

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ
ИОНЫ С ЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ЭЛЕКТРОНОВ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

С.А.Альтшулер

До сих пор для получения низких температур методом магнитного охлаждения использовались только такие соли редких земель, парамагнитные ионы которых имеют нечетное число электронов. Ионы с четным числом электронов считаются непригодными, ибо их энергетические уровни из-за отсутствия крамерсова вырождения под действием кристаллического поля оказываются полностью расщепленными. Мы хотим обратить внимание на возможность плодотворного использования редкоземельных ионов с четным числом электронов.

1. Расщепление в кристаллическом поле основного энергетического уровня редкоземельного иона с четным числом электронов нередко таково, что самый нижний подуровень является синглетом, отделенным

от ближайшего уровня интервалом $\Delta \approx 10 + 100 \text{ см}^{-1}$. Благодаря этому при достаточно низких температурах электронный магнитный момент иона равен нулю. Следует, однако, иметь в виду, что у всех редкоземельных трехзарядных ионов с четным числом электронов (Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) практически 100% изотопов имеют ядерный спин $I \neq 0$. К тому же магнитное сверхтонкое взаимодействие у редких земель относительно велико; константа сверхтонкой структуры $A \approx 0,1 + 0,4 \text{ см}^{-1}$. Благодаря этому взаимодействию к ядерному магнитному моменту прибавится некоторый момент порядка $(A/\Delta)\beta$ (β - магнетон Бора). Таким образом, магнитный момент иона в основном состоянии возрастет в $10 + 100$ раз. Вытекающие отсюда следствия для явления магнитного резонанса сначала были рассмотрены теоретически [1], а затем на V^{3+} в корунде обнаружены экспериментально [2]. Вследствие более слабого сверхтонкого взаимодействия эффект увеличения магнитного момента у ионов группы железа менее резко выражен.

2. Рассматриваемые нами вещества, у которых носители парамагнетизма имеют магнитный момент, промежуточный по величине между электронным и ядерным, могут быть использованы для получения температур более низких, чем те, которые достигаются при помощи обычных парамагнитных солей. Легко оценить, что таким путем температура образца может быть понижена до $10^{-4} + 10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$.

Если применять соединения элементов с $I \gg 1/2$, например, соли Pr_2 ($I = 5/2$) или Ho ($I = 7/2$), то в магнитных полях порядка нескольких десятков килоэрстед полное расщепление спиновых уровней настолько велико, что достаточным будет начальное охлаждение при помощи He^3 . Если же применить каскадный метод охлаждения и вначале при помощи обычной парамагнитной соли понизить температуру до $\sim 0,01 \text{ }^\circ\text{K}$, то затем для получения наиболее низкой температуры самыми подходящими будут соли Tm (например этилсульфат Tm), у которого $I = 1/2$, и поэтому спиновые уровни не расщеплены в отсутствие внешнего магнитного поля.

3. В отличие от ядер в диамагнитных веществах, гиромагнитные факторы которых с большой точностью можно считать скалярными величинами, гиромагнитные факторы редкоземельных ионов, находящихся на син-

глетных электронных уровнях, являются тензорами с сильно различающимися главными значениями. Вычисления показывают, например, у этилсульфата тулия $\gamma_{\parallel} = \gamma$, $\gamma_{\perp} \approx 70\gamma$; здесь γ относится к свободному атому, а γ_{\parallel} и γ_{\perp} - гиромангнитные факторы вдоль тригональной оси кристалла и перпендикулярно к ней. Столь значительная зависимость расщепления спиновых уровней от ориентации кристалла по отношению к магнитному полю позволяет произвести магнитное охлаждение, поворачивая магнитное поле так, чтобы угол с кристаллической осью изменился от $\pi/2$ до 0.

4. Вещества с "промежуточным электронно-ядерным парамагнетизмом" могут быть удобно использованы для измерения сверхнизких температур. Во-первых, у этих веществ предельная температура, до которой применим закон Кюри, примерно на два порядка ниже, чем у обычных парамагнитных солей. Во-вторых, магнитная восприимчивость этих веществ примерно на два порядка выше, чем у ядерных парамагнетиков, что делает ее легко измеримой обычными методами.

5. Важной проблемой является быстрое установление теплового равновесия между спин-системой и колебаниями решетки. В рассматриваемых нами веществах магнитные моменты μ парамагнитных центров малы и поэтому время спин-решеточной релаксации τ будет очень велико, ибо $\tau \sim \mu^2$, если $I > 1/2$, и $\tau \sim \mu^4$, если $I = 1/2$. Однако, следуя Казимиру [3], нетрудно установить, что выравнивание температур спин-системы и решетки будет происходить быстро, за время, измеряемое секундами. Заметим, что время установления равновесия может быть сильно укорочено путем введения ничтожной примеси редкоземельных ионов с четным числом электронов, у которых нижний уровень является дублетом (например, Pr^{3+} в этилсульфате). Хорошо известно, что у таких ионов время релаксации очень мало: при температуре $\sim 1^\circ\text{K}$ $\tau \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ сек. Если учесть, что начальные расщепления спиновых уровней данных ионов имеют порядок $0,1 \text{ см}^{-1}$ и что спин-решеточная релаксация при сверхнизких температурах определяется в основном спонтанными переходами, вероятности которых не зависят от температуры, то легко оценить, что время релаксации удлинится на два порядка.

В заключение отметим, что введение примесей ионов с четным числом электронов для укорочения времени релаксации может оказаться целесообразным и в обычно применяемых для магнитного охлаждения солях.

Автор благодарен В.П.Пешкову за полезную дискуссию.

Казанский государственный
университет
им. В.И.Ульянова-Ленина

Поступило в редакцию
5 января 1966 г.

Литература

- [1] М.М.Зарипов. Изв.АН СССР, серия физ., 20, 1220, 1956;
Р.М.Минеева, Физ.твёрдого тела, 5, 1403, 1963.
- [2] С.А.Альтшулер, В.Н.Ястребов. ЖЭТФ, 47, 382, 1964.
- [3] H.Casimir. Physica, 6, 156, 1939.