

Письма в ЖЭТФ, том 12, стр. 251 – 255

5 сентября 1970 г.

АКУСТИЧЕСКИЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС Mn^{3+} В КОРУНДЕ

Е.М. Ганапольский

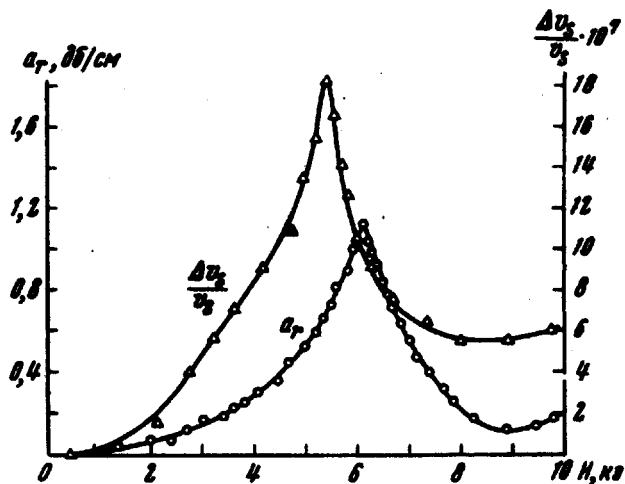
На примере V^{3+} и Fe^{2+} в решетке Al_2O_3 было показано, что акустический парамагнитный резонанс (АПР) является эффективным методом исследования спиновой системы ионов с четным числом электронов [1]. В работе сообщается об обнаружении спектра АПР иона Mn^{3+} в корунде, обладающего сильным спин-фононным взаимодействием.

Условия эксперимента следующие. При температуре жидкого гелия ($4,2^{\circ}\text{K}$) изучалось резонансное поглощение и дисперсия продольной гиперзвуковой волны с частотой $9,4 \text{ ГГц}$, распространяющейся в корунде, вдоль оси симметрии второго порядка (ось x). Кристалл корунда содержал примесь марганца, концентрацией $0,01\%$ и был выполнен в форме цилиндра, диаметром $2,6 \text{ мм}$ и длиной 15 мм с оптически плоскими и параллельными торцами, перпендикулярными оси x . Для возбуждения гиперзвука на один из торцов вакуумным напылением была нанесена пленка CdS -преобразователя с подслоем Al . Ось текстуры пленки перпендикулярна подложке. Метод возбуждения и приема гиперзвука с помощью точечного концентратора СВЧ поля описан ранее [2].

Для измерения резонансного поглощения и дисперсии скорости гиперзвука был создан гиперзвуковой интерферометр. Интерферометр имеет два канала с одинаковой длиной акустического пути. В первом измерительном канале находится кристалл корунда с примесью марганца; во втором опорном канале гиперзвук распространяется в корунде, не содержащем парамагнитных примесей. Кристалл корунда в опорном канале имеет ту же форму и ориентацию, что и измерительный кристалл. Благодаря совместной оптикомеханической обработке этих кристаллов, длины их отличаются не более, чем на $0,5 \text{ мкм}$. Для того, чтобы исключить температурный эффект в измерении скорости оба кристалла смонтированы в звуковой головке, конструкция которой аналогична [2], и находятся в среде жидкого гелия. С помощью первого канала интерферометра производится измерение резонансного поглощения гиперзвука. При этом обработка гиперзвуковых эхо-сигналов осуществляется методом парных импульсов [2]. Измерение резонансной дисперсии выполняется путем сравнения фаз гиперзвуковых эхо-сигналов в опорном и измерительном каналах при прохождении магнитным полем резонансной линии. Чувствительность интерферометра позволяет измерить относительное изменение скорости гиперзвука $\Delta v_z/v_z < 10^{-7}$.

Если магнитное поле H , ($H \leq 12 \text{ кэ}$) направлено вдоль оси симметрии третьего порядка (ось z), наблюдается широкая линия резонансного поглощения с максимумом в поле $H_r = 6,1 \text{ кэ}$ и шириной $2,2 \text{ кэ}$ (рисунок). Отклонение направления H от оси z приводит к возрастанию резонансного поля H_r для этой линии и при $\theta > 10^{\circ}$ появляется второй резонанс в больших полях. Когда $\theta = 15^{\circ}$ поглощение гиперзвука имеет максимумы около 7 и 11 кэ . Оба резонанса сливаются при $\theta = 45^{\circ}$ и $H_r = 8,9 \text{ кэ}$. При дальнейшем увеличении θ резонансы сно-

ва различаются, но величина поглощения в максимуме падает. Когда $\theta > 60^\circ$ имеет место монотонный спад поглощения с магнитным полем в котором резонансы не проявляются. При $\theta = 90^\circ$ зависимости поглощения от магнитного поля не обнаруживается. С охлаждением кристалла до $1,8^\circ\text{K}$ резонансное поглощение уменьшается. Для $\theta = 0$, $a_r(4,2^\circ\text{K})/a_r(1,8^\circ\text{K}) = 5,5$. Резонансное поглощение сопровождается изменением фазовой скорости гиперзвуковой волны (рисунок). Отличие



Резонансное поглощение и дисперсия скорости гиперзвука $T = 4,2^\circ\text{K}$; $\theta = 0$

в резонансных полях для $\frac{\Delta v_s}{v_s}(H)$ и $a_r(H)$, а также относительная величина изменения скорости

$$\frac{\Delta v_s}{v_s}(H_r) \approx \frac{1}{2} a_r(H_r) k_s^{-1}$$

(k_s — волновой вектор гиперзвука) согласуются с теорией резонансной дисперсии при АПР [3]. Отсутствие острого минимума на кривой

$\frac{\Delta v_s}{v_s}(H)$ связано, по-видимому, с неоднородным уширением резонансной линии и влиянием второго резонанса.

Наблюдаемая широкая резонансная кривая поглощения гиперзвука и большая величина поглощения в максимуме кривой свидетельствует о наличии в данном случае сильной спин-фононной связи для примесного парамагнитного центра. Это позволяет утверждать, что обнаруженное резонансное поглощение обязано переходам в спектре трехвалентного марганца, так как примесные ионы марганца другой валентности (Mn^{2+} ,

Mn^{4+}) в корунде изученные ранее методом ЭПР [4,5] имеют узкие линии поглощения, отвечающие крамерсовым дублетам со слабой спин-фононной связью. Mn^{3+} , внедренный в решетку корунда, изоморфно замещает ион Al^{3+} . Основное состояние свободного иона 5D . В кубическом поле октаэдра кислорода оно расщепляется на нижнее 5E_g и возбужденное $^5T_{2g}$ состояние, расположенное на $10D_q \approx 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ выше. Существование, что орбитальный дублет 5E_g не расщепляется кристаллическим полем кубической и тригональной симметрии жесткого октаэдра кислорода в корунде. Такая ситуация была рассмотрена теоретически в [6]. Было показано, что при сильной спин-фононной связи вырождение снимается при учете колебаний ионов октаэдра (динамический эффект Яна-Теллера). При этом для снятия вырождения существенны деформации, приводящие к тетрагональному или ромбическому искажению октаэдра (например смещения в направлении оси симметрии второго порядка). Совместное действие деформаций решетки и спин-орбитальной связи приводит к расщеплению 10-ти кратного вырожденного орбитального уровня 5E_g . На основании угловой и температурной зависимости a_r можно заключить, что за резонансное поглощение ответственны переходы между уровнями дублета с $M_s = \pm 1$. Так как a_r уменьшается с температурой, то нижним является синглетный уровень, а уровни дублета $M_s = \pm 1$ отстоят от него на расстоянии D . Начальное расщепление D легко определяется по температурной зависимости АПР. Находим $D = 5,7 \text{ см}^{-1}$. Своеобразная угловая зависимость АПР и наличие двух резонансов могут быть объяснены содержанием в решетке корунда двух неэквивалентных ионов Mn^{3+} , спектры которых пересекаются при $\theta = 45^\circ$. Измеренные величины коэффициента поглощения и ширины резонансной линии позволяют оценить элементы тензора спин-фононного взаимодействия для Mn^{3+} в корунде. На основании вычислений, аналогичных [1], получим

$$\left[\frac{1}{4} (G_{1111} - G_{2211})^2 + G_{1112}^2 \right]^{1/2} \approx 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}.$$

Найденная величина в $2 \cdot 10^2$ раз превосходит соответствующие компоненты тензора G_{iklm} для Cr^{3+} в корунде.

Автор благодарен А.Н.Чернецу за интерес к работе, Ю.М.Либину за предоставленные кристаллы корунда с примесью Mn^{3+} и А.Я.Невелеву за приготовление CdS-преобразователей.

Литература

- [1] Е.М.Ганапольский. ФТТ, 11, 3679, 1969; 12, 2606, 1970.
 - [2] Е.М.Ганапольский. ПТЭ, № 6, 214, 1969.
 - [3] Е.Н. Jacobsen, К. W. H. Stevens. Phys. Rev., 129, 2036, 1963.
 - [4] W. Low, J. T. Suss. Phys. Rev., 119, 132, 1960.
 - [5] S. Geschwind, P. Kisliuk, M. P. Klein, J. Remeika, D. L. Wood. Phys. Rev., 126, 1684, 1962.
 - [6] С. Bates, J. M. Dixon, J. R. Fletcher, К. W. H. Stevens. J. Phys. C., 1, 859, 1968.
-