

УДК 534.29; 537.635; 548.4

## ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ СПИН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ $^{23}\text{Na}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{NaF}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОЛИЧЕСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ

© 2024 г. А. М. Рочев<sup>а</sup>, В. М. Микушев<sup>а,\*</sup>, Е. В. Чарная<sup>а,\*\*</sup>, А.Ю. Серов<sup>а</sup><sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,  
ул. Ульяновская 1, Санкт-Петербург, Петродворец, 198504 Россия

\*e-mail: v.mikushev@spbu.ru

\*\*e-mail: e.charnaya@spbu.ru

Поступила в редакцию 04.06.2024 г.

После доработки 04.06.2024 г.

Принята к публикации 05.09.2024 г.

Исследована возможность изменения эффективности ядерной спин-фононной связи методами ЯМР на примере кристалла  $\text{NaF}$  в широком температурном диапазоне. Для подавления ядерной спин-решеточной релаксации, идущей с участием парамагнитных центров, использовано вместо акустического насыщения сигнала ЯМР  $^{23}\text{Na}$  на удвоенной ларморовской частоте стационарное магнитное насыщение на одинарной частоте. Изучено влияние образующихся в результате гамма-облучения центров окраски и температуры на разделение механизмов спин-фононной связи. Не наблюдалось подавление примесной релаксации для дипольных ядер  $^{19}\text{F}$ . Показано, что предложенная методика магнитного насыщения для полного или частичного отключения примесной релаксации квадрупольных ядер может быть реализована на промышленных импульсных спектрометрах ЯМР.

*Ключевые слова:* ядерное спин-фононное взаимодействие, магнитная квантовая акустика, магнитное насыщение сигнала ЯМР, гамма-облучение, монокристалл  $\text{NaF}$

DOI: 10.31857/S0320791924050033, EDN: XCFXET

### ВВЕДЕНИЕ

Эффективность взаимодействия ядерных спинов с тепловыми колебаниями кристаллической решетки характеризуется общей скоростью спин-решеточной релаксации  $(T_1^\Sigma)^{-1}$ . Для ядер, обладающих электрическим квадрупольным моментом, спин-фононное взаимодействие реализуется в основном за счет модуляции градиентов электрических внутрикристаллических полей при изменениях межатомных расстояний [1]. При колебаниях решетки изменяются также и магнитные поля, создаваемые соседними дипольными ядерными моментами. Такой магнитный механизм спин-фононной связи получил название механизма Валлера. Дальнейшие исследования показали, что механизм Валлера в диэлектрических твердых телах мало эффективен и не объясняет наблюдаемые скорости спин-решеточной релаксации [2]. Однако если по соседству с ядром находится парамагнитный центр,

например, атом примеси с нескомпенсированным электронным магнитным моментом, то магнитное дипольное взаимодействие усиливается на порядки, что приводит к существованию эффективного «примесного» механизма спин-фононной связи. В реальных кристаллах даже в случае малых относительных концентраций парамагнитных примесей вплоть до порядка  $10^{-7}$  [3] примесный механизм остается эффективным за счет участия в ядерной релаксации спиновой диффузии [4, 5]. Таким образом, для общей скорости спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер можно записать:

$$(T_1^\Sigma)^{-1} = (T_1^{\text{lat}})^{-1} + (T_1^{\text{imp}})^{-1}, \quad (1)$$

где «решеточный» вклад  $(T_1^{\text{lat}})^{-1}$  определяется спин-фононной связью в кристаллах с идеальной решеткой, а «примесный» вклад  $(T_1^{\text{imp}})^{-1}$  обусловлен участием в релаксации парамагнитных центров.

В работах [6–10] сообщалось о возможности подавления примесного механизма спин-фононной связи квадрупольных ядер при использовании методики акустического насыщения сигнала ядерного магнитного резонанса (АН ЯМР) [11, 12]. Снижение эффективности примесного вклада в релаксацию обусловлено тем, что парамагнитные центры могут также усиливать взаимодействие соседних ядер с возбуждаемыми в образце резонансными акустическими полями [11–14]. Это приводит к локальному насыщению ядерной спин-системы и выключению парамагнитных центров из процесса релаксации. Таким образом, наблюдение влияния АН ЯМР на скорость ядерной релаксации дает возможность изучать дефекты кристаллической структуры малых концентраций. В работах [15–18] показано, что к аналогичному эффекту подавления примесной релаксации приводит магнитное насыщение сигнала ЯМР на ларморовской частоте, которое может быть реализовано на промышленных импульсных спектрометрах ЯМР. При этом, актуальной является задача выявления особенностей и различий в ослаблении спин-фононной связи в условиях изменения температуры, а также концентрации и природы парамагнитных центров.

#### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве образца использовался номинально чистый монокристалл фторида натрия NaF, который ранее исследовался в работе [18] при комнатной температуре и 155 К. Образец представлял собой цилиндр, вырезанный вдоль оси симметрии четвертого порядка. Предварительная характеристика образца проводилась на дифрактометре Bruker «D2 Phaser», на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu) и на магнитометре MPMS SQUID VSM (Quantum Design). Было установлено, что в образце имеются парамагнитные примесные ионы с относительной концентрацией не более  $10^{-5}$  [18].

Для изменения вида и концентрации парамагнитных центров в образце применялось гамма-облучение от источника  $^{60}\text{Co}$  («кобальтовая пушка») в течении 10 часов с экспозиционной дозой  $1.6 \times 10^7$  рад до заметного изменения окраски образца. Как известно [19, 20], гамма-облучение щелочно-галогидных кристаллов приводит к образованию центров окраски. Наиболее стабильными и имеющими высокую концентрацию являются анионная вакансия, захватившая электрон,  $F_1$  и агрегация двух  $F_1$ -центров  $F_2$ . Оба типа парамагнитных центров сказываются на скорости ядерной спин-решеточной релаксации. Концентрация  $F_1$ -центров в необлученных щелочно-галогидных кристаллах при 300 К не превышает  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  [19]. После облучения их число возрастает до  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Под

действием гамма-облучения возможна и частичная перезарядка имеющихся в образце примесных ионов. Для выявления радиационных центров в исследуемом кристалле были получены спектры фотолюминесценции до и после облучения с использованием двойного монохроматора МДР-204-2 при температуре 5 К в гелиевом криостате замкнутого цикла «Janis Research Company». Если до гамма-облучения образца не наблюдалось линий, соответствующих центрам окраски, то, как видно на рис. 1, после гамма-облучения при оптической накачке с длиной волны 355 нм наблюдались линии люминесценции для  $F_1$ -центров с максимумом около 440 нм и для  $F_2$ -центров с максимумом около 630 нм.

Измерения времен ядерной спин-решеточной релаксации при условии стационарного магнитного насыщения сигнала ЯМР проводились на импульсном спектрометре Bruker Avance III 400, оптимизированном для работы с твердыми образцами, по методике, описанной в работе [18]. Образец помещался в низкотемпературный датчик широких линий с системой установки температуры «Janis research STVP-XG cryostat system» в диапазоне от 8 до 350 К. Для измерения  $T_1^{2\gamma}$  использовалась стандартная двухимпульсная последовательность для наблюдения восстановления ядерной намагниченности после инвертирующего  $180^\circ$  импульса. Стационарное насыщение ядерной спиновой системы производилось дополнительным резонансным длинным импульсом. Импульс включался за время большее, чем  $10T_1^{2\gamma}$ , перед  $180^\circ$  импульсом и длился до наблюдения сигнала свободной прецессии. Дополнительный импульс отключался на время основных  $180^\circ$  и  $90^\circ$  импульсов [18]. Степень насыщения сигнала ЯМР регулировалась мощностью дополнительного импульса. За количественную характеристику стационарного насыщения

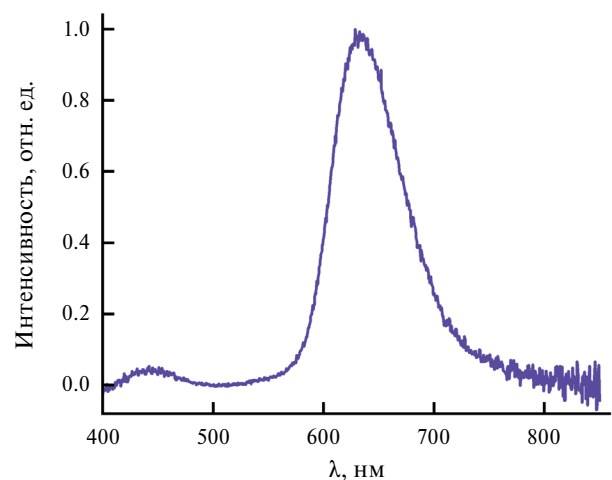


Рис. 1. Спектр люминесценции центров окраски  $F_1$  и  $F_2$  в NaF после гамма-облучения.

принимался фактор насыщения,  $Z^{st} = A^{st} / A_0$ , где  $A^{st}$  и  $A_0$  — равновесные интенсивности сигналов ЯМР, измеряемые в условии полного восстановления ядерной намагниченности после инверсии в присутствии и в отсутствие дополнительного воздействия [10, 15, 16].

При насыщении время  $\tau$  восстановления ядерной намагниченности  $A(t) / A_0$  находится с помощью соотношения

$$A(t) / A_0 = Z^{st} [1 - b \exp(-t / \tau)], \quad (2)$$

где  $t$  — временная задержка между  $180^\circ$  и  $90^\circ$  импульсами, а коэффициент  $b$  учитывает неполную инверсию. Время ядерной спин-решеточной релаксации  $T_1$  связано с временем  $\tau$  формулой [2, 18]:

$$T_1 = \tau / Z^{st}. \quad (3)$$

В том случае, когда насыщение не изменяет эффективность спин-фононного взаимодействия ядер,  $T_1 = T_1^\Sigma$ . В условиях подавления примесной релаксации время  $T_1$  увеличивается и в предельном случае полного подавления участия парамагнитных центров в ядерной релаксации  $T_1 = T_1^{lat}$ . Отметим также, что восстановление ядерной намагниченности после инверсии на первом этапе идет в области отрицательных значений и только через время  $t_0$ , соответствующее нулевой интенсивности сигнала, переходит в область положительных значений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдения восстановления ядерной намагниченности  $^{23}\text{Na}$  в образце  $\text{NaF}$  в условиях магнитного насыщения при различных температурах показали, что ход восстановления ядерной намагниченности  $A(t) / A_0$  в области отрицательных значений для интервалов времени  $t < t_0$  и любых значений фактора стационарного насыщения описывается выражением:

$$A(t) / A_0 = Z^{st} [1 - b \exp(-t / T_1^\Sigma Z^{st})], \quad (4)$$

где времена восстановления  $\tau_1 = T_1^\Sigma Z^{st}$  соответствуют значению  $T_1^\Sigma$ , зависящему только от температуры. Таким образом, при  $t < t_0$  магнитное насыщение сигнала ЯМР не сказывается на эффективности ядерного спин-фононного взаимодействия в соответствии с результатами, полученными в работах [17, 18]. Действительно, спиновая диффузия обеспечивает влияние парамагнитных центров на релаксацию ядер во всем объеме кристалла только при выполнении условия [15–18]

$$|M_{loc} - M_0| < \langle M_I \rangle - M_0, \quad (5)$$

где  $M_{loc}$  — локальная ядерная намагниченность вблизи парамагнитного центра,  $M_0$  — равновесная

величина ядерной намагниченности для данной температуры и  $\langle M_I \rangle$  — средняя по объему образца ядерная намагниченность, пропорциональная интенсивности сигнала ЯМР. В области отрицательных значений  $\langle M_I \rangle$  выражение (5) всегда выполняется и подавление примесного механизма не реализуется.

Для времен  $t > t_0$ , т.е. для положительных значений  $\langle M_I \rangle$ , восстановление ядерной намагниченности после инверсии описывается тем же соотношением (4) вплоть до достижения некоторого порогового значения фактора стационарного насыщения  $Z^{st}$ . При более сильном насыщении восстановление ядерной намагниченности хорошо описывается суммой двух экспонент с временами  $\tau_1$  и  $\tau_2 > \tau_1$ :

$$A(t) / A_0 = Z^{st} \{1 - \rho \exp[-(t - t_0) / \tau_1] - (1 - \rho) \exp[-(t - t_0) / \tau_2]\}, \quad (6)$$

где  $0 \leq \rho \leq 1$  — получаемый из данных измерений весовой коэффициент. Величину этого коэффициента можно трактовать как долю ядерных спинов, для которых эффективность механизмов спин-фононной связи не изменилась под действием магнитного насыщения сигнала ЯМР. Второе слагаемое в (6) с большим временем восстановления ядерной намагниченности демонстрирует снижение эффективности спин-фононного взаимодействия для остальной части ядерных спинов и соответствующее замедление скорости спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$  в условиях магнитного насыщения. В качестве примера на рис. 2 показаны значения времен восстановления ядерной намагниченности и весового коэффициента  $(1 - \rho)$ , рассчитанные по соотношениям (4) и (6) для различных величин фактора стационарного магнитного насыщения при температуре 90 К.

Из рис. 2 в соответствии с уравнением (2) видно, что при увеличении интенсивности дополнительного магнитного воздействия, начиная с  $Z^{st} = 0.32$  растет доля ядер натрия, имеющих время спин-решеточной релаксации  $T_1' = (196 \pm 11)$  с, превышающее  $T_1^\Sigma = (97.6 \pm 0.9)$  с. Для объяснения наблюдаемого эффекта применима следующая модель [14, 21]. При условии значительного стационарного насыщения сигнала ЯМР благодаря более сильной связи ядер с резонансным магнитным полем вблизи некоторых парамагнитных центров локальная ядерная намагниченность  $M_{loc}$  около таких центров становится существенно меньше средней по объему кристалла намагниченности  $\langle M_I \rangle$ . В процессе восстановления ядерной намагниченности после инверсии  $180^\circ$  импульсом для ядерных спинов в окрестности этих парамагнитных центров нарушается условие (5) в области поло-

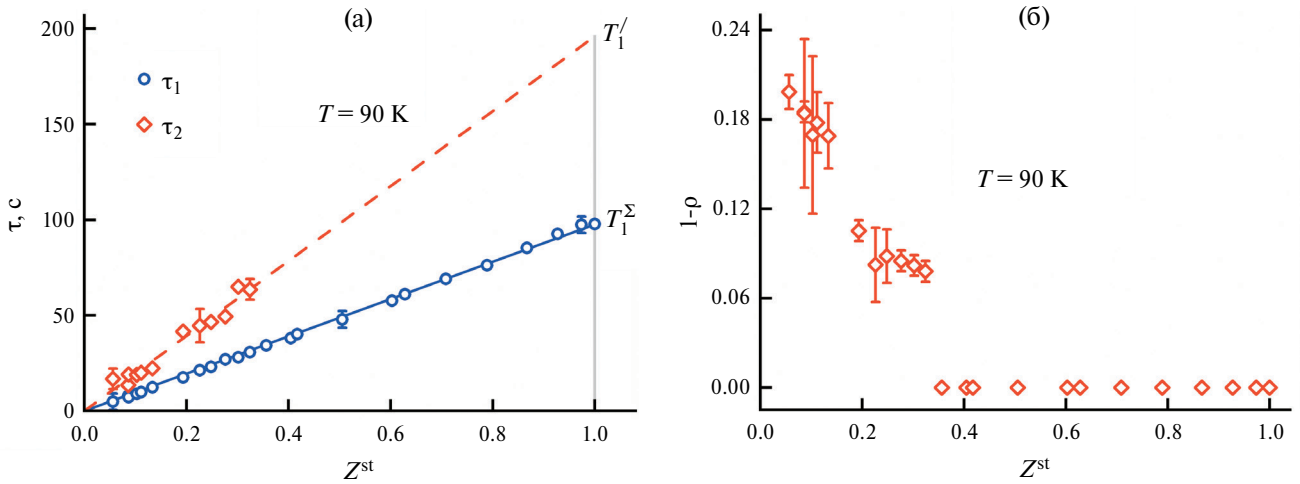


Рис. 2. (а) — Времена восстановления ядерной намагниченности  $^{23}\text{Na}$   $\tau_1$  и  $\tau_2$  и (б) — соответствующие им значения весового коэффициента в зависимости от фактора стационарного магнитного насыщения  $Z^{\text{st}}$ .

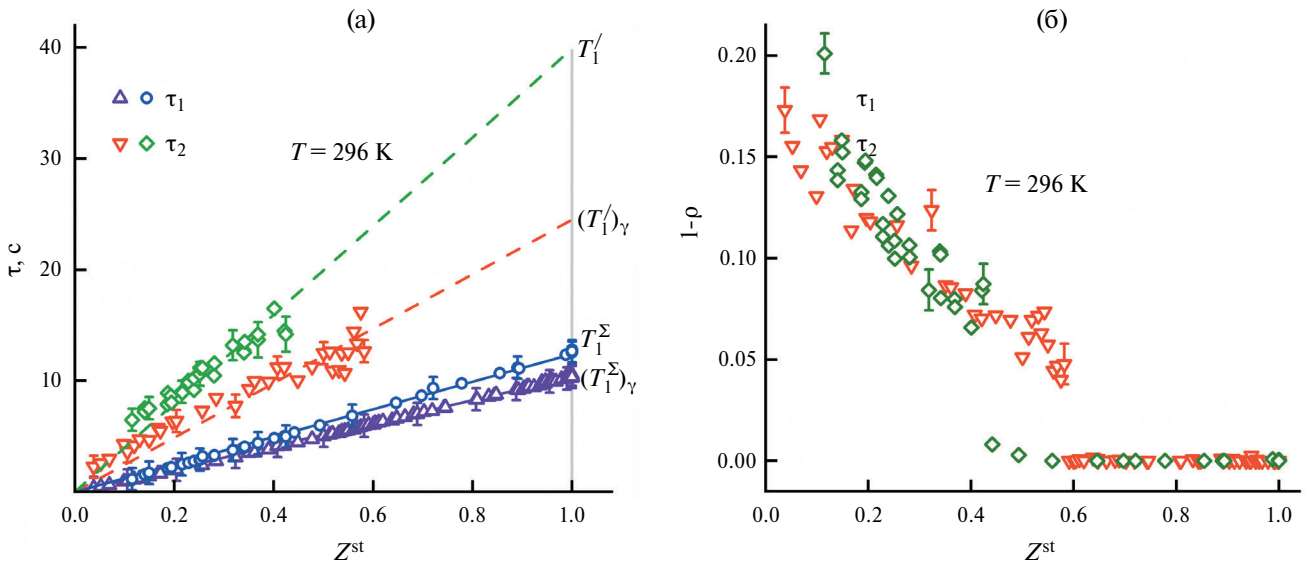


Рис. 3. (а) — Времена восстановления ядерной намагниченности  $^{23}\text{Na}$   $\tau_1$  и  $\tau_2$  в зависимости от фактора стационарного магнитного насыщения  $Z^{\text{st}}$ . Кружки и ромбы соответствуют данным до радиационного облучения, треугольники и перевернутые треугольники — данным после облучения. (б) — Весовые коэффициенты при различном насыщении. Ромбы и перевернутые треугольники показывают результаты расчета до и после облучения соответственно. Погрешности указаны только для некоторых показательных данных.

жительных значений намагниченности при  $t > t_0$ , спиновая диффузия перестает участвовать в релаксации и примесный механизм спин-фононной связи становится неэффективным для части ядер. Аналогичные результаты были получены в работе [18] при двух других температурах.

Гамма-облучение щелочно-галогидного образца, приводящее к появлению в объеме кристалла дополнительных парамагнитных центров окраски, существенным образом сказывается на наблюдаемых эффектах. На рис. 3 приведены зависимости

времен восстановления ядерной намагниченности  $^{23}\text{Na}$  и  $(1-\rho)$  от фактора стационарного насыщения при комнатной температуре в образце до и после гамма-облучения. Отметим, что после облучения наблюдалось уширение линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  на 4% до величины ширины на половине высоты 153 ppm.

До облучения результаты, полученные при комнатной температуре, аналогичны результатам, представленным на рис. 2. Если предположить, что времена  $T_1'$  и  $T_1^{\text{lat}}$  близки, т.е. примесная релаксация за счет парамагнитных центров полностью

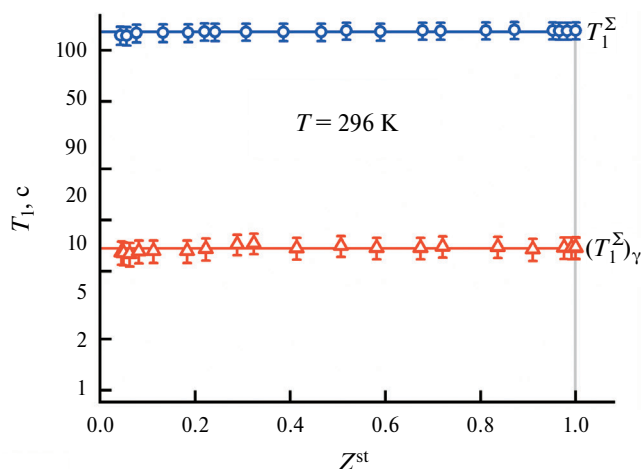
подавляется в условиях магнитного насыщения для части ядер, то из (1) получаем оценку для  $T_1^{\text{imp}} = (17.9 \pm 0.5)$  с.

Как видно из рис. 3а, появление в результате гамма-облучения центров окраски увеличивает эффективность спин-фононной связи за счет усиления примесного вклада в релаксацию. Так, общее время спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер  $^{23}\text{Na}$  до облучения кристалла составляло  $T_1^{\Sigma} = (12.40 \pm 0.12)$  с, а после облучения  $(T_1^{\Sigma})_{\gamma} = (10.33 \pm 0.04)$  с. Согласно (1) можно записать скорость спин-решеточной релаксации после облучения в виде

$$\begin{aligned} (T_1^{\Sigma})_{\gamma}^{-1} &= (T_1^{\Sigma})^{-1} + (T_1^F)^{-1} = \\ &= (T_1^{\text{lat}})^{-1} + (T_1^{\text{imp}})^{-1} + (T_1^F)^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $T_1^F$  — время релаксации с участием центров окраски. Из сравнения времен  $T_1^{\Sigma}$  и  $(T_1^{\Sigma})_{\gamma}$  получаем, что время  $T_1^F$  приблизительно равно 61 с. По данным, приведенным на рис. 3а, можно рассчитать времена релаксации  $T_1' = (39.9 \pm 1.7)$  с и  $(T_1')_{\gamma} = (24.5 \pm 1.2)$  с, имеющие смысл времен релаксации до и после гамма-облучения для части ядер, для которых была отключена примесная релаксация. Различие между скоростями релаксации  $(T_1')^{-1}$  и  $(T_1')_{\gamma}^{-1}$  равно  $0.0167 \text{ с}^{-1}$ , что очень близко к  $(T_1^F)^{-1}$ . Полученный результат демонстрирует отсутствие эффекта подавления релаксации, обусловленной центрами окраски. Это означает выполнение неравенства (5) для ядер около центров окраски при любых значениях  $Z^{\text{st}}$ .

На рис. 3б показаны рассчитанные на основе уравнения (6) зависимости доли ядер натрия до



**Рис. 4.** Времена спин-решеточной релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  в зависимости от фактора стационарного магнитного насыщения  $Z^{\text{st}}$ . Кружки и треугольники показывают результаты, полученные до и после гамма-облучения соответственно.

и после радиационного воздействия, для которых подавляется примесная релаксация при магнитном насыщении. Видно, что эти зависимости имеют близкий характер за исключением величин порогового фактора насыщения  $Z^{\text{st}}$ , при которых начинает фиксироваться вторая экспонента в уравнении (6) с более медленным временем восстановления ядерной намагниченности  $\tau_2$ . До гамма-облучения пороговый фактор насыщения был равен  $Z^{\text{st}} = 0.42$  и увеличивался после облучения до  $Z^{\text{st}} = 0.58$ . Можно предположить, что наблюдаемое различие объясняется ускорением спиновой релаксации после гамма-облучения и соответственно большей мощностью насыщающего дополнительного импульса, которая требуется для достижения одинаковых значений  $Z^{\text{st}}$ . Действительно, пороговые значения фактора насыщения до и после радиационного облучения достигались при близких значениях мощности насыщающего импульса. Это согласуется со сделанным выше выводом о том, что магнитное насыщение не подавляет вклад в релаксацию центров окраски.

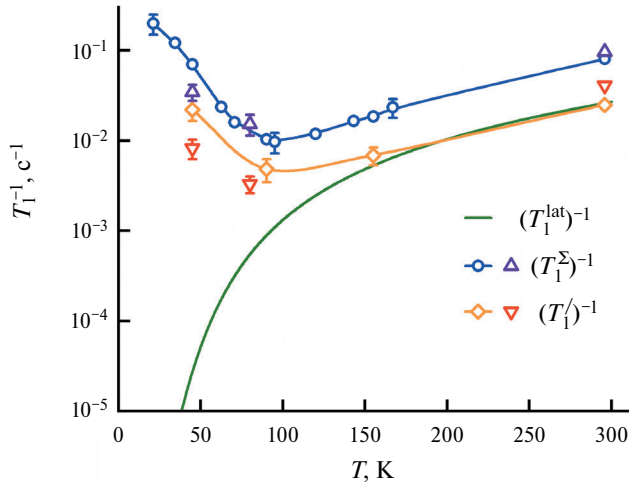
Другой наблюдаемой в ЯМР спиновой системой ядер в кристалле NaF является спин-система  $^{19}\text{F}$ . Так как ядра фтора имеют спин  $1/2$  и обладают только магнитным дипольным моментом, время спин-решеточной релаксации полностью определяется примесной спин-фононной связью, включая вклад F-центров, в то время как скорость  $(T_1^{\text{lat}})^{-1}$  в отсутствие у ядер квадрупольных моментов пренебрежимо мала. После облучения для ядер фтора можно переписать (7) как

$$(T_1^{\Sigma})_{\gamma}^{-1} = (T_1^{\text{imp}})^{-1} + (T_1^F)^{-1}. \quad (8)$$

На рис. 4 показаны зависимости времен спин-решеточной релаксации ядер  $^{19}\text{F}$ , рассчитанных по скорости восстановления ядерной намагниченности после инверсии в условиях насыщения при комнатной температуре до и после гамма-облучения. Облучение не изменило ширину наблюдаемой линии ЯМР  $^{19}\text{F}$ , которая составляла на половине высоты приблизительно 100 ppm. Из рис. 4 очевидно, что магнитное насыщение не влияет на эффективность спин-решеточной релаксации дипольных ядер фтора. Из-за малого вклада решеточного механизма спин-фононной связи скорость релаксации более чувствительна к появлению F-центров. Время релаксации меняется от  $T_1^{\Sigma} = (128.5 \pm 1.3)$  с в необлученном кристалле до  $(T_1^{\Sigma})_{\gamma} = (6.82 \pm 0.12)$  с, после облучения, что соответствует времени  $T_1^F = (7.20 \pm 0.14)$  с. На примере спин-системы  $^{19}\text{F}$  можно сделать вывод, что стационарное магнитное насыщение не приводит к нарушению неравенства (5) и к подавлению примесной релаксации для дипольных ядер.

На рис. 5 показаны изменения с температурой скоростей  $(T_1^{\Sigma})^{-1}$  и  $(T_1')^{-1}$  спин-решеточной





**Рис. 5.** Скорости спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$  в зависимости от температуры. Сплошная линия — теоретическая зависимость скорости релаксации  $(T_1^{\text{lat}})^{-1}$  для квадрупольных ядер. Кружки и ромбы соответствуют данным до гамма-облучения, треугольники и перевернутые треугольники — после облучения. Погрешности указаны только для некоторых показательных данных.

релаксации квадрупольных ядер  $^{23}\text{Na}$  до и после радиационного облучения. Для сравнения представлена теоретическая зависимость  $(T_1^{\text{lat}})^{-1}$  скорости релаксации квадрупольных ядер за счет рамановских комбинационных процессов для тепловых фононов в рамках модели Дебая [22, 23]:

$$(T_1^{\text{lat}})^{-1} = C \int_0^{\frac{k_B \theta_D}{\hbar}} \frac{\omega^6 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} d\omega, \quad (9)$$

где  $C$  — постоянный коэффициент,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\hbar$  — постоянная Планка и  $\theta_D = 492$  К — температура Дебая для кристалла NaF [24].

Построенная кривая  $(T_1^{\text{lat}})^{-1}$  практически совпадает с температурной зависимостью  $(T_1')^{-1}$  вплоть до  $T = 180$  К. Такое поведение согласуется со сделанным выше предположением, что  $T_1' = T_1^{\text{lat}}$  при комнатной температуре. Далее с понижением температуры наблюдается возрастание скорости  $(T_1')^{-1}$ , что свидетельствует о неполном подавлении примесной релаксации.

Диполь-дипольное взаимодействие парамагнитного центра, имеющего нескомпенсированный электронный спин  $S$ , с соседним ядерным спином усиливается в  $\frac{\gamma_S}{\gamma}$  раз по сравнению с Валлеровским механизмом спин-фононной связи. Здесь  $\gamma_S$  и  $\gamma$  — гиромагнитные отношения парамагнитного центра и ядра. В этом случае выражение для

эффективной скорости спин-решеточной релаксации ядер за счет прямого взаимодействия с парамагнитным центром на расстоянии  $r$  согласно [5] имеет вид:

$$[T_1^{\text{imp}}(r)]^{-1} = A \gamma_S^2 \gamma^2 r^{-6} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}, \quad (10)$$

где  $\tau_c$  — время релаксации парамагнитного центра,  $\omega_0$  — частота Лармора для наблюдаемых ядер, коэффициент  $A$  зависит от величины спинов. С понижением температуры кристалла и увеличением значения  $\tau_c$  связь парамагнитного центра и соседних ядер усиливается при приближении величины  $\omega_0 \tau_c$  к 1. Это вызывает ускорение примесной релаксации (рис. 5). Рост эффективности примесной релаксации ядерных спинов и неполное подавление примесной релаксации приводит также к увеличению отклонения скорости  $(T_1')^{-1}$  от величины  $(T_1^{\text{lat}})^{-1}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере монокристалла NaF экспериментально продемонстрирована возможность влияния на эффективность спин-фононной связи ядер  $^{23}\text{Na}$ , имеющих квадрупольный момент, стационарного магнитного насыщения ядерной спин-системы, создаваемого методами ЯМР. Изменение скорости релаксации происходит за счет подавления примесной релаксации, идущей с участием парамагнитных центров и спиновой диффузии. Показано, что магнитное насыщение не подавляет вклад в релаксацию центров окраски, образующихся в кристалле под действием гамма-облучения. Для ядер  $^{19}\text{F}$  со спином  $1/2$  эффективность примесной релаксации, доминирующей в реальных кристаллах, не уменьшается под действием магнитного насыщения. С понижением температуры степень подавления примесной релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$  понижается. В результате ниже 180 К скорость релаксации  $(T_1')^{-1}$  значительно отличается от скорости релаксации  $(T_1^{\text{lat}})^{-1}$  в кристалле с идеальной решеткой. Использованная методика разделения механизмов спин-фононного взаимодействия квадрупольных ядер реализована на промышленном импульсном спектрометре ЯМР.

Измерения проводились на оборудовании Ресурсного центра Научного парка СПбГУ “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”. Определение состава и концентрации парамагнитных примесей в образцах проведено в Ресурсных центрах Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества” и “Физические методы исследования поверхности”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрагам А., Гольдман М.* Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок: в 2-х томах. М.: Мир, 1984. 660 с.
2. *Микушев В.М., Чарная Е.В.* Ядерный магнитный резонанс в твердом теле. СПб: Издательство Санкт-Петербургского университета, 1995. 204 с.
3. *Бахрамов А., Столышко А.Л., Чарная Е.В., Шутилов В.А.* Спин-фононное взаимодействие в кристаллах NaCl и NaF, легированных медью // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 844–849.
4. *Хуцишвили Г.Р.* Спиновая диффузия // УФН. 1965. Т. 87. № 2. С. 211–250.
5. *Гольдман М.* Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972. 342 с.
6. *Кулешов А.А., Микушев В.М., Столышко А.Л., Чарная Е.В.* Акустический ядерный резонанс в условиях бегущей ультразвуковой волны // Акуст. журн. 1989. Т. 35. № 3. С. 473–476.
7. *Ефиценко П.Ю., Микушев В.М., Чарная Е.В.* Прямое измерение решеточного и примесного вкладов в спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. № 10. С. 583–585.
8. *Ефиценко П.Ю., Мавлоназаров И.О., Микушев В.М., Чарная Е.В.* Прямое измерение решеточного и дефектного вкладов в спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер в кристаллах GaAs и NaI // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1753–1758.
9. *Мавлоназаров И.О., Микушев В.М.* Измерение времени ядерной спин-решеточной релаксации в монокристаллах хлористого натрия в присутствии ультразвука // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2257–2260.
10. *Микушев В.М., Чарная Е.В.* Ядерная спин-решеточная релаксация в условиях акустического, электрического и магнитного насыщения // Акуст. журн. 1994. Т. 40. № 1. С. 171–173.
11. *Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Соловьев Н.К., Хабибулин Б.М.* Магнитная квантовая акустика. М: Наука, 1977. 200 с.
12. *Власов В.С., Голов А.В., Котов Л.Н., Щеглов В.И., Ломоносов А.М., Темнов В.В.* Современные проблемы сверхбыстрой магнитоакустики // Акуст. журн. 2022. Т. 68. № 1. С. 22–56. <https://doi.org/10.31857/S0320791922010075>
13. *Кулешов А.А., Микушев В.М., Столышко А.Л., Чарная Е.В., Шутилов В.А.* Роль дефектов и спиновой диффузии в электрическом насыщении линии ЯМР в кристаллах GaAs // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3262–3266.
14. *Кулешов А.А., Микушев В.М., Столышко А.Л., Чарная Е.В., Шутилов В.А.* Роль точечных дефектов в ядерном квадрупольном спин-фононном взаимодействии в диэлектрических кристаллах // Акуст. журн. 1986. Т. 32. № 6. С. 836–838.
15. *Мавлоназаров И.О., Микушев В.М., Чарная Е.В.* Прямое измерение решеточного и примесного вкладов в ядерную спин-решеточную релаксацию в условиях магнитного насыщения // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 1. С. 15–17.
16. *Chandul A., Charnaya E.V., Kuleshov A.A., Mikushev V.M., Ulyashev A.M.* Impurity Nuclear Spin-Lattice Relaxation Suppression and Charge Exchange of Chromium Ions in a  $\gamma$ -Irradiated Ruby Crystal // J. Magn. Reson. 1998. V. 135. № 1. P. 113–117. <https://doi.org/10.1006/jmre.1998.1550>
17. *Mikushev V.M., Charnaya E.V., Lee M.K., Chang L.-J.* Suppression of the defect contribution to nuclear spin-lattice relaxation by long rf magnetic pulses for the particular case of  $^{23}\text{NaCl}$  // Results Phys. 2019. V. 12. P. 1202–1203. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.008>
18. *Микушев В.М., Рочев А.М., Чарная Е.В.* Ослабление спин-фононной связи квадрупольных ядер в кристаллах NaF в условиях магнитного насыщения // Акуст. журн. 2023. Т. 69. № 6. С. 695–701. <https://doi.org/10.31857/S0320791923600464>
19. *Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 262 с.
20. *Klick C.C.* Properties of Electron Centers. Point Defects in Solids, ed. by Crawford J.H. and Slifkin L.M. V. 5. 135. 1972. New York: Plenum Press, ISBN: 0306375117 (volume 1), 0306375125 (volume 2).
21. *Charnaya E.V., Mikushev V.M., Shabanova E.S.* Direct measurements of impurity and lattice components of the nuclear spin-lattice relaxation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals // JPCM. 1994. V. 6. № 37. С. 7581–7588. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/37/012>
22. *Кессель А.Р.* Ядерный акустический резонанс. М: Наука, 1969. 215 с.
23. *Микушев В.М., Уляшев А.А., Чарная Е.В., Chandoul A.* Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер в условиях насыщения линии ЯМР // ФТТ. 2002. Т. 44. № 6. С. 1001–1005.
24. *Ashcroft N.W., Mermin N.D.* Solid State Physics. Saunders Collage Publishing, 1976. 826 p.

## Peculiarities of Separation of Spin-Phonon Coupling Mechanisms For $^{23}\text{Na}$ in a NaF Crystal Depending on Temperature and the Number of Paramagnetic Centers

A. M. Rochev<sup>a</sup>, V. M. Mikushev<sup>a,\*</sup>, E. V. Charnaya<sup>a,\*\*</sup>, A. Yu. Serov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Physical Faculty, St. Petersburg State University, 1, Ulyanovskaya str.,  
Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

\* e-mail: v.mikushev@spbu.ru

\*\* e-mail: e.charnaya@spbu.ru

The possibility of changing the efficiency of nuclear spin-phonon coupling by NMR methods using the example of a NaF crystal in a wide temperature range is investigated. To suppress nuclear spin-lattice relaxation involving paramagnetic centers, continuous magnetic saturation at a single Larmor frequency was used instead of acoustic saturation of the  $^{23}\text{Na}$  NMR signal at a double frequency. The influence of the color centers induced by gamma irradiation and of temperature on the separation of spin-phonon coupling mechanisms has been studied. No suppression of impurity relaxation was observed for  $^{19}\text{F}$  dipole nuclei. It is shown that the suggested magnetic saturation technique for complete or partial shutdown of impurity relaxation of quadrupole nuclei can be implemented on commercial pulse NMR spectrometers.

*Keywords:* nuclear spin-phonon interaction, magnetic quantum acoustics, magnetic saturation of NMR signal, gamma irradiation, NaF single crystal