

ВЛИЯНИЕ СПИН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ЭПР-СПЕКТР ИОНА Mo^{3+} В КОРУНДЕ

А. А. МИРЗАХАНИЯН

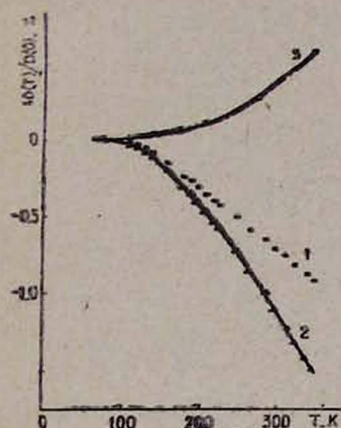
Как известно, переходные ионы групп палладия и платины гораздо сильнее взаимодействуют с кристаллической решеткой, чем ионы группы железа. Поэтому исследование температурной зависимости ЭПР-спектров ионов $4d^n$ и $5d^n$ -конфигураций позволяет получить информацию о механизме спин-фононного взаимодействия в диамагнитных кристаллах.

ЭПР в монокристаллах корунда с примесью ионов Mo^{3+} (конфигурация $4d^3$, $S = 3/2$) исследовался в работах [1, 2], где было показано, что спектр иона Mo^{3+} , замещающего Al^{3+} , хорошо описывается аксиально-симметричным спиновым гамильтонианом. Совместное действие кристаллического поля низкой симметрии и спин-орбитальной связи приводит к большому расщеплению в нулевом поле (РНП) между крамерсовыми дублетами основного состояния: при $T = 77$ К $2D = -164,80$ ГГц, где D есть аксиальный параметр спинового гамильтониана [2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования температурной зависимости РНП иона Mo^{3+} в корунде в диапазоне частот $160 \div 170$ ГГц.

Измерения проводились в интервале температур $77 \div 350$ К на ЭПР-спектрометре субмиллиметрового диапазона, описанном в [3]. Концентрация ионов Mo^{3+} в образцах была порядка 10^{-3} %. Точность измерения РНП и температуры кристалла составляла соответственно ± 20 МГц и $\pm 2^\circ$. Полученное относительное изменение аксиального параметра с температурой представлено на рисунке, где для сравнения приведена также зависимость для изоструктурного иона Cr^{3+} в рубине (конфигурация $3d^3$, $2D = -11,5$ ГГц) из работы [4]. Величины РНП ниже 100 К практически не зависят от температуры, поэтому $\delta D(T) \equiv D(T) - D(0) = D(T) - D(77 \text{ К})$. Существенно то, что при высоких температурах относительные изменения D для Mo^{3+} и Cr^{3+} отличаются как по величине, так и по знаку.

В общем случае температурная зависимость РНП обусловлена двумя механизмами [5]: температурным расширением кристалла и спин-фононным взаимодействием. В случае $\alpha-Al_2O_3 : Mo^{3+}$ эти два вклада можно выделить путем сравнения с зависимостью $\delta D(T)$ для иона Cr^{3+} в рубине, которая, как следует из подробного исследования в [4], полностью обусловлена температурным расширением решетки. Расчеты на основе теории кристаллического поля [6] показывают, что несмотря на большую разницу в величинах РНП этих ионов в корунде механизм расщепления

для них один и тот же [7]. Поэтому должны быть примерно равными и относительные изменения аксиального параметра за счет температурного расширения. Следовательно, разницу в величине и знаке наблюдаемой зависимости для этих ионов можно объяснить лишь существенным вкла-



Относительное температурное изменение аксиального параметра ионов Mo^{3+} и Cr^{3+} в корунде: 1 — Mo^{3+} , эксперимент; 2 — Mo^{3+} , вклад спин-фононного взаимодействия (кривая построена согласно формуле (1)); 3 — Cr^{3+} , эксперимент

дом спин-фононного взаимодействия в случае Mo^{3+} . Этот вклад колебаний решетки выделен на рисунке треугольниками: он равен разности экспериментально измеренной величины $\delta D(T)/D(0)$ и вклада температурного расширения $\delta D_{тр}(T)/D(0)$, который одинаков для обоих ионов.

Известно, что если масса примесного иона гораздо больше массы замещаемого иона, то на него эффективно действует колебательная мода, частота которой меньше граничной дебаевской частоты [8]. Вклад этой моды в температурную зависимость аксиального параметра можно найти, разлагая величину D в ряд по смещениям окружающих ионов и усредняя в гармоническом приближении [5]:

$$D(T) = D(0) + D_0 \left(\coth \frac{\hbar\omega}{2kT} - 1 \right). \quad (1)$$

Здесь ω — частота колебательной моды, k — постоянная Больцмана, а D_0 есть не зависящий от температуры вклад нулевых колебаний. Очевидно, что при учете температурного расширения кристалла к правой части (1) следует добавить член $\delta D_{тр}(T)$. Сравнение формулы (1) с экспериментальными данными для Mo^{3+} в корунде позволило найти следующие значения параметров: $D_0 = 2,5$ ГГц, $\hbar\omega/k = 560$ К. Отметим, что полученная частота колебательной моды почти в 2 раза меньше граничной дебаевской частоты (для корунда $T_D \approx 1050$ К).

Большой вклад спин-фононного взаимодействия в температурную зависимость РНП иона Mo^{3+} не является неожиданным, если учесть, что колебания решетки влияют на спиновые уровни основного состояния не непосредственно, а через спин-орбитальную связь, которая у Mo^{3+} гораздо сильнее, чем у Cr^{3+} . С помощью спин-фононного взаимодействия можно также объяснить дополнительное температурное уширение междублетных ЭПР-переходов иона Mo^{3+} в корунде, о котором сообщалось в [2]. По-ви-

димому влияние колебаний решетки должно быть существенным в спектрах ЭПР и других ионов $4d^3$ и $5d^3$ -конфигураций в кристаллических полях низкой симметрии.

Автор выражает благодарность К. Н. Кочаряну и Э. Г. Шарояну за полезные обсуждения.

Институт физических исследований
АН АрмССР

Поступила 16.IV.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Sharoyan et al. Phys. Stat. Sol. (b), 65, 773 (1974).
2. K. N. Kocharyan, A. A. Mirzakhanyan, E. G. Sharoyan. Phys. Stat. Sol. (b), 94, K 129 (1979).
3. К. Н. Кочарян, А. А. Мирзаханян. Изв. АН АрмССР, Физика, 11, 484 (1976).
4. H. Klein et al. Z. Phys., B28, 149 (1977).
5. W. M. Walsh, J. Jeener, N. Bloembergen. Phys. Rev., 139, A 1338 (1965).
6. R. M. Macfarlane. J. Chem. Phys., 47, 2066 (1967).
7. А. А. Мирзаханян, Э. Г. Шароян, А. К. Петросян. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 301 (1980).
8. А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов, Изд. Мир, М., 1968.

ՍՊԻՆ-ՖՈՆՈՆԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՆԵՐԴՐՈՒՄԸ ԿՈՐՈՒՆԴՈՒՄ Mo^{3+} ԻՈՆԻ ԷՊՐ ՍՊԵԿՏՐԻ ՄԵԶ

Ա. Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ

Զափված է կորունդում Mo^{3+} իոնի հիմնական վիճակի մակարդակների ճեղքման ջերմաստիճանային կախումը և ցույց է տրված, որ սպին-ֆոնոնային փոխազդեցությունը զգալի ներդրում ունի այդ կախման մեջ:

INFLUENCE OF SPIN-PHONON INTERACTION ON THE EPR SPECTRUM OF Mo^{3+} ION IN CORUNDUM

A. A. MIRZAKHANYAN

Temperature dependence of the zero-field splitting of Mo^{3+} ground state in corundum at high frequencies was measured. It was shown that the spin-phonon interaction makes a large contribution to this temperature dependence.