

Влияние ионов Mo^{3+} на спин-решеточную релаксацию ионов Nd^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

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

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 27 марта 1998 г.)

Исследовано содержание ионов Mo^{3+} в различным образом приготовленных образцах гранатов $\text{YAG}:\text{Nd}$ и измерена скорость спин-решеточной релаксации этих ионов при температурах 4–5 К. Результаты измерений позволяют утверждать, что ионы Mo^{3+} могут играть роль быстрорелаксирующих центров, посредством которых при температурах жидкого гелия осуществляется спин-решеточная релаксация ионов Nd^{3+} . Это позволяет объяснить ряд отмечавшихся ранее особенностей спин-решеточной релаксации редкоземельных ионов в гранатах при низких температурах.

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \equiv \text{YAG}$), активированные ионами Nd^{3+} , широко используются как рабочее вещество в квантовой электронике [1]. Эти кристаллы детально исследовались различными методами, в том числе методами ЭПР и электронной спин-решеточной релаксации (СРР) [2–5].

Было выяснено, что релаксация при температурах жидкого гелия обладает рядом особенностей. В работе [3] сообщалось о нелинейной температурной зависимости скорости релаксации и немонотонной зависимости ее от концентрации ионов Nd^{3+} . В работах [4,5] найдено, что в различным образом выращенных образцах скорости релаксации существенно отличаются даже при номинально одинаковой концентрации ионов Nd^{3+} . Это позволяет утверждать, что "аномальное" поведение релаксации при низких температурах обусловлено дефектами кристалла, не связанными непосредственно с самими примесными ионами Nd^{3+} . Роль таких активных дефектов могут играть локализованные колебания, двухуровневые системы, а также примеси других чужеродных ионов.

Известно [3], что в некоторых технологиях выращивания кристаллов используются молибденовые тигли, и существует возможность внедрения ионов молибдена в кристаллическую матрицу. Спектр ЭПР ионов Mo^{3+} в YAG детально изучен в работе [6]; было выяснено, что молибден замещает алюминий в октаэдрической позиции, а нижними уровнями иона Mo^{3+} являются два дублета с начальным расщеплением 8–10 cm^{-1} . Представляется поэтому правдоподобным предположение о том, что по крайней мере часть особенностей спин-решеточной релаксации ионов Nd^{3+} в гранатах связана с влиянием на эту релаксацию ионов Mo^{3+} . Настоящая работа посвящена проверке этого предположения. С этой целью мы исследовали содержание ионов Mo^{3+} в различных образцах $\text{YAG}:\text{Nd}$, а также измерили время спин-решеточной релаксации этих ионов при гелиевых температурах и провели простые теоретические оценки.

1. Экспериментальные результаты

Нами было продолжено изучение кристаллов $\text{YAG} + \text{Nd}^{3+}$, выращенных различными методами, а именно: A , A' — образцы $\text{YAG} + 1 \text{ at. \% Nd}^{3+}$, полученные методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК), B — образец $\text{YAG} + 1 \text{ at. \% Nd}^{3+}$, полученный методом Чохральского. Кроме вышеуказанных образцов (на которых мы ранее проводили измерения времен СРР ионов Nd^{3+} [4,5]) были исследованы образцы A'' — $\text{YAG} + 0.1 \text{ at. \% Nd}^{3+}$, полученные методом ГНК. Измерения спектров ЭПР и спин-решеточной релаксации выполнялись на спектрометре-релаксометре марки ИРЭС-1003 на частоте $\sim 9.25 \text{ GHz}$. Температура изменялась в интервале 4–50 К. Кроме того, мы приводим и результаты наших измерений на образце A , выполненных ранее в интервале температур 1.5–10 К на самодельном релаксометре также частоты $\sim 9.25 \text{ GHz}$.

Фактическая концентрация ионов Nd^{3+} в образце A'' оказалась значительно меньше чем 0.1 at. %. Интенсивность ЭПР Nd^{3+} в этом образце была очень небольшой, что позволило обнаружить спектр ЭПР посторонних примесей. Характеристики спектра ЭПР (g -факторы, количество магнитно-неэквивалентных центров, сверхтонкая структура) однозначно свидетельствуют о том, что в кристалле A'' присутствует примесь ионов Mo^{3+} . Эффективные значения g -факторов нижнего дублета Mo^{3+} следующие [6]: $g_{\parallel} = 1.967$, $g_{\perp} = 3.91$. Главное значение g_{\parallel} соответствует оси C_3 ближайшего окружения. Напомним, что в работах [4,5] измерения СРР Nd^{3+} выполнялись в ориентации магнитного поля $H \parallel [100]$. В этой ориентации значения резонансных магнитных полей иона Nd^{3+} на частоте 9.25 GHz таковы: $H = 1685 \text{ Oe}$ (сдвоенная линия) и $H = 4480 \text{ Oe}$ (счетверенная линия). Для иона Mo^{3+} в этой ориентации спектр ЭПР состоит из одной счетверенной линии в магнитном поле $H = 1950 \text{ Oe}$.

Концентрация Mo^{3+} в образце A'' оказалась равной $1.2 \cdot 10^{17}$ на 1 cm^3 , или $\sim 0.0013 \%$ от ионов Al^{3+} в октаэдрических позициях. Измерения концентрации вы-

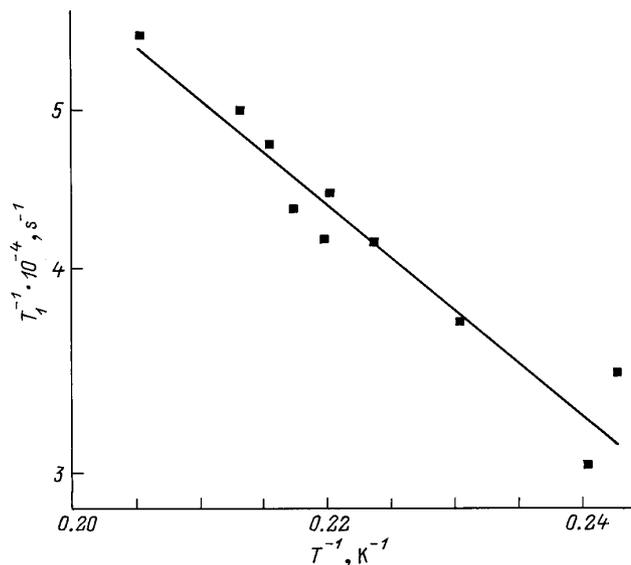


Рис. 1. Спин-решеточная релаксация ионов Mo^{3+} в монокристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Прямая линия получена согласно формуле (1).

полнялись путем сравнения интенсивности спектра ЭПР Mo^{3+} и интенсивности эталонного образца с известной концентрацией парамагнитных центров.

Нам были необходимы данные о посторонних примесях в образцах *A*, *A'*, *B*, содержащих 1 ат. % Nd^{3+} , очень интенсивный спектр ЭПР которого маскирует наличие малого количества других примесей. Поэтому поиск посторонних примесных центров в этих образцах выполнялся при $T \sim 40\text{--}50$ К, при которых спектр ЭПР Nd^{3+} не наблюдается из-за быстрой СРР этих ионов. Результаты оказались следующими. В образцах *A* и *A'* наблюдается ЭПР ионов Mo^{3+} . Концентрация Mo^{3+} в образце *A* равна $\sim 2.2 \cdot 10^{17}$ в 1 cm^3 , или $\sim 0.002\%$ от ионов Al^{3+} . В образце *A'* концентрация Mo^{3+} немного больше, чем в *A*. В образце *B* примеси ионов Mo^{3+} (и других примесей) не обнаружено.

Более быстрая и аномально зависящая от температуры СРР ионов Nd^{3+} в *YAG* наблюдается как раз в образцах *A* и *A'*, тогда как в образце *B* аномалии не обнаружены. Естественно допустить, что аномалии обусловлены кроссрелаксацией через ионы Mo^{3+} . Для этого необходимо, чтобы скорость СРР ионов Mo^{3+} была достаточно большой. Поскольку данных о СРР ионов Mo^{3+} в *YAG* в литературе нет, мы предприняли попытку провести такие измерения. Измерения T_1 выполнялись методом импульсного насыщения. Для измерений был взят образец *A''*, не содержащий ионов Nd^{3+} . Поскольку концентрация Mo^{3+} невелика, использовался кристалл *YAG* достаточно большого объема ($\sim 100 \text{ mm}^3$). Для образца такого объема конструкция резонатора позволяла выполнять измерения ЭПР (и релаксации) лишь при одной фиксированной ориентации внешнего магнитного поля в горизонтальной плоскости.

Времена T_1 ионов Mo^{3+} оказались очень короткими (при $T \sim 4.2$ К $T_1 \sim 30 \cdot 10^{-6}$ с). Измерения, результаты которых приведены на рис. 1, были проведены в узком интервале температур 4–5 К, поскольку установка ИРЭС-1003 не позволяет выполнять измерения при $T < 4$ К, а при $T > 5$ К времена T_1 Mo^{3+} оказались короче 10^{-5} с и также не могли быть измерены. При наличии возбужденного дублета с энергией $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ релаксация иона Mo^{3+} в этом интервале температур должна определяться процессом типа резонансной флуоресценции. Представляется поэтому правомерным описать температурную зависимость скорости релаксации экспоненциальной функцией. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1, хорошо описываются формулой

$$T_1^{-1} = 1.1 \cdot 10^6 \exp(-10 \cdot 1.44/T). \quad (1)$$

2. Обсуждение результатов

Влияние кроссрелаксации на СРР подробно рассматривалось, например, в [3,7–9]. Согласно этим работам, восстановление намагниченности спинов *a* к равновесному значению в условиях кроссрелаксации через спины *b* описывается суммой двух экспонент с двумя временными параметрами. В приближении относительно малой концентрации спинов *b* ($N_a \gg N_b$) эти параметры таковы:

$$\lambda_- \cong T_{1a}^{-1} + \frac{T_{12}^{-1}(T_{1b}^{-1} - T_{1a}^{-1})}{T_{12}^{-1} + T_{1b}^{-1} - T_{1a}^{-1}} \frac{N_b}{N_a}, \quad (2)$$

$$\lambda_+ \cong T_{1b}^{-1} + T_{12}^{-1}. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) T_{1a}^{-1} — скорость релаксации изучаемых спинов *a*, T_{1b}^{-1} — скорость релаксации спинов *b*, T_{12}^{-1} — скорость кроссрелаксации.

В эксперименте, как правило, регистрируется ”длинное” время релаксации, соответствующее скорости λ_- .

Пользуясь выражением (2), мы провели расчет температурной зависимости скорости релаксации ионов Nd^{3+} в *YAG* для образца *A*, для которого измерения T_1 выполнены в более широком интервале температур и релаксация имеет аномальный вид. При этом мы считали, что ”истинная” скорость релаксации T_{1a}^{-1} ионов Nd^{3+} в *YAG* определяется релаксацией образца *B* (в котором не обнаружено примеси ионов Mo^{3+}) и дается выражением (см. формулу (6) в [4])

$$T_{1a}^{-1} = 1.5T + 3.1 \cdot 10^{11} \exp(-128 \cdot 1.44/T). \quad (4)$$

Скорость релаксации быстрорелаксирующих центров T_{1b}^{-1} определяется релаксацией ионов Mo^{3+} и дается выражением (1).

Скорость кроссрелаксации T_{12}^{-1} оценивается как ширина резонансной линии спинов *a*, умноженная на функцию перекрытия $f(\omega_a - \omega_b)$ [7]. Полагая f лоренцевой

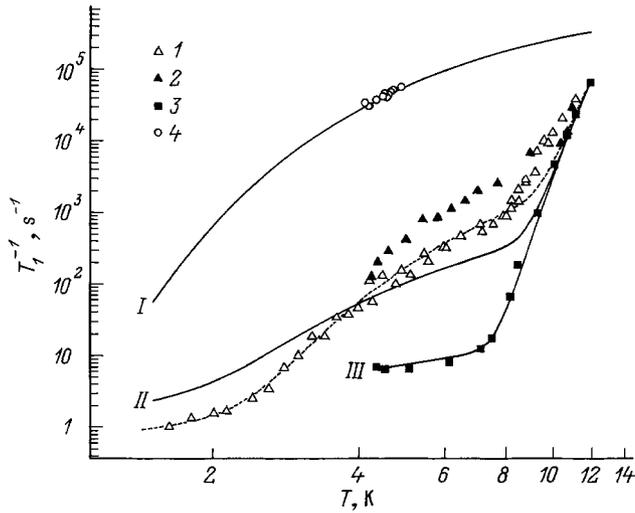


Рис. 2. Спин-решеточная релаксация ионов Nd^{3+} и Mo^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. 1 — Nd^{3+} , образец А, 2 — Nd^{3+} , образец А', 3 — Nd^{3+} , образец В, 4 — Mo^{3+} , образец А''. Сплошные линии I–III получены согласно формулам (1), (6), (4) соответственно, штриховая линия — согласно формуле (7).

функцией (ср. [9]) при концентрации ионов Nd^{3+} , равной 1 at.%, получаем $T_{12}^{-1} \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ при наибольшем разведении резонансных линий Mo^{3+} и Nd^{3+} (для четверенной линии Nd^{3+} при $H \parallel C_4$). Таким образом, при низких температурах можно воспользоваться приближением $T_{12}^{-1} \geq T_{1b}^{-1} \gg T_{1a}^{-1}$; при этом λ_- имеет вид

$$\lambda_- \cong T_{1a}^{-1} + T_{1b}^{-1} \frac{N_b}{N_a}. \quad (5)$$

Концентрация N_a ионов Nd^{3+} принималась равной $1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, т.е. 1 at.% от ионов Y^{3+} в кристалле. N_b — концентрация ионов Mo^{3+} в образце А ($\sim 2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Таким образом, для описания "аномальной" СРР ионов Nd^{3+} в образце А, обусловленной кроссрелаксацией через ионы Mo^{3+} , мы получаем формулу

$$T_1^{-1} = 1.5T + 3.1 \cdot 10^{11} \exp(-128 \cdot 1.44/T) + 1.73 \cdot 10^3 \exp(-10 \cdot 1.44/T). \quad (6)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты измерения СРР ионов Nd^{3+} в YAG (для четверенной линии) для образцов В, А и А' и ионов Mo^{3+} в кристалле YAG (образец А''), а также их описание формулами (4), (6), (1).

Как видно, формула (6) достаточно хорошо описывает СРР ионов Nd^{3+} в образцах А, подтверждая тем самым, что "аномалия" обусловлена кроссрелаксацией через быстрорелаксирующие центры Mo^{3+} . Практически точного описания экспериментальных результатов можно добиться, полагая величины T_{12}^{-1} , энергию Δ возбужденного дублета иона Mo^{3+} и относительную

концентрацию ионов N_b/N_a подгоночными параметрами. На рис. 2 штриховая линия соответствует подгоночной формуле

$$T_1^{-1} = 0.64T + 3.1 \cdot 10^{11} \exp(-128 \cdot 1.44/T) + 1.7 \cdot 10^4 \exp(-16 \cdot 1.44/T). \quad (7)$$

Авторы благодарны Г.А. Ермакову, Е.В. Антонову, Г.А. Денисенко за предоставление монокристаллов для исследования, Р.Ю. Абдулсабирову, М.Р. Гафурову за помощь в работе.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975).
- [2] С.У. Huang. Phys. Rev. **139**, A241 (1965).
- [3] Х.С. Багдасаров, Д.М. Дараселия, А.А. Маненков. Письма в ЖЭТФ **8**, 529 (1968).
- [4] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, Д.А. Лукоянов, И.Х. Салихов, Р.М. Рахматуллин. ЖЭТФ **111**, 332 (1997).
- [5] L.K. Aminov, I.N. Kurkin, D.A. Lukoyanov. Appl. Magn. Res., in press (1998).
- [6] Kh.S. Bagdasarov, Yu.N. Dubrov, I.N. Marov, V.O. Martirosyan, M.L. Meilman. Phys. Stat. Sol. (b), **56**, K65 (1973).
- [7] G.H. Larson, C.D. Jeffries. Phys. Rev. **145**, 311 (1966).
- [8] M.B. Schulz, C.D. Jeffries. Phys. Rev. **149**, 270 (1966).
- [9] А.А. Антипин, В.А. Скробнев. ФТТ **12**, 7, 2166 (1970).