

*Письма в ЖЭТФ, том 16, вып. 4, стр. 233 – 237. 29 августа 1972 г.*

**ЯМР В ПАРАМАГНИТНОМ ЭТИЛСУЛЬФАТЕ  
И АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ ТРИФТОРИДЕ ТЕРБИЯ**

*С.А.Альшулер, Ф.Л.Аухадеев, И.И.Валеев, И.С.Конов, Б.З.Малкин,  
М.А.Теплов*

Большой интерес представляют исследования ЯМР диамагнитных атомов в магнитно-концентрированных кристаллах при таких низких температурах, когда велика степень электронной поляризации и энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных ионов сравнима с  $kT$ .

Мы выбрали в качестве объектов такого исследования монокристаллы этилсульфата тербия ( $TbES$ ) и трифторида тербия ( $TbF_3$ ). Расщепление двух нижних уровней иона  $Tb^{3+}$  в  $TbES$  в магнитном поле

описывается спиновым гамильтонианом ( $S = 1/2$ )

$$\mathcal{H} = g_{||}\beta H_z S_z + \Delta_x S_x + \Delta_y S_y$$

с параметрами  $g_{||} = 18$ ,  $\Delta = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_y^2} = 0,4 \text{ см}^{-1}$  [1]. Благодаря большой величине  $g_{||}$  при температуре  $0,35^0\text{K}$  уже в поле  $H \sim 3000 \text{ э}$  заселенным оказывается практически только нижний уровень

$$\{\exp[-(g_{||}\beta H + \Delta)/kT] \sim 5 \cdot 10^{-6}\}.$$

Поскольку межионные расстояния в редкоземельных этилсульфатах велики — наименьшее расстояние в цепочке вдоль оси С составляет  $7 \text{ \AA}$  — обменное взаимодействие почти отсутствует [2]. В то же время ионы  $Tb^{3+}$  связаны сильным диполь-дипольным взаимодействием: например, для ближайших ионов энергия этого взаимодействия порядка  $1^0\text{K}$ . Поэтому мы предположили возможность магнитного упорядочения в  $TbES$  в области температур жидкого  $He^3$ . Однако, изучение спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) показало, что вплоть до  $T = 0,33^0\text{K}$  дальний порядок отсутствует. Вероятная причина этого заключается в малой энергии взаимодействия ионов соседних цепочек, обусловленной особенностями структуры кристалла.

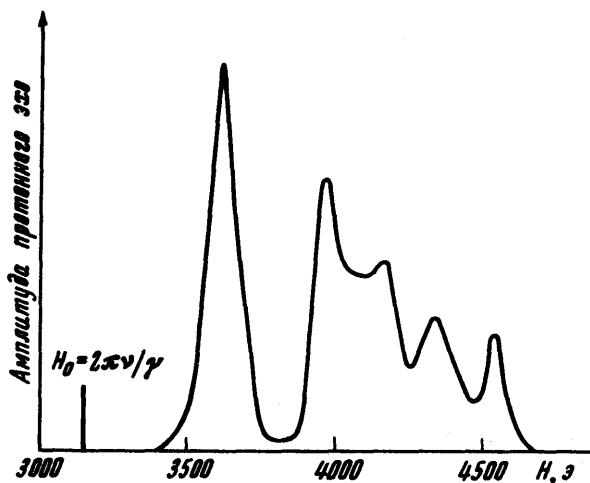


Рис. 1. Зависимость амплитуды протонного эха в  $TbES$  от магнитного поля  $H_0 \parallel C$

Для наблюдения ПМР мы использовали импульсный ЯМР — спектрометр с рабочей частотой  $\nu = 13,4 MHz$ . На рис. 1 изображена зависимость амплитуды сигналов спинового эха от величины магнитного поля ( $H_0 \parallel C$ ), снятая при фиксированном интервале между двумя импульсами. Положение линий в спектре подтверждается расчетом, проведенным в предположении, что кристалл парамагнетен. Согласно оценкам, локальные поля на некоторых протонах превышают значение  $H = 2\pi\nu/\gamma = 3150 \text{ э}$ , в результате чего линии, обязаные таким протонам, не наблюдаются!

Наличие связанной системы больших магнитных моментов оказывает сильное влияние и на процессы протонной магнитной релаксации. Резервуар диполь-дипольных взаимодействий ионов  $Tb^{3+}$  обладает теплоемкостью, которая намного больше теплоемкости ядерной спин-системы. Поэтому, хотя скорость электронной спин-решеточной релаксации при столь низких температурах невелика, релаксация продольной компоненты ядерной намагниченности оказывается эффективной. Перенос энергии от ядерной спин-системы к резервуару диполь-дипольных взаимодействий ионов  $Tb^{3+}$  осуществляется, по-видимому, в результате взаимной переориентации электронных и ядерных спинов, оставляющих суммарную энергию обеих спин-систем неизменной. При понижении температуры вероятность таких процессов должна уменьшаться вследствие "выстраивания" электронных спинов и сужения линии электронного резонанса.

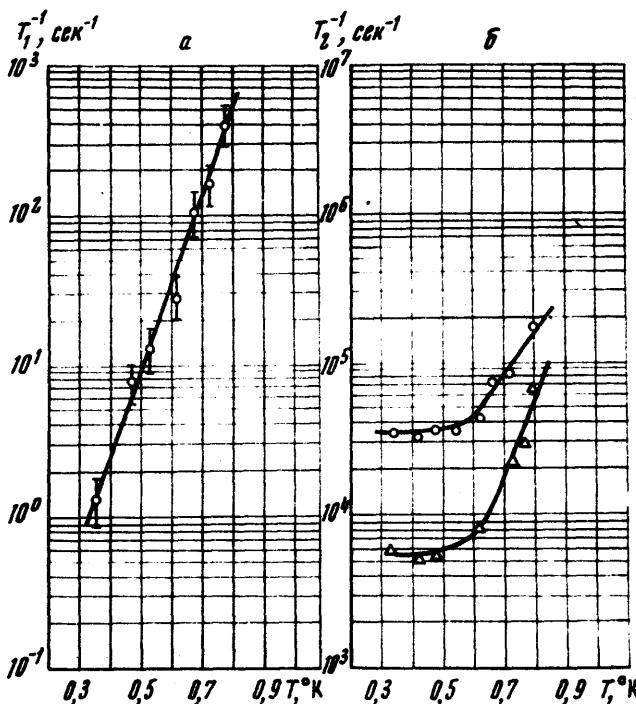


Рис. 2. Измеренные величины скоростей протонной продольной (а) и поперечной (б) релаксации в кристалле  $TbES$  в зависимости от температуры: о —  $H = 3600$  э,  $\Delta - H = 4550$  э,  $H \parallel C$

На рис. 2, а представлены результаты измерений скорости продольной релаксации  $T_1^{-1}$  на слабополевой линии спектра (см. рис. 1). Измерения на других линиях спектра показали, что температурная зависимость всюду имеет общий характер, но абсолютные значения  $T_1^{-1}, T_2^{-1}$  уменьшаются с увеличением магнитного поля. Скорость релаксации поперечной компоненты ядерной намагниченности (рис. 2, б) оценивалась по огибающей сигналов спинового эха при изменении интервала между импульсами.

Отсутствие теории, адекватно описывающей механизмы ядерной релаксации в концентрированных парамагнетиках, при температурах порядка диполь-дипольных взаимодействий магнитных ионов, не позволило нам провести численные оценки, которые можно было бы сопоставить с экспериментальными данными.

В отличие от этилсульфата в монокристалле трифторида тербия мы наблюдали магнитное упорядочение при температуре  $3,9^{\circ}\text{K}$ . Была снята зависимость частоты автодинного генератора в качестве датчика ЯМР от температуры (рис. 3). Высокотемпературная область

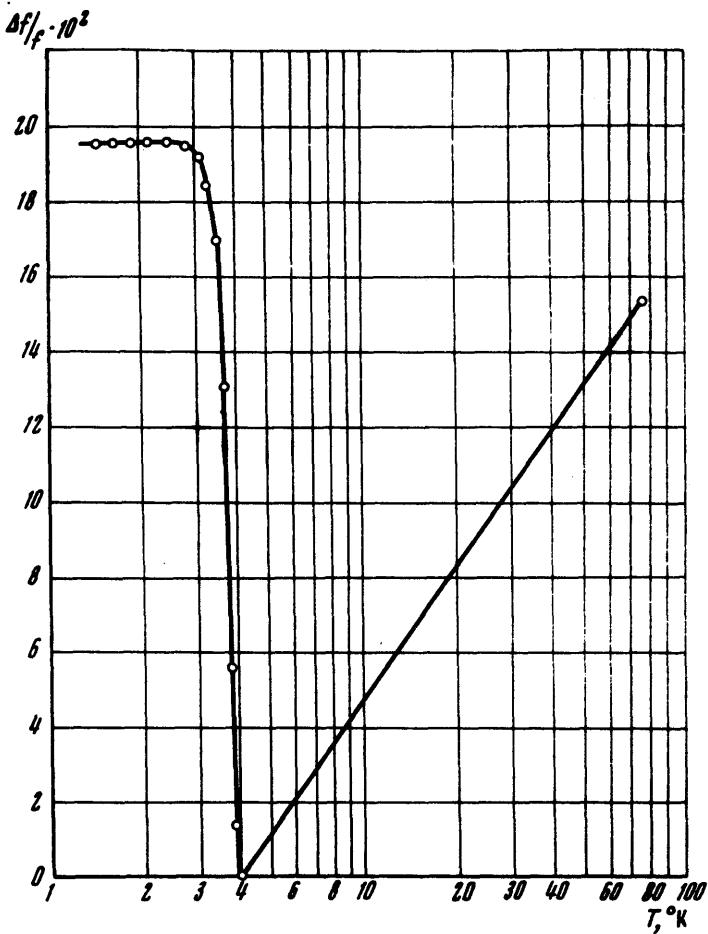


Рис. 3. Измеренная температурная зависимость относительного изменения частоты автодина для монокристалла  $\text{TbF}_3$

описывается законом Кюри с постоянной  $C_0 = 1,9$ . Вблизи  $4^{\circ}\text{K}$  происходит резкое изменение частоты, соответствующее переходу в антиферромагнитное состояние, затем частота перестает меняться. Подобные изменения описаны в работах лейденской группы [3]. Дополнительным подтверждением магнитного упорядочения явилось изучение ЯМР  $\text{F}^{19}$  в  $\text{TbF}_3$ . При  $4,2^{\circ}\text{K}$  наблюдается одиночная линия с отношением сигнал/шум при записи равным 3; а при понижении температуры до  $1,5^{\circ}\text{K}$  это отношение возрастает на несколько порядков.

Более подробные результаты исследований будут опубликованы позднее.

**Авторы выражают благодарность Б.И.Кочелаеву и Р.А.Даутову  
за ценные советы и обсуждения.**

**Казанский  
государственный университет  
им. В.И.Ленина**

**Поступила в редакцию  
13 июля 1972 г.**

**Литература**

- [1] A.A.Abragam, B.Bleaney. **Elektron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**, Oxford University Press, 1970.
  - [2] J.M.Baker. **J. Phys. C. Solid. State. Phys.**, 4, 1631, 1971.
  - [3] K.W.Mess, E.Lagendijk, D.A.Curtis, W.J.Huiskamp. **Physica**, 34, 126, 1967.
-