериментальных данных [8]. Таким образом, в области ЛКН I рода возникает дополнительный эффективный механизм СРР. Отметим, что это обстоятельство позволяет объяснить значительное и быстрое уширение линий ЭПР в области ЛКН I рода Mn^{2+} в BaF_2, которое наблюдалось в [2]. Отметим также, что возникновение подобного ускорения СРР за счет спин-туннельных состояний требует выполнения неравенства $\Delta\varepsilon_1 > 1/T_2$ для спин-туннельного расщепления $\Delta\varepsilon_1$ и полученной скорости релаксации $1/T_2$, что также согласуется с приведенными оценками.

2. Спин-решеточная релаксация в условиях локальной конфигурационной неустойчивости I рода. Эффект спин-туннельных состояний при смешивании вследствие спин-орбитального спин-флип туннелирования

Рассмотрим теперь ситуацию ЛКН I рода, где симметрия разрешает смешивание различных туннельных и спиновых состояний вследствие спин-орбитального спин-флип туннелирования [6]. К такого типа ситуациям относятся ЛКН I рода для Mn^+ в KCl [1]. Исследуем возникновение дополнительного механизма СРР в области наиболее низкотемпературного ЛКН I рода для Mn^+ в KCl — из тетрагональной фазы в ромбоэдрическую, когда происходит совпадение энергий минимумов шестиямного и восьмиямного потенциалов с симметрией в отдельном минимуме C_{4v} и C_{3v} соответственно ($T_{\text{ЛКН}} \simeq 10$ К). Рассмотрим область температур $T < T_{\text{ЛКН}}$, но достаточно близких к $T_{\text{ЛКН}}$. При этом центр находится в низкотемпературной ромбоэдрической фазе, где ион Mn^+ имеет восьмиямную конфигурацию. Спектр туннельных состояний состоит из двух трехкратно вырожденных T_{1u} и T_{2g} и двух невырожденных A_{2u} и A_{1g} (рис. 2). Спин Mn^+ $S = 3$, и после наложения внешнего магнитного поля образуется развитая система уровней. Рассмотрим здесь спин-релаксационные процессы на примере перехода $|A_{2u}+3\rangle \to |A_{1g}+2\rangle$. Как и в предыдущем случае, в исследуемой ситуации актуален двухфононный процесс СРР Блюма—Орбаха.' Для СРР на переходе $|A_{2u}+3\rangle \to |A_{1g}+2\rangle$ последний реализуется с использованием промежуточных состояний, образованных смесью состояний $|T_{1u}+3\rangle$ и $|T_{2g}+2\rangle$. При этом смешивание спиновых и туннельных состояний возникает в результате спин-орбитального взаимодействия (спин-орбитального спин-флип туннелирования). Волновые функции нулевого приближения для промежуточных состояний.

$$\psi^{(0)}_{1,2,3}=\psi^{(1,2,3)}_{T_{1u}}\eta_{+3}, \quad \psi^{(0)}_{4,5,6}=\psi^{(1,2,3)}_{T_{2g}}\eta_{+2}$$

вследствие спин-орбитального спин-флип туннелирования переходят в когерентные спин-туннельные состояния вида

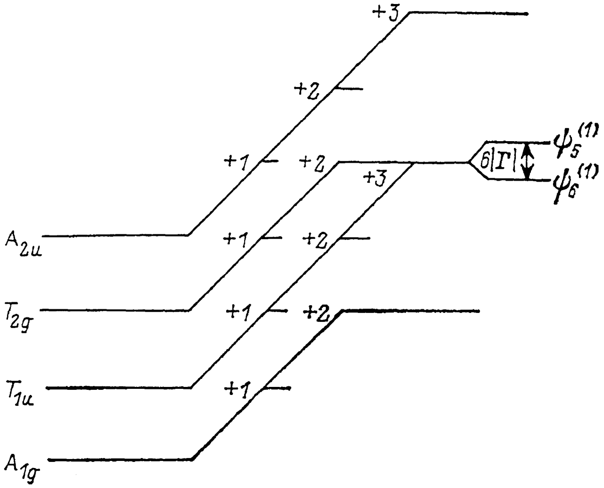

Рис. 2. Спин-туннельные состояния в случае KCl : Mn^+ при совпадении туннельного и зеемановского расщеплений ($\Delta_T=g\beta H$).

Смешивание вызывается спин-туннельным спин-флип туннелированием. T_1u, T_2g — туннельные состояния в зосьмиямном потенциале Mn^+. Электронный спин Mn^+ $S=3$. $\psi_5^{(1)}$, $\psi_6^{(1)}$ описываются (13).

$$\psi_1^{(1)}=\frac{1}{2}\psi_1^{(0)}-\frac{1}{2}\psi_2^{(0)}+\frac{1}{2}\psi_4^{(0)}-\frac{1}{2}\psi_5^{(0)},$$

$$\psi_2^{(1)}=\frac{1}{2}\psi_2^{(0)}-\frac{1}{2}\psi_3^{(0)}+\frac{1}{2}\psi_4^{(0)}-\frac{1}{2}\psi_5^{(0)},$$

$$\psi_3^{(1)}=-\frac{1}{2}\psi_1^{(0)}+\frac{1}{2}\psi_3^{(0)}-\frac{1}{2}\psi_4^{(0)}+\frac{1}{2}\psi_6^{(0)},$$

$$\psi_4^{(1)}=-\frac{1}{2}\psi_1^{(0)}+\frac{1}{2}\psi_3^{(0)}+\frac{1}{2}\psi_5^{(0)}-\frac{1}{2}\psi_6^{(0)},$$

$$\psi_5^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1^{(0)}+\psi_2^{(0)}+\psi_3^{(0)}+\psi_4^{(0)}+\psi_5^{(0)}+\psi_6^{(0)}),$$

$$\psi_6^{(1)}==\frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1^{(0)}+\psi_2^{(0)}+\psi_3^{(0)}-\psi_4^{(0)}-\psi_5^{(0)}-\psi_6^{(0)}) \qquad (13)$$

с энергиями $\varepsilon_{1,2,3,4}=0$, $\varepsilon_5=3|\Gamma|$, $\varepsilon_6=-3|\Gamma|$, где $\Gamma=\langle T_{1u}+3|\mathscr{H}_{SO}|T_{2g}+2\rangle$ — спин-орбитальный туннельный матричный элемент. В качестве промежуточных состояний в процессе Блюма—Орбаха активны $\psi_5^{(1)}$ и $\psi_6^{(1)}$. В результате скорость двухфононной СРР на однофононном, не зависящем от спина ион-решеточном взаимодействии (11) представляется в виде

$$\frac{1}{T_2}=\frac{12}{\pi^3\rho^2v^{10}\hbar^2}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^5\Bigg|\sum_{\alpha\beta}\langle A_{2u}+3\,|\hat{h}_{\alpha\beta}|\,\psi_5^{(1)}\rangle\sum_{\alpha\beta}\langle\psi_5^{(1)}\,|\,\hat{h}_{\alpha\beta}\,|\,A_{1g}+2\rangle-$$

$$-\sum_{\alpha\beta}\langle A_{2u}+3\,|\,\hat{h}_{\alpha\beta}\,|\,\psi_6^{(1)}\rangle\sum_{\alpha\beta}\langle\psi_6^{(1)}\,|\,\hat{h}_{\alpha\beta}\,|\,A_{1g}+2\rangle\Bigg|^2. \qquad (14)$$

Для температуры $T=10$ K с использованием характерного значения константы ион-решеточного взаимодействия $\langle h\rangle\simeq 4\cdot10^{-14}$ эрг получаем из (14) оценку $1/T_2\simeq10^7$ Гц. Таким образом, и в этом случае в области ЛКН I рода имеет место существенное увеличение скорости СРР, которое позволяет объяснить наблюдавшееся в области перехода от тетрагональной в ромбоэдрическую фазу уширение линии ЭПР Mn^+ в KCl [1]. Отметим, что выполнение условия существования спин-туннельных состояний, приводящих к ускорению СРР в области ЛКН, а именно $|\Gamma| > 1/T_2$, здесь является существенно более мягким, чем в предыдущем случае, так как определяется большей по сравнению с константой суперсверхтонкого взаимодействия величиной спин-орбитального матричного элемента.

3. Спин-решеточная релаксация в условиях локальной конфигурационной неустойчивости. Комбинационное рассеяние фононов при спин-орбитальном спин-флип туннелировании и спин-туннельном смешивании благодаря суперсверхтонкому взаимодействию

В разделах 1 и 2 были проведены расчеты времени поперечной СРР, вызванной не зависящим от спина ион-решеточным взаимодействием, для центров, испытывающих ЛКН I рода. Однако существенный интерес представляют расчеты времени продольной спин-решеточной релаксации, связанной с индуцированными решеткой переходами непосредственно между уровнями, которые участвуют в спиновом резонансе, для центров, подверженных ЛКН I рода. Для таких переходов не во всех случаях реализуются механизмы двухфононной СРР в мультиплетах (процессы Блюма—Орбаха).

Как мы покажем в этом разделе, и для $1/T_1$ имеет место ускорение СРР в области ЛКН. Рассмотрим поведение $1/T_1$ в области ЛКН в ситуациях $BaF_2\cdot Mn^{2+}$ и KCl : Cu^0.

Сначала вычислим время продольной СРР для случая BaF_2 : Mn^{2+}. По-прежнему будем рассматривать ситуацию вырождения спин-туннельных состояний с различными спиновыми и туннельными квантовыми числами при равенстве туннельных и зеемановских расщеплений ($\Delta_T=g\beta H$). В качестве смешивающего взаимодействия будем, как и прежде, использовать ССТВ. Воспользуемся определенными в разделе смешанными волновыми функциями и значениями спин-туннельных расщеплений. Возникающая структура спин-туннельных состояний представлена на рис. 1.

Рассмотрим переходы $\psi_+^{(2)}$, $\psi_-^{(2)}\to\psi_5^{(0)}$. Состояния $\psi_5^{(0)}$ и $\psi_+^{(2)}$, $\psi_-^{(2)}$ разделены энергетическим зазором $\Delta\sim g\beta H$, и именно между ними происходит переход, регистрируемый методом ЭПР. Релаксационные переходы $\psi_+^{(2)}\to\psi_5^{(0)}$ и $\psi_-^{(2)}\to\psi_5^{(0)}$ будут давать прямой вклад во время продольной релаксации.

Учитывая актуальный интервал высоких температур (для BaF_2 : Mn^{2+} $T_{\text{ЛКН}}\simeq45$ K), рассмотрим двухфононный рамановский процесс на не зависящем от спина ион-решеточном взаимодействии второго порядка

$$\mathscr{H}_{\text{и-р}}=\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\hat{h}_{\alpha\beta\gamma\delta}e_{\alpha\beta}e_{\gamma\delta}. \qquad (15)$$

Учитывая явный вид волновых функций $\psi_+^{(2)}$ (7), $\psi_-^{(2)}$ (8) и $\psi_5^{(0)}$, для времени релаксации двухфононной рамановской СРР получим

$$\frac{1}{T_1^{(+)}}=(0.573)^2\frac{16\pi^4V^2}{\rho^2v^{10}}\,6\,!\left(\frac{kT}{h}\right)^7 \qquad (16)$$

для перехода $\psi_{+}^{(2)} \to \psi_5^{(0)}$ и

$$\frac{1}{T_1^{(-)}} = (0.819)^2 \frac{16\pi^4 V^2}{\rho^2 v^{10}} 6 ! \left(\frac{kT}{n}\right)^7 \tag{17}$$

для перехода $\psi_{-}^{(2)} \to \psi_5^{(0)}$.

Пользуясь характерным значением константы квадратичного ион-решеточного взаимодействия $V \simeq 10^{-12}$ эрг, получим при $T=45$ К оценку $1/T_1^{(+)} \simeq 1 \cdot 10^7$, $1/T_1^{(-)} \simeq 8 \cdot 10^6$ Гц. Эти значения оказываются значениями того же порядка, что и $1/T_2$ при $T=45$ К, вызванного собственным спин-решеточным взаимодействием электронного спина Mn^{2+}, которое можно оценить из результатов работы [8]. Таким образом, даже рамановский процесс СРР для $1/T_1$ (в отсутствие более эффективного процесса СРР Блюма—Орбаха) приводит к заметному увеличению $1/T_1$ в области ЛКН.

В качестве примера СРР при ЛКН II рода рассмотрим случай парамагнитного иона Cu^0 в KCl [3], где в результате ЛКН возникает шестиямный потенциал, в каждом минимуме которого симметрия соответствует C_{4v}. Тип многоямного потенциала и возникающие здесь туннельные состояния $|A_{1g}\rangle$, $|E_g^{\Theta}\rangle$, $|E_g^{\varepsilon}\rangle$, $|T_{1ux}\rangle$, $|T_{1uy}\rangle$, $|T_{1uz}\rangle$ таковы, что изотропное ССТВ приводит к спин-туннельному смешиванию лишь за счет эффекта перекрытия одноямных состояний, что является пренебрежимо малым эффектом. С другой стороны, спин-туннельное смешивание вследствие анизотропного ССТВ для Cu^0 в KCl оказалось также достаточно малым. В этой ситуации единственным эффективным механизмом формирования спин-туннельных состояний является спин-орбитальное спин-флип туннелирование [6].

Рассматривая актуальную ситуацию вырождения различных спиновых и туннельных состояний в области ЛКН (например, $\psi_1^{(0)} = \psi_{A_{1g}} \eta_{+1/2}$ и $\psi_{2,3}^{(0)} = \psi_{E_g}^{(1,2)} \eta_{-1/2}$ в результате смешивания этих состояний, приходим к когерентным спин-туннельным состояниям

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^{(0)} - \frac{1}{2} \psi_2^{(0)} - \frac{1}{2} \psi_3^{(0)},$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2^{(0)} - \psi_3^{(0)}),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^{(0)} + \frac{1}{2} \psi_2^{(0)} + \frac{1}{2} \psi_3^{(0)} \tag{18}$$

с энергиями $\varepsilon_2 = 0$, $\varepsilon_{3,1} = \pm \sqrt{2}\, |\langle A_{1g} + {}^1/_2 | \hat{\mathscr{H}}_{SO} | E_g - {}^1/_2 \rangle|$.

Благодаря весьма значительной величине спин-орбитального взаимодействия в случае атома меди и не слишком малого значения интеграла перекрытия одноямных состояний следует ожидать, что критерий существования спин-туннельных состояний $|\langle A_{1g} + 1/2 \,|\, \hat{\mathscr{H}}_{SO} \,|\, E_g - 1/2 \rangle| \gg 1/\tau$, где $1/\tau$ — скорость спин-туннельной СРР, является достаточно мягким.

В отличие от предыдущих случаев двухфононный процесс СРР Блюма—Орбаха для центра KCl : Cu^0 является малоэффективным. Наиболее актуальными спин-релаксационными процессами в случае KCl : Cu^0 в области $T \leqslant T_{\text{лкн}} \simeq 45$ К будут двухфононные рамановские процессы. Рассмотрим процесс двухфононной рамановской СРР, которая приводит к переходам между начальными состояниями ψ_1, ψ_3 и конечным $\psi_4^{(0)} = \psi_{A_{1g}} \eta_{-1/2}$ (рис. 3). По-прежнему в качестве возмущения будем рассматривать не зависящее от спина ион-решеточное взаимодействие, а именно квадратичное ион-решеточное взаимодействие

$$\hat{\mathscr{H}}_{\text{и-р}} = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{h}_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha\beta} e_{\gamma\delta}. \tag{19}$$

В результате для скорости рамановской СРР $\psi_3 \leftrightarrow \psi_4^{(0)}$, $\psi_1 \leftrightarrow \psi_4^{(0)}$ находим

$$\frac{1}{T_1}=\frac{1}{T_2}=\frac{1}{2}\,\frac{1}{\tau_{\text{т-р}}}, \tag{20}$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{т-р}}}=\frac{16\pi^4\langle h^2\rangle}{\rho^2 v^{10}}\,6\,!\left(\frac{kT}{h}\right)^7, \tag{21}$$

где $1/\tau_{\text{т-р}}$ — скорость соответствующей туннельно-решеточной релаксации. Используя для $\langle h^2\rangle^{1/2}$ значение $\langle h^2\rangle^{1/2}\sim 10^{-13}$ эрг, что уступает обычно реализуемым значениям квадратичных констант ион-решеточной связи, получим из (20) и (21) $1/T_1=1/T_2\simeq 4\cdot 10^7$ Гц для температуры $T\approx 40$ К, где, как ожидается, уже выполняется критерий туннельного приближения $(T_{\text{ЛКН}}-T)/T\sim 1/9$. Полученное значение скорости СРР свидетельствует о существенном ускорении СРР в области ЛКН и позволяет интерпретировать наблюдаемое [3] значительное уширение линий ЭПР Cu^0 в KCl в области ЛКН.

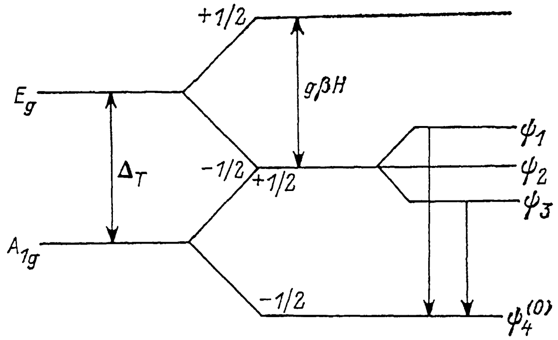

Рис. 3. Спин-туннельные состояния в случае KCl : Cu^0 при совпадении туннельного и зеемановского расщеплений ($\Delta_T=g\beta H$).

Смешивание вызывается спин-орбитальным спин-флип туннелированием. E_g, A_{1g} — туннельные состояния в шестиямном потенциале Cu^0. Электронный спин Cu^0 $S=1/2$.

4. Продольная спин-решеточная релаксация в условиях локальной конфигурационной неустойчивости вследствие вклада двухфононного процесса Блюма—Орбаха. Спин-туннельные состояния в условиях действия внутреннего электрического поля

Тем не менее двухфононные процессы Блюма—Орбаха, как и в случае $1/T_2$, могут принимать участие и при формировании $1/T_1$. Однако подобный вклад возникает вследствие влияния внутренних дефектных полей, обогащающих правила отбора для спин-фононных переходов в пределах мультиплета основного состояния. Рассмотрим этот механизм более подробно.

Вычисления времени продольной СРР для случая KCl : Mn^+ проведем в предположении, что туннельные состояния в области ЛКН смешиваются внутренним дефектным электрическим полем. По-прежнему рассмотрим ситуацию вырождения спин-туннельных состояний ($\Delta_T=g\beta H$), при этом при вычислении $1/T_1$ будем использовать измененные дефектным полем волновые функции.

Так, благодаря взаимодействию с внутренним электрическим полем дефектов волновые функции состояний, которые могут формировать (при учете спин-орбитального спин-флип туннелирования) промежуточные состояния в процессе Блюма—Орбаха для ЭПР-переходов, имеют вид

$$\psi^{(0)\prime}_{1,2,3}=\psi^{(1,2,3)}_{T_{1u}}\eta_{+3}+\lambda_E\psi_{A_{2u}}\eta_{+3}+\Sigma_a,\quad \psi^{(0)\prime}_{4,5,6}=\psi^{(1,2,3)}_{T_{2g}}\eta_{+2}+\lambda_E\sum_{i=1}^{3}\psi^{(i)}_{T_{1u}}\eta_{+2}+\Sigma_b, \tag{22}$$

где $\lambda_E = eE_{\text{вн}} x_0/\Delta_T$ — фактор смешивания туннельных состояний внутренним электрическим полем дефектов ($x_0(T)$ — смещение равновесного положения примесного иона из узла решетки, Δ_T — туннельное расщепление), Σ_a, Σ_b соответствуют перемешиванию других туннельных состояний, которые не проявляются в процессе продольной СРР Блюма—Орбаха в исследуемом случае.

Вследствие спин-орбитального спин-флип туннелирования полученные в (22) волновые функции смешиваются и образуют волновые функции когерентных спин-туннельных состояний, которые и являются промежуточными состояниями при формировании процесса Блюма—Орбаха для перехода $|A_{2u}+3\rangle \to |A_{2u}+2\rangle$. Эти промежуточные состояния описываются линейными комбинациями вида (13) с единственным отличием от (13) — заменой $\psi_i^{(0)} \to \psi_i^{(0)\prime}$. Полученные при учете спин-орбитального спин-флип туннелирования на основе $\psi_i^{(0)\prime}$ волновые функции когерентных спин-туннельных состояний будем обозначать как $\psi_i^{(2)}$ ($i=1, \ldots, 6$).

Тогда для перехода $|A_{2u}+3\rangle \to |A_{2u}+2\rangle$, который вносит вклад во время продольной СРР, с использованием промежуточных состояний $\psi_5^{(2)}$ и $\psi_6^{(2)}$ получим

$$\frac{1}{T_1} = \frac{12}{\pi^3 \rho^2 v^{10} \hbar^2}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^5 \Bigg| \sum_{\alpha\beta} \langle A_{2u}+3|\hat{h}_{\alpha\beta}|\psi_5^{(2)}\rangle \sum_{\alpha\beta} \langle \psi_5^{(2)}|\hat{h}_{\alpha\beta}|A_{2u}+2\rangle - \\ - \sum_{\alpha\beta} \langle A_{2u}+3|\hat{h}_{\alpha\beta}|\psi_6^{(2)}\rangle \langle \psi_6^{(2)}|\hat{h}_{\alpha\beta}|A_{2u}+2\rangle^2 \qquad (23)$$

Учитывая явный вид $\psi_5^{(2)}$ и $\psi_6^{(2)}$, получаем для процессов двухфононной СРР Блюма—Орбаха

$$\frac{1}{T_1} = \langle \lambda_E^2 \rangle \frac{1}{T_2}. \qquad (24)$$

Здесь $1/T_2$ — время поперечной релаксации, вычисленное в разделе 2, $\langle \lambda_E^2 \rangle$ — среднее значение квадрата фактора смешивания, пропорциональное второму моменту функции распределения внутреннего электрического поля $\langle \lambda_E^2 \rangle \sim \langle E^2 \rangle$. Используя те же, что и в разделе 2, значения температуры $T \simeq 10$ К и константы ион-решеточного взаимодействия $V \simeq \approx 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, а также значения $E_{\text{вн}} \simeq 10$ кВ/см, $x_0 \simeq 0.5$ Å, $\Delta_T \sim 10^{11}$ Гц, получаем оценку $1/T_1 \simeq 10^5$ Гц.

Приведенное выражение (24) справедливо при выполнении условия $1/\tau_{SS} \gg 1/T_1$, где $1/\tau_{SS}$ — время спин-спиновой релаксации в системе парамагнитных центров. Поскольку при обычных концентрациях центров $n \simeq 10^{17} \div 10^{18}$ см$^{-3}$ величина $1/\tau_{SS} \simeq 10^6 \div 10^7$ Гц, критерий $1/\tau_{SS} \gg 1/T_1$ в рассмотренном случае выполняется.

Отметим, что полученное время продольной релаксации на два порядка превосходит время поперечной релаксации благодаря малости фактора $\langle \lambda_E^2 \rangle \sim 0.01$, однако $1/T_1$ будет быстро возрастать с ростом $\langle E^2 \rangle$ вплоть до значений $1/T_2 \simeq 1/T_1$.

В заключение отметим, что во всех рассмотренных случаях, когда в области ЛКН эффективен двухфононный процесс СРР Блюма—Орбаха с участием смешанных по спину спин-туннельных состояний (при формировании $1/T_2$ для $BaF_2 : Mn^{2+}$ и $1/T_1$, $1/T_2$ для $KCl : Mn^+$), реализуется также и однофононный орбаховский процесс СРР с участием тех возбужденных низколежащих состояний, которые участвуют как виртуальные в процессе Блюма—Орбаха.

Это увеличивает эффект ускорения СРР в области ЛКН, однако незначительно, так как однофононный процесс Орбаха происходит при поглощении и испускании достаточно низкочастотных фононов с энергией $h\nu$ порядка $\Delta_T = g\beta H$.

Список литературы

[1] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С., Петросян М. М., Храмцов В. А. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 4. С. 1359—1368.
[2] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С., Храмцов В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 2. С. 87—89.
[3] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С., Петросян М. М., Храмцов В. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 472—479.
[4] Вихнин В. С., Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1207—1210.
[5] Афанасьев С. Б., Вихнин В. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 299—302.
[6] Вихнин В. С. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1468—1470.
[7] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.
[8] Horak J. B., Nolle A. W. // Phys. Rev. 1967. V. 153. N 2. P. 372—378.

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

Поступило в Редакцию
4 декабря 1990 г.