

АНОМАЛЬНАЯ ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ Nd^{3+} В ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ

Х.С.Багдасаров, Д.М.Дараселия, А.А.Манинков

При исследовании физических свойств примесных парамагнитных кристаллов как активных веществ оптических квантовых генераторов важным является изучение спектров ЭПР и процессов спин-решеточной релаксации (СРР) нижних энергетических уровней парамагнитных ионов, а также механизмов передачи энергии между ними и другими примесными ионами.

В этой работе нами изучались спектры ЭПР и процессы релаксации ионов Nd^{3+} в лазерном кристалле иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ). Измерения проводились на частоте $9,34 \text{ ГГц}$ в области температур жидкого гелия. Образцы выращивались в молибденовом контейнере горизонтальным методом Бриджмена в контролируемой атмосфере азота со скоростью 4 мм/час . Концентрация ионов Nd^{3+} в образцах измерялась рентгенолюминесцентным методом (см.таблицу).

Измерение концентрации Nd^{3+}
и времена τ_2 при $4,2^\circ \text{ К}$ для различных образцов

№ пп	Концентрация Nd^{3+} в шихте, ат.%	Измеренная концентрация Nd^{3+} , ат.%	τ_2 при $4,2^\circ \text{ К}$, мсек
1	0,18	—	36
2	0,5	0,41	136
3	1,5	0,61	580
4	3,0	2,5	225

Ионы Nd^{3+} , изоморфно замещающие Y^{3+} , образуют шесть магнитно-неэквивалентных комплексов орторомбической симметрии. Мы определили главные значения g -тензора:

$g_1 = 1,739 \pm 0,002$, $g_2 = 1,158 \pm 0,001$, $g_3 = g_2 = 3,908 \pm 0,002$,
что хорошо согласуется с данными [1].

Релаксация исследовалась наиболее детально на линии ЭПР, соответствующей компоненте g -тензора g_2 и наблюдаемой в поле $H = 3875 \text{ э}$. Измерения проводились на супергетеродинном радиоспектро-

скопе методом импульсного насыщения. При этом особое внимание уделялось линейности аппаратуры [2].

Было обнаружено, что релаксационные кривые являются двухэкспонентными. Вес быстрой экспоненты уменьшается с понижением температуры и зависит от длительности насыщающего импульса, увеличиваясь с укорочением последнего. Характеристические времена τ_1 и τ_2 быстрой и медленной экспонент оказались сильно зависящими от температуры и концентрации Nd^{3+} . На рис. 1 приведены температурные зависимости τ_2^{-1} , а в таблице – величины τ_2 при 4,2° К для образцов с различной концентрацией Nd^{3+} .

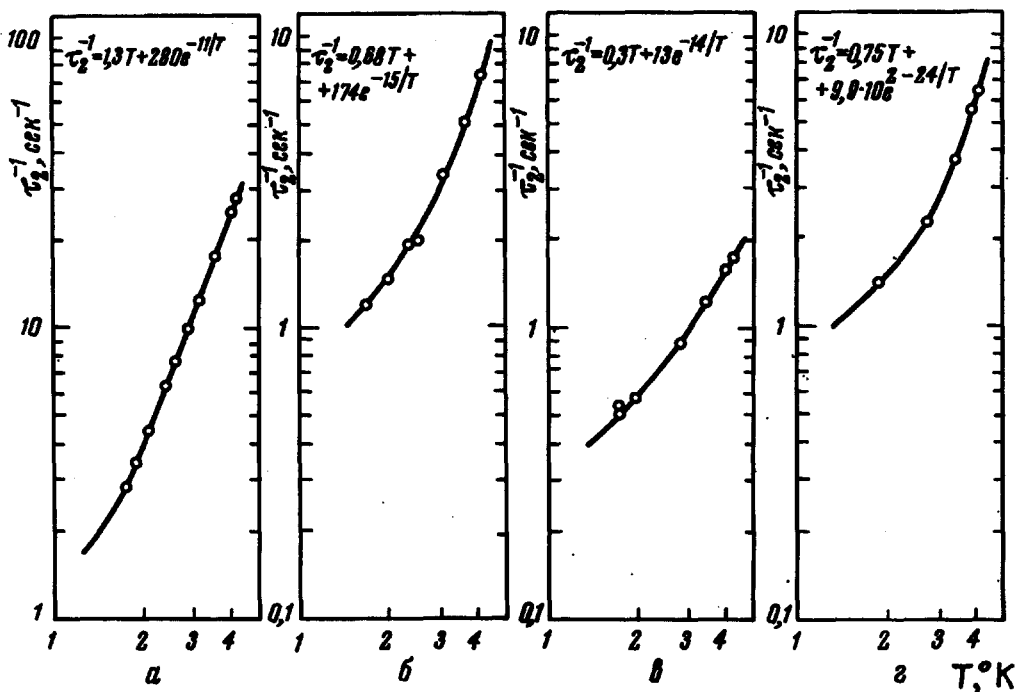


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей релаксации τ_2^{-1} для образцов ИАГ с различными концентрациями Nd^{3+} : а – 0,18%, б – 0,41%, в – 0,61%, г – 2,5%

Приведенные данные свидетельствуют об аномальном характере релаксации Nd^{3+} в ИАГ. Двухэкспонентность и зависимость формы релаксационных кривых от длительности насыщения указывают на наличие кроссрелаксации [3], однако обнаруженная сильная зависимость τ_1 от температуры показывает, что здесь мы имеем дело, по-видимому, с необычными процессами кроссрелаксации. Обращает на себя внима-

ние также аномальная концентрационная зависимость r_2 . Теория Кронига-Ван Флека предсказывает независимость скорости СРР от концентрации, однако для ионов группы железа и редких земель очень часто наблюдается ее увеличение с ростом концентрации (см., например [4, 5]). Мы обнаружили обратную зависимость, а именно, замедление скорости релаксации при увеличении концентрации Nd^{3+} .

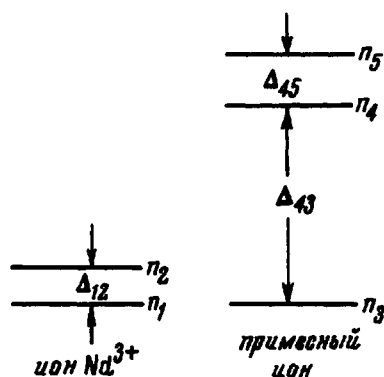


Рис. 2. Схема уровней Nd^{3+} и постороннего примесного иона

Проанализировав возможные причины указанных аномалий, мы считаем, что они связаны с эффектами кроссрелаксации между уровнями Nd^{3+} и возбужденными уровнями посторонних примесных ионов, концентрацию которых мы предполагаем примерно одинаковой во всех исследованных образцах ¹⁾.

Следуя работе [3], можно записать кинетические уравнения для населенностей n_i системы уровней Nd^{3+} и возбужденного дублета примеси (рис. 2), которую мы предполагаем крамерсовой, в виде:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -T_{1x}^{-1}(x - x_0) + w'(y - \beta x), \\ \dot{y} &= -T_{1y}^{-1}(y - y_0) - \frac{w'}{m}(y - \beta x). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $x = n_1 - n_2$, $y = n_4 - n_5$, x_0 и y_0 — равновесные значения разностей населенностей, $\beta = y_0/x_0$, T_{1x} и T_{1y} — времена СРР Nd^{3+} и возбужденного дублета примесного иона, $w' = wn_2^m$, где w и

¹⁾ Присутствие таких примесей вполне вероятно, поскольку не предпринималось специальных мер по очистке исходной шихты и по предотвращению диффузии примесей из контейнерного материала в процессе выращивания. Ввиду обилия линий СТС от изотопов Nd^{143} и Nd^{145} в каждом из шести комплексов и малого содержания указанных примесей, их спектры ЭПР выделить не удалось, но можно полагать, что их концентрация $\leq 10^{-2}$ ат. %.

m – вероятность и кратность кроссрелаксационных переходов между их уровнями. Решение уравнений (1) дает

$$x = A \exp(-t/r_1) + B \exp(-t/r_2) + x_0, \quad (2)$$

где в предположении $(T_{1y}^{-1} - T_{1x}^{-1}) \ll w' \beta$

$$\begin{aligned} r_1^{-1} &\approx T_{1y}^{-1}(1-a) + T_{12}^{-1} + aT_{1x}^{-1}, \\ r_2^{-1} &\approx T_{1x}^{-1}(1-a) + aT_{1y}^{-1}, \\ a &= \frac{m\beta}{1+m\beta}, \quad T_{12}^{-1} = \frac{w'}{m}(1+m\beta), \end{aligned} \quad (3)$$

A и B – константы, определяемые начальными условиями; в частности, при насыщении перехода $1 \leftrightarrow 2$ короткими и длинными импульсами длительности τ имеем:

$$B/(A+B) = (r_1^{-1} - r_2^{-1})^{-1} (\beta w' + T_{1x}^{-1} - r_1^{-1}), \quad (\tau \ll T_{12}), \quad (4)$$

$$B/(A+B) = (r_1^{-1} - r_2^{-1})^{-1} \left(\frac{w' \beta T_{1y}^{-1}}{T_{1y}^{-1} + w'/m} + T_{1x}^{-1} - r_1^{-1} \right), \quad (\tau \gg T_{12}). \quad (5)$$

Если C_{Nd} и $C_{пр}$ – концентрации ионов Nd^{3+} и примеси, то в предположении

$$\Delta_{43} \gg kT \gg \Delta_{45}, \Delta_{12} \quad \beta \approx \frac{C_{пр}}{C_{Nd}} m \exp(-\Delta_{43}/kT)$$

и для скоростей релаксации из (3) имеем:

$$r_1^{-1} \approx \frac{w'}{m} + T_{1y}^{-1}, \quad r_2^{-1} \approx T_{1x}^{-1} + \frac{C_{пр}}{C_{Nd}} m^2 T_{1y}^{-1} \exp(-\Delta_{43}/kT). \quad (6)$$

Если сделать разумное для крамерсовой системы предположение, что релаксация возбужденного дублета осуществляется через нижний уровень, то T_{1y} слабо зависит от температуры [2, 3]. Тогда формулы (2) – (6) дают качественное объяснение приведенных экспериментальных данных для температурной и концентрационной зависимостей скорости медленной экспоненты, а также зависимости ее веса от температуры и длительности насыщающих импульсов. Разброс параметров эмпирических кривых $r_2^{-1}(T)$, по-видимому, связан с узостью температурного интервала измерения, где присутствие одновременно линейно и экспоненциально меняющихся членов допускает некоторую неопределенность в определении этих параметров. Следует отметить, что экспоненциальный член в $r_2^{-1}(T)$ не связан с релаксацией через возбужден-

ный уровень Nd^{3+} , поскольку последний отстоит от основного на $\Delta = 134 \text{ см}^{-1}$ ($\approx 193^\circ\text{K}$) [6]. Что касается наблюдаемой сильной температурной зависимости скорости релаксации τ_1^{-1} для быстрой экспоненты, то согласно (6) она может быть объяснена, если допустить механизм кроссрелаксации с участием фононов, рассмотренный в работе [7].

Для прямого подтверждения предложенного здесь механизма релаксации Nd^{3+} через примеси мы предполагаем провести эксперименты с особо чистыми кристаллами и в более широком интервале температур.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
15 августа 1968 г.
После переработки
17 сентября 1968 г.

Литература

- [1] M. Ball, G. Garton, M. J. M. Leask, D. Ryan, W. Wolf. J. Appl. Phys., 32, 267S, 1961.
- [2] Н.В.Карлов, А.А.Маненков. Квантовые усилители. Изд. ВИНТИ, 1966.
- [3] А.А.Маненков, А.М.Прохоров. ЖЭТФ, 42, 75, 1962.
- [4] А.А.Маненков, Ю.П.Данилейко. Письма ЖЭТФ, 2, 414, 1965.
- [5] M. B. Schulz, C. D. Jeffries. Phys. Rev., 149, 270, 1966.
- [6] J. A. Koningstein, J. E. Geusic. Phys. Rev., 136A, 711, 1964.
- [7] В.Р.Нагибаров. ФТТ, 8, 484, 1966.