

ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ И ФАЗОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

А.А.Антипин, Б.И.Кочелаев, В.И.Шлёнкин

Представлены первые результаты экспериментального исследования температурных и концентрационных зависимостей времен спин-решеточной и фазовой релаксации тяжелых парамагнитных ионов в разупорядоченных матрицах. Опыты проведены на фосфатных стеклах с примесью Yb^{3+} методом электронного спинового эха.

Многие важные для современной техники материалы (например, пиро- и пьезокерамика, смешанные кристаллы, высокотемпературные стекла) обладают разупорядоченной структурой. Исследования микроструктуры этих сред являются принципиально важными и прово-

дятся различными методами, включая и метод ЭПР (в основном для радиационных парамагнитных центров). Хорошо известно, что магнитные и релаксационные параметры редкоземельных ионов (RE) наиболее "чувствительны" к локальным полям, создаваемым лигандами окружения. Поэтому спектры ЭПР этих ионов содержат богатую информацию о свойствах матрицы. Однако извлечение этой информации из спектров, полученных стационарными методами ЭПР, в случае стеклообразных сред встречает большие затруднения ¹ ввиду сильного неоднородного уширения линий. Прогресс в этой области был недавно достигнут благодаря применению лазерно-поляриметрической методики регистрации ЭПР ².

В настоящей работе метод электронного спинового эха (ЭСЭ) впервые применен для изучения процессов спин-решеточной (СРР) и фазовой (ФР) релаксаций ионов RE^{3+} в высокотемпературных стеклах. Такие исследования могут представить интерес как для развития теории релаксационных явлений, так и для физики стекла. Следует отметить, что в последнее время в стеклообразных матрицах обнаружено ряд явлений типа эха (например, "дипольное", "туннельное") ³. Однако собственно ЭСЭ парамагнитных ионов в этих средах по существу не исследовано.

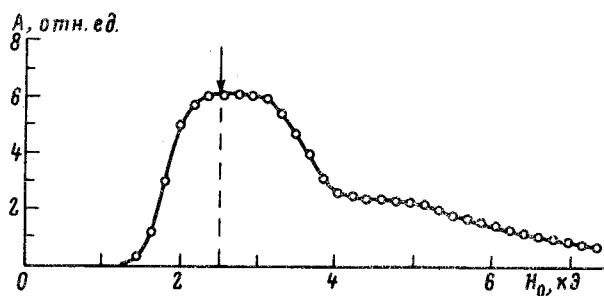


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Yb^{3+} ($c = 0,0012$) в фосфатном стекле при $T = 4,2K$. A — амплитуда сигнала эха; стрелкой показано значение поля H_0 , при котором проводились измерения времен релаксации

Опыты проводились на спектрометре ЭСЭ с частотой наблюдения $\nu \sim 9,4$ ГГц и временным разрешением 10^{-7} с. Сигналы ЭСЭ формировались двумя радиочастотными импульсами длительностью 50 нс. Изучались фосфатные стекла состава $25 La_2O_3 + 75 P_2O_5$ с примесью иттербия, синтезированные из особо чистых веществ. Относительная концентрация ионов Yb^{3+} была равной: I — $c = 0,0012$; II — $c = 0,004$; III — $c = 0,012$. Сигналы ЭСЭ Yb^{3+} уверенно наблюдались на образцах I, II, III при температурах $T \approx 1,5 \div 7K$. Спектр ЭПР Yb^{3+} , восстановленный с помощью сигналов ЭСЭ, показан на рис. 1. Для всех исследованных стекол характерна модуляция спада эха, обусловленная взаимодействием Yb^{3+} с магнитными ядрами фосфора. Для выявления механизма расфазировки прецессии спинов изучались температурные и концентрационные зависимости времен ФР T_M (см. рис. 2). Совокупность экспериментальных данных позволяет предположить, что скорость T_M^{-1} определяется диполь-дипольным взаимодействием, проявляющимся в спаде сигнала эха через механизм спектральной диффузии, вызванной процессом СРР ⁴.

Времена СРР T_1 извлекались из анализа кинетики восстановления сигнала ЭСЭ после действия насыщающего импульса длительностью ~ 1 мс. Изучение $T_1^{-1}(T)$ проведено для образцов I, II, III. Некоторые результаты даны на рис. 3. Зависимость $T_1^{-1}(T)$ для образца I хорошо описывается формулой

$$T_1^{-1} = 60T + 10^{-3} T^9, \quad (1)$$

где первый член соответствует прямому процессу СРР, а второй — рамановскому. С повышением концентрации Yb^{3+} (образцы II, III) в $T_1^{-1}(T)$ появились температурно-независимые участки ("плато"), которые мы связываем с кроссрелаксацией через пары ^{5, 6} ионов Yb^{3+} в возбужденном состоянии, и которые можно было удовлетворительно описать введением в (1) дополнительного члена

$$B[1 + \exp(\Delta/T)]^{-1}, \quad (2)$$

где $B = B'C^2 = 3 \cdot 10^3$ (II); $2,1 \cdot 10^4$ (III); $\Delta \approx 5$ К. Возможно, что образование таких пар Yb^{3+} обусловлено свойствами основной структурной сетки фосфатного стекла.

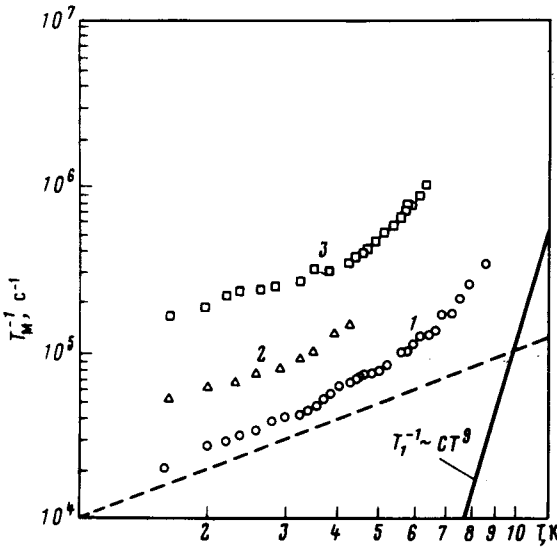


Рис. 2. Температурные зависимости скорости фазовой релаксации ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле: 1 – образец I; 2 – образец II; 3 – образец III; пунктирная линия соответствует зависимости $T_M^{-1} \sim T^3$.

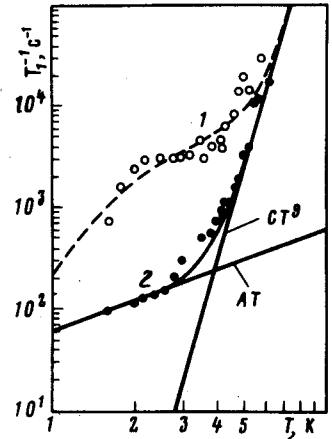


Рис. 3. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле: 1 – образец I; 2 – образец III; сплошная линия проведена по (1), пунктирная – (2) + (1).

Таким образом метод ЭСЭ действительно является эффективным инструментом исследования структурных, магнитных и релаксационных свойств RE^{3+} ионов в разупорядоченных средах. По-видимому, существенную информацию о структуре и свойствах стекла можно получить исследуя ЭСЭ активаторных центров при внешних воздействиях (давление, постоянное и переменное электрическое поле, сверхнизкие температуры).

В заключение благодарим С.Г. Лунтера за синтез образцов и В.С. Запасского за постоянный интерес к этой работе.

Литература

1. *Griscom D.L.* J. Non.-cryst. Sol., 1980, **40**, 211.
2. *Антипин А.А., Запасский В.С., Лунтер С.Г.* ФТТ, 1982, **24**, 3248.
3. *Смоляков Б.П., Хаймович Е.П.* УФН, 1982, **136**, 317.
4. *Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д.* Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск Наука, 1976.
5. *Ацаркин В.А.* ЖЭТФ, 1965, **49**, 148.
6. *Schulz M.B., Jeffries C.D.* Phys. Rev., 1966, **149**, 270.