

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЙ ШИРИНЫ ЛИНИИ ЭПР В РАЗБАВЛЕННОМ ПАРАМАГНЕТИКЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ СПИНОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

И.Н.Куркин, К.П.Чернов

Впервые экспериментально показано, что в разбавленных парамагнетиках диполь-дипольная ширина линии ЭПР увеличивается с понижением температуры в условиях высокой спиновой поляризации.

Диполь-дипольная ширина линии ЭПР ΔH_{dd} , как правило, не зависит от температуры, так как на практике обычно реализуется так называемое высокотемпературное приближение $kT > g\beta HS$, т. е. зеемановское расщепление $g\beta HS$ меньше температуры T образца и спиновые подуровни заселены почти одинаково. Представляется интересным выполнить экспериментальные исследования ΔH_{dd} в приближении низких температур ($kT < g\beta HS$), т. е. в условиях высокой спиновой поляризации p , так как при этом можно предполагать изменение ΔH_{dd} за счет преимущественного заселения нижних спиновых подуровней.

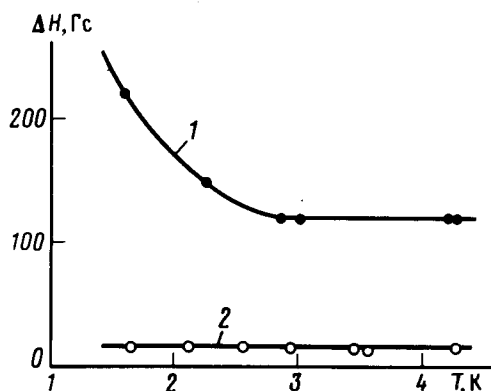
Следует отметить, что в концентрированных парамагнетиках положение и форма линии ЭПР при условии $kT < g\beta HS$ ранее исследовались как экспериментально, так и теоретически (см., например, ¹). При этом наблюдалось существенное уменьшение ширины линии ЭПР при понижении температуры, что находится в согласии с теорией, согласно которой, для кон-

центрированного парамагнетика в ширину линии входит температурный множитель $f(T) = \sqrt{1 - p^2}$.

Заметим, что разбавленные парамагнетики принципиально отличны от концентрированных тем, что различие локальных магнитных полей на отдельных парамагнитных ионах определяется не только распределением спинов по уровням энергии, но и их случайным распределением по узлам кристаллической решетки. Как показано в теоретической работе ², это приводит к тому, что в разбавленном парамагнетике (в отличие от концентрированного) при $kT < g\beta HS$ наоборот должно наблюдаться увеличение ΔH_{dd} . Это связано с тем, что при $kT < g\beta HS$ спины становятся параллельными друг другу, их локальные поля увеличиваются, однако оставаясь случайно распределенными. Исключением является случай с $S = 1/2$, для которого ΔH_{dd} не должна изменяться с температурой и при $kT < g\beta HS$. В сравнительно недавно опубликованных работах ^{3, 4} также теоретически рассматривался вопрос о температурной зависимости диполь-дипольной ширины линии ЭПР. Экспериментальная проверка теории была выполнена в работе ⁵, однако лишь для случая с $S = 1/2$. Более общий и более принципиальный случай с $S > 1/2$ экспериментально ранее исследован не был, что и явилось целью настоящей работы.

В качестве объекта исследования был выбран монокристалл LiYF_4 , активированный ионами Gd^{3+} , имеющими спин $S = 7/2$. Большой спин, а также расщепление спиновых подуровней в нулевом магнитном поле, равное $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, обеспечивают земановское расщепление $\sim 4,5 \text{ см}^{-1} \equiv 6,5 \text{ К}$ в легко достижимом магнитном поле $\sim 7 \text{ кГс}$ ⁶ и довольно высокую поляризацию ($p = 0,6$) при легко достижимой температуре $T = 1,6 \text{ К}$. Ионы Gd^{3+} замещают в кристалле LiYF_4 позицию Y^{3+} . Изовалентное замещение и близкий ионный радиус позволяют внедрять в кристалл LiYF_4 очень высокие концентрации иона Gd^{3+} . Нами исследовались два кристалла LiYF_4 с различной концентрацией ионов Gd^{3+} , а именно 0,08 и 2,0 %.

Исследование спектра ЭПР выполнялось на частоте $\sim 9,4 \text{ ГГц}$ в диапазоне температур $1,6 \div 4,2 \text{ К}$ на спектрометре супергетеродинного типа. Проводилась запись на самописце сигнала поглощения ЭПР и измерялась его ширина на половине интенсивности, т. е. $\Delta H_{1/2}$. Получены следующие результаты.



Температурная зависимость ширины линии ЭПР иона Gd^{3+} в монокристаллах LiYF_4 , $\nu = 9,4 \text{ ГГц}$, $H_0 \perp C$, $H_0 = 6,75 \text{ кГс}$, переход $(-7/2 | -5/2)$:
1 — 2% Gd^{3+} , 2 — 0,08% Gd^{3+}

В образце $\text{LiYF}_4 + 0,08\% \text{ Gd}^{3+}$ ширина линий ЭПР равнялась $\sim 15 \text{ Гс}$, не зависела от температуры, а форма линий ЭПР была близка к гауссовой.

В образце $\text{LiYF}_4 + 2\% \text{ Gd}^{3+}$ ширина линий ЭПР при 4,2 К равнялась $\sim 120 \text{ Гс}$, а форма линий была близка к лоренцевой. Мы считаем, что в этом образце ширина линий ЭПР определяется в основном диполь-дипольными взаимодействиями ионов Gd^{3+} . В пользу этого: 1) увеличение $\Delta H_{1/2}$ с увеличением концентрации ионов Gd^{3+} , 2) изменение формы линии от гауссовой к лоренцевой; 3) хорошее соответствие измеренной ширины линии с расчетной по формуле для диполь-дипольной ширины. Согласно ⁷ $\Delta H_{dd} = 7,6g\beta n \sqrt{S(S+1)}$,

где n — концентрация ионов Gd^{3+} в 1 см^3 . Так как 2% Gd^{3+} соответствуют $2,8 \times 10^{20}$ ионов/ см^3 , то расчет дает $\Delta H_{dd} \sim 160$ Гс.

На рисунке приведена температурная зависимость ΔH_{dd} иона Gd^{3+} в образце $LiYF_4 + 2\% Gd^{3+}$. Из рисунка видно значительное увеличение ΔH_{dd} при понижении температуры. На этом же рисунке для сравнения приведены данные по ΔH в образце $LiYF_4 + 0,08\% Gd^{3+}$ для того же перехода и видно, что в отсутствие дипольного уширения ширины линии не меняется при изменении температуры.

Таким образом, в данной работе экспериментально показано, что в условиях высокой спиновой поляризации (т. е. при $kT < g\beta HS$) диполь-дипольная ширина линии ЭПР (ΔH_{dd}) в разбавленных парамагнетиках увеличивается с понижением температуры. Такое поведение предсказано теоретически Альтшулером и Мокеевым² и принципиально отлично от концентрированных парамагнетиков, для которых наблюдается уменьшение ΔH_{dd} при $kT < g\beta HS$.

Чтобы получить более детальную информацию о диполь-дипольной ширине линий ЭПР в разбавленных парамагнетиках в условиях высокой спиновой поляризации, необходимы дополнительные экспериментальные (изучение ΔH_{dd} в более сильных магнитных полях, на различных зеемановских переходах и для различной ориентации внешнего магнитного поля) и теоретические (количественные расчеты полученных экспериментальных данных) исследования.

Авторы благодарны С.Л.Кораблевой за предоставление монокристалла для исследования, а также В.А.Адаркину, К.М.Салихову, Е.С.Гринбергу, Ф.С.Джепарову и С.В.Касаточкину за интерес к данному исследованию и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Svare I., Seidel G. Phys. Rev., 1964, 134, A 172.
2. Альтшулер С.А., Мокеев А.А. ФТТ, 1969, 11, 35.
3. Гринберг Е.С., Кочелавев Б.И., Халиуллин Г.Г. ФТТ, 1981, 23, 397.
4. Maryasov A.G., Dzuba S.A., Salikhov K.M. J. Magn. Res., 1982, 50, 432.
5. Ефимов В.Н., Куркин И.Н., Чернов К.П. ФТТ, 1982, 24, 1238.
6. Vaills Y., Buzare J.Y., Gesland J.Y. Solid State Comm., 1983, 45, 1093.
7. Mims W.B. Electron Paramagnetic Resonance ed. S. Geschwind, New York Plenum Press, 1972, p. 263.