

Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер в условиях насыщения линии ЯМР

© В.М. Микушев, А.М. Уляшев, Е.В. Чарная, А. Chandoul*

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

* Laboratoire de physique de la matière condensée, Faculté des Sciences de Tunis,
1080 Tunis, Tunisie

E-mail: mikushev@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 13 сентября 2001 г.)

Экспериментально проведено разделение механизмов спин-решеточной релаксации $^{69,71}\text{Ga}$ в чистом и легированных медью и хромом кристаллах GaAs, ^{23}Na в номинально чистом NaCl и ^{27}Al в чистом и слабелегированном хромом кристаллах Al_2O_3 в диапазоне температур 80–300 К. Выделение вклада в релаксацию примесей осуществлялось путем дополнительного стационарного насыщения линии ЯМР резонансными магнитным и электрическим полями. Показано, что в условиях подавления примесного механизма релаксации температурная зависимость T_1 в кристаллах арсенида галлия и хлористого натрия описывается в рамках модели рамановских двухфононных процессов в приближении Дебая, тогда как зависимость T_1 от температуры в кристаллах корунда отклоняется от теоретических предсказаний для релаксации за счет спин-фононного взаимодействия.

Спин-решеточная релаксация квадрупольных ядер ($I > 1/2$) в твердых диэлектриках определяется вкладами двух механизмов: решеточного, обеспечивающего релаксацию в идеальных образцах, и примесного, обусловленного наличием в реальных кристаллах примесных парамагнитных ионов, радиационных центров и других точечных дефектов кристаллической структуры [1]. Общий процесс релаксации характеризуется временем

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

где T_1^{lat} и T_1^{imp} — решеточная и примесная компоненты соответственно. Первый механизм спин-решеточного взаимодействия в идеальных кристаллах реализуется преимущественно за счет модуляции тепловыми колебаниями междоузельного расстояния в кристаллической решетке и как следствие за счет изменения градиентов электрических полей в месте расположения ядра. Ввиду малой плотности фононных состояний на частотах, близких к ларморовской частоте, в спин-решеточной релаксации более эффективны комбинационные процессы, в которых участвуют все фононы спектра. Соотношение между эффективностями различных комбинационных процессов, которые в общем случае должны приводить к разному характеру изменения с температурой величины T_1^{lat} , обсуждается, например, в [2,3]. Несмотря на имеющиеся в литературе результаты многочисленных экспериментов по измерению температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации, их сравнение с теоретическими моделями не вполне корректно из-за неопределенности, вносимой примесным вкладом T_1^{imp} , который благодаря спиновой диффузии остается существенным даже для номинально чистых кристаллов. В отличие от решеточной компоненты T_1^{imp} характеризует не столько структуру материала, сколько степень совершенства конкретного образца. Примесный вклад плохо поддается теоретической оценке из-за

присутствия неконтролируемых парамагнитных центров, зависимости T_1^{imp} от величины внешнего квантующего поля [2], сложного характера зависимости скорости спиновой релаксации парамагнитных центров от температуры и концентрации и т.д.

Прямое экспериментальное измерение решеточной компоненты T_1^{lat} стало возможным благодаря предложенному в [4,5] новому методу подавления примесного вклада в ядерную спин-решеточную релаксацию для образцов с малой относительной концентрацией парамагнитных центров ($< 10^{-5}$) путем дополнительного стационарного насыщения линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В основе предложенного метода лежит следующая термодинамическая идея. Примесный механизм релаксации, реализующийся благодаря спиновой диффузии, является эффективным, если локальная обратная спиновая температура вблизи дефектов α_{loc} ближе к обратной температуре решетки α_l , чем средняя спиновая температура в остальном объеме образца $\langle \alpha \rangle$ [1]. Если время спин-решеточной релаксации T_1^Σ измеряется по ходу восстановления ядерной намагниченности после полного насыщения линии ЯМР последовательностью радиочастотных импульсов [6], примесная релаксация вносит вклад при условии

$$\alpha_{\text{loc}} > \langle \alpha \rangle. \quad (2)$$

Сильное дополнительное стационарное магнитное, электрическое или акустическое насыщение линии ЯМР может привести к локальному перегреву ядерной спиновой системы вблизи дефектов до значения $\alpha_{\text{loc}} = 0$, в то время как $\langle \alpha \rangle$ установится равной некоторой стационарной величине $\langle \alpha \rangle_{\text{st}} > 0$ [7,8]. Эффект сильного локального нагрева был экспериментально установлен в работах [9,10]. Феноменологическая теория этого эффекта была развита в [11]. Если околодефектные области перегреты, то неравенство (2) обращается, а

примесный вклад в релаксацию будет подавлен. В этих условиях процесс восстановления ядерной намагниченности в образце определяется решеточным механизмом, а экспериментально измеряемое время спин-решеточной релаксации T_1^{Σ} соответствует релаксации в идеальном образце. Степень локального нагрева ядерной спиновой системы зависит от природы имеющихся в образце парамагнитных центров. Однако, увеличивая насыщение стационарным резонансным полем, т.е. уменьшая $\langle\alpha\rangle_{st}$, можно добиться подавления вклада T_1^{imp} от всех парамагнитных центров, участвующих в примесной релаксации, как это было показано в [4,8,12,13]. Таким образом, предложенная методика впервые дала возможность исследовать температурную зависимость только решеточного вклада в спин-решеточную релаксацию в реальных кристаллах.

В настоящей работе представлены результаты измерения температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1^{lat} в интервале 78–300 К для ядер $^{71,69}\text{Ga}$ в номинально чистом и легированных кристаллах GaAs, для ядер ^{23}Na в номинально чистом кристалле NaCl и для ядер ^{27}Al в номинально чистом и легированном хромом кристаллах Al_2O_3 в условиях стационарного насыщения линий ЯМР.

1. Эксперимент

Исследования проводились на импульсном спектрометре ЯМР (ИСП-1) на частоте 5.5 МГц. В условиях стационарного насыщения линии ЯМР дополнительными магнитными или электрическими резонансными полями непосредственно измерялось время τ восстановления ядерной намагниченности после насыщения спиновой системы последовательностью радиочастотных неселективных импульсов (рис. 1). Время спин-решеточной релаксации рассчитывалось затем с помощью соотношения [4,14]

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

где Z^{st} — фактор стационарного насыщения, определяемый как $\langle\alpha\rangle_{st}/\alpha_l$ [14]. Величина Z^{st} измерялась как отношение величины сигнала свободной индукции ядер после 90° импульса в присутствии насыщающего поля к величине сигнала без дополнительного поля. Термостабилизация была не хуже 0.2 К.

Высокоомные кристаллы арсенида галлия (номинально чистый образец, а также легированный хромом и легированный медью образцы с концентрацией примесных ионов 10^{18} см^{-3}) были выращены из расплава методом Чохральского и обладали удельным сопротивлением порядка $10^8 \Omega \cdot \text{см}$. Кристаллы GaAs имеют кубическую симметрию, но не имеют центра инверсии. Вследствие этого спектр ЯМР изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga , обладающих спином $I = 3/2$, является чисто зеемановским, однако между спиновыми уровнями можно возбуждать переходы внешним электрическим полем на двойной ларморовской частоте [9]. Все три образца были вырезаны

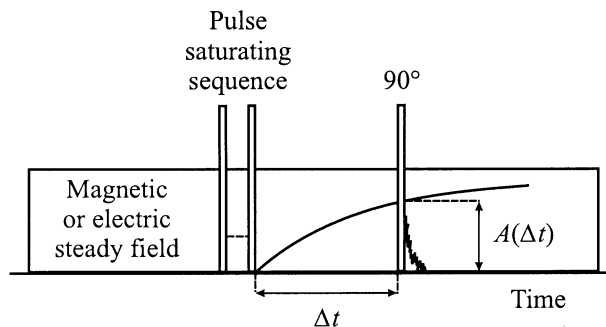


Рис. 1. Схема измерения времени τ восстановления ядерной намагниченности до стационарного значения. $A(\Delta t)$ — величина сигнала свободной индукции, измеренная через промежуток времени Δt после радиопульсов, насыщающих ядерную спин-систему.

в виде пластин перпендикулярно кристаллографической оси [001] и имели толщину 1 мм. К образцам прикладывались электроды, с помощью которых в объеме пластин создавалось стационарное переменное электрическое поле с амплитудой до $10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Кубическая ось [001] кристаллов ориентировалась вдоль магнитного поля спектрометра.

Номинально чистый кристалл хлористого натрия был выращен из расплава с применением особо чистых материалов методом зонной плавки. Образец имел форму параллелепипеда с ребрами, параллельными кристаллографическим кубическим осям. Кубическая ось кристалла во время измерения была направлена вдоль постоянного поля спектрометра. Стационарное насыщение линии ЯМР ядер ^{23}Na ($I = 3/2$) производилось дополнительным магнитным полем на ларморовской частоте с помощью дополнительной катушки, намотанной на образец. Амплитуда поля регулировалась в пределах от 0 до 0.1 Ое.

Номинально чистый монокристалл Al_2O_3 был выращен в молибденовом тигле с применением специальной методики ГОИ. Легированный хромом образец Al_2O_3 был выращен методом Вернейля. Концентрация хрома в расплаве составляла около $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы представляли собой цилиндры объемом около 2 см^3 , оси которых были ориентированы перпендикулярно кристаллографической оси C_3 . В гексагональном кристалле Al_2O_3 уровни ^{27}Al ($I = 5/2$) смещены за счет квадрупольного взаимодействия. При этом релаксация разности населенностей каждой отдельной пары спиновых уровней в общем случае представляет собой суперпозицию нескольких экспоненциальных процессов и не описывается единым временем спин-решеточной релаксации [7,15], что значительно затрудняет количественную интерпретацию экспериментальных результатов. Вследствие этого измерения в кристаллах Al_2O_3 производились для ориентации кристаллографической оси C_3 образцов под магическим углом к направлению постоянного магнитного поля, при котором спиновые уровни эквидистантны, а ход восстановления ядерной

намагниченности экспоненциален [2]. Разделение механизмов спин-решеточной релаксации ^{27}Al было проведено в условиях магнитного насыщения линии ЯМР, как и в кристаллах NaCl .

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты измерений времени спин-решеточной релаксации ядер ^{71}Ga при температуре 78 К в номинально чистом и легированных кристаллах арсенида галлия для различной степени стационарного электрического насыщения сигнала ЯМР. В отсутствие дополнительного насыщающего поля ($Z^{\text{st}} = 1$) времена релаксации T_1^{Σ} , соответствующие измерениям по традиционной методике, равны 27.0 ± 0.4 с для кристалла, легированного медью, 27.8 ± 0.4 с для кристалла, легированного хромом, и 31.4 ± 0.5 с для номинально чистого образца.

Из рис. 2 видно, что по мере увеличения амплитуды напряженности насыщающего электрического поля времена релаксации в легированных кристаллах начинают возрастать до величины, равной времени релаксации ядер для номинально чистого кристалла. Тот факт, что значения времен спин-решеточной релаксации для чистого и обоих легированных образцов в условиях сильного насыщения сигналов ЯМР (для $Z^{\text{st}} < 0.4$) становятся равными, позволяет приписать эту величину значению времени релаксации только за счет решеточного механизма, т.е. T_1^{lat} . С помощью соотноше-

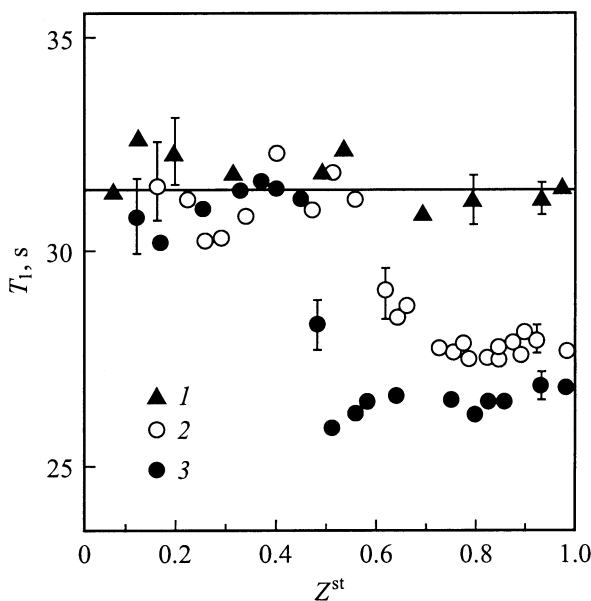


Рис. 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{71}Ga от фактора электрического стационарного насыщения Z^{st} в номинально чистом (1), легированном хромом (2) и легированном медью (3) образцах арсенида галлия при температуре 78 К. Прямая линия соответствует времени T_1^{lat} . Погрешность показана выборочно.

ния (1) можно оценить примесный вклад в легированном хромом ($T_1^{\text{imp}} = 240 \pm 40$ с) и в легированном медью ($T_1^{\text{imp}} = 190 \pm 40$ с) кристаллах при одинаковой концентрации в образцах примесных ионов. В чистом образце в пределах погрешности проведенных измерений время T_1 не менялось с изменением Z^{st} . Таким образом, имеющиеся в нем неконтролируемые парамагнитные центры не вносят заметного вклада в скорость релаксации и $T_1^{\Sigma} = T_1^{\text{lat}}$. Аналогичные результаты при $T = 78$ К получены и для изотопов ^{69}Ga . Сравнение значений $T_1^{\text{lat}} = 12.4 \pm 0.5$ с и T_1^{Σ} позволило определить времена примесной релаксации ^{69}Ga для образца с хромом $T_1^{\text{imp}} = 160 \pm 50$ с при $T_1^{\Sigma} = 11.5 \pm 0.2$ с и для образца, легированного медью, $T_1^{\text{imp}} = 140 \pm 50$ с при $T_1^{\Sigma} = 11.4 \pm 0.2$ с.

С ростом температуры кристалла время релаксации T_1^{lat} для обоих изотопов галлия уменьшается значительно быстрее, чем T_1^{imp} . При этом для температур $T \geq 100$ К суммарное время $T_1^{\Sigma} = T_1^{\text{lat}}$, так что время спин-решеточной релаксации для всех трех образцов одинаково и не меняется при любых значениях Z^{st} . Результаты измерений времени спин-решеточной релаксации T_1^{Σ} ядер ^{71}Ga для различных температур в чистом и легированных кристаллах представлены на рис. 3, а для ядер ^{69}Ga в чистом и легированном хромом образцах — на рис. 4. Для теоретической кривой $T_1^{\text{lat}}(T)$, показанной на рис. 3 и 4 сплошной линией, нами использовано известное соотношение [2]

$$(T_1^{\text{lat}})^{-1} = C \int_0^{\Omega} \omega^6 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT} - 1\right) \right]^{-2} d\omega, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, Ω — частота Дебая, C — не зависящий от температуры численный коэффициент. Соотношение (4) было получено для релаксации за счет двухфононных рамановских процессов. Спектр тепловых фононов при этом описывался в рамках приближения Дебая. Поскольку точный расчет численного коэффициента C не представляется возможным, он был выбран нами из условия равенства теоретического и экспериментального значений T_1^{lat} при температуре 78 К. Величина частоты Дебая для арсенида галлия рассчитана из значения для температуры Дебая $\Theta = 345$ К, взятого из [16]. Как видно из рис. 3 и 4, изменение с температурой решеточной компоненты времени спин-решеточной релаксации ядер галлия достаточно хорошо описывается в рамках выбранной модели.

В отличие от кристаллов GaAs , где, как было показано выше, номинально чистый кристалл является „идеальным“ по отношению к процессу спин-решеточной релаксации ядер, в номинально чистых образцах хлористого натрия примесный механизм релаксации ^{23}Na сравним по эффективности с решеточным из-за наличия неконтролируемых парамагнитных центров с относительной концентрацией порядка 10^{-5} . Это привело к имеющемуся в литературе существенному разбросу данных по скорости спин-решеточной релаксации ядер натрия [17]. Хотя для отдельных значений температур и

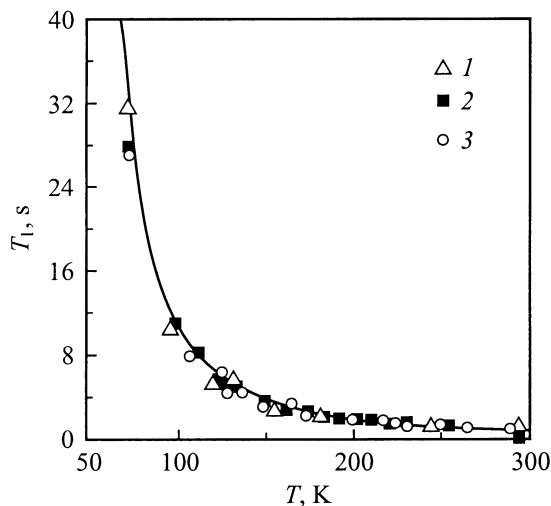


Рис. 3. Зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{71}Ga от температуры T в номинально чистом (1), легированном хромом (2) и легированном медью (3) кристаллах арсенида галлия. Сплошная линия соответствует теоретической зависимости T_1^{lat} от температуры.

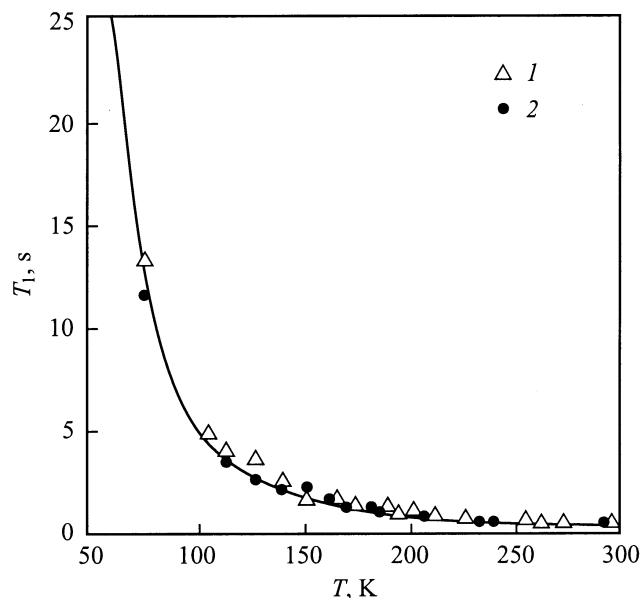


Рис. 4. Зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{69}Ga от температуры T в номинально чистом (1) и в легированном хромом (2) кристаллах арсенида галлия. Сплошная линия соответствует теоретической зависимости T_1^{lat} от температуры.

различных парамагнитных центров проводилось прямое экспериментальное разделение механизмов релаксации с помощью акустического [8] и магнитного [12] насыщения линии ЯМР ^{23}Na , температурную зависимость T_1^{lat} нельзя считать установленной. Так, в работе [18] на микроскопическом уровне проведен анализ примесного механизма и приведены экспериментальные зависимости $T_1^{\Sigma}(T)$ в номинально чистом и легированном медью кристаллах NaCl. Опубликованные в [18] данные близки

к зависимости, соответствующей (4), хотя сами авторы признают наличие в T_1^{Σ} существенного примесного вклада. По данным других работ, экспериментально наблюдаются значительные отклонения от выражения (4), которые связывают с необходимостью учета вклада оптических ветвей фононного спектра [19], ковалентности [20], эффектов антиэкранирования [21] и т. д.

На рис. 5 показаны результаты температурных измерений времен T_1^{Σ} и T_1^{lat} ядер ^{23}Na в номинально чистом образце NaCl, проведенных нами в условиях магнитного насыщения сигнала ЯМР. Теоретическая кривая рассчитана согласно (4) для рамановского процесса квадрупольной спин-решеточной релаксации с температурой Дебая $\Theta = 275\text{ K}$ [16] и при условии $T_1^{\text{lat}} = 540\text{ s}$ для температуры образца 78 K . Полученное время T_1^{lat} совпадает с данными по подавлению примесной релаксации в различных кристаллах NaCl [8], в том числе подвергнутых γ -облучению [12]. Наблюдается хорошее согласие экспериментальной зависимости с выбранной моделью процесса релаксации. Заметим, что в пределах погрешности измерений и с учетом ориентации образца в спектрометре $T_1^{\text{lat}}(T)$ носит табличный характер для данного материала и не требует повторного измерения в других образцах для оценки T_1^{imp} по данным T_1^{Σ} , полученным традиционным способом.

Реальный фононный спектр в некубических кристаллах корунда в меньшей степени соответствует приближению Дебая [16], и, хотя температурная зависимость теплоемкости Al_2O_3 в целом хорошо описывается в рамках этого приближения, представляет интерес оценка возможности его применения для описания скорости ядерной спин-решеточной релаксации. С другой стороны, легированные кристаллы Al_2O_3 неоднократно изучались как пример чисто примесной релаксации с уча-

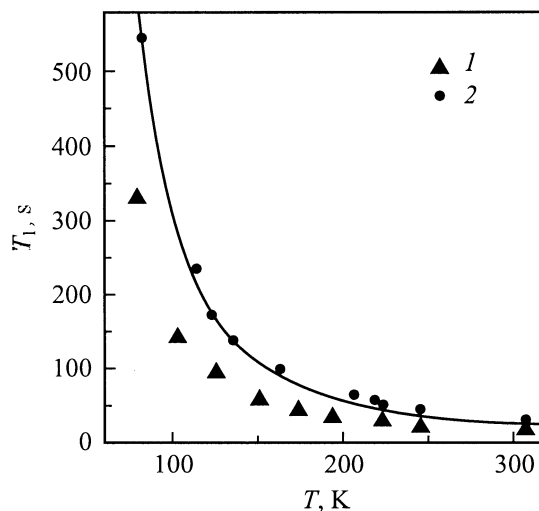


Рис. 5. Температурная зависимость измеренного традиционным способом времени спин-решеточной релаксации T_1^{Σ} (1) и решеточной компоненты T_1^{lat} (2) ядер ^{23}Na в номинально чистом кристалле NaCl. Сплошная линия соответствует теоретической зависимости T_1^{lat} от температуры.

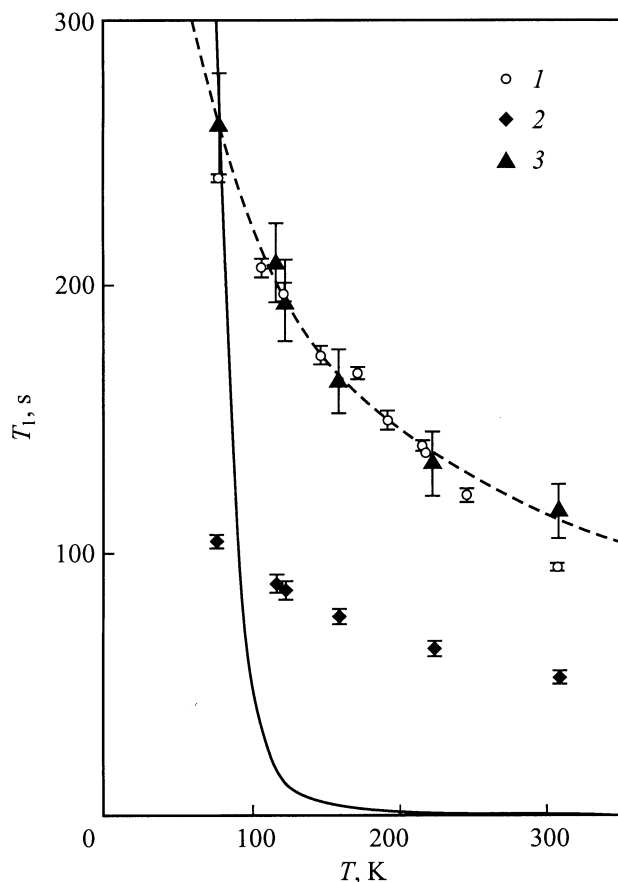


Рис. 6. Температурная зависимость измеренного традиционным способом времени спин-решеточной релаксации T_1^Σ ядер ^{27}Al в номинально чистом кристалле Al_2O_3 (1) и в легированном хромом образце (2). Время T_1^{lat} ядер ^{27}Al в легированном кристалле (3) измерено в условиях магнитного подавления примесного вклада. Сплошная линия соответствует теоретической зависимости T_1^{lat} от температуры для рамановских процессов в рамках приближения Дебая фононного спектра. Штриховая линия соответствует зависимости $T_1^{\text{lat}} \propto T^{-0.6}$.

ствием спиновой диффузии. Относительная малость вклада решеточного механизма не позволяла оценить T_1^{lat} традиционными методами даже для специально синтезированных чистых образцов Al_2O_3 . В работе [13] нами был исследован кристалл лейкосапфира, выращенный по специальной методике ГОИ, в котором измеренное время $T_1^\Sigma = 240 \pm 5$ s для ядер ^{27}Al при $T = 78$ K было больше, чем любые приведенные в литературе значения T_1^Σ для Al_2O_3 . Проведенное в этом кристалле магнитное разделение механизмов ядерной спин-решеточной релаксации алюминия показало, что роль примесного механизма незначительна при температурах выше 78 K, так что при температурах выше азотных $T_1^{\text{lat}} = T_1^\Sigma$. В данной работе нами измерена зависимость T_1^Σ от температуры в этом же кристалле корунда по традиционной методике без дополнительного стационарного насыщения спиновой системы. Результаты измерений представлены на рис. 6. Данные по времени T_1^Σ ядер алюминия в слаболегированном образце указывают на значительный

вклад T_1^{imp} во всем рассматриваемом температурном интервале. Определенная методом магнитного подавления примесной релаксации зависимость времени T_1^{lat} от температуры в легированном Al_2O_3 в пределах погрешности измерений не отличается от $T_1^\Sigma(T)$ для образца лейкосапфира. Время $T_1^{\text{lat}} = 260 \pm 20$ s при 78 K в Al_2O_3 хорошо согласуется с результатами работ [7,13]. Однако наблюдаемая температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации является очень слабой. Ее можно описать зависимостью $T_1^{\text{lat}} \propto T^{-0.6}$ (штриховая линия на рис. 6), в то время как даже в случае малоэффективных в релаксации прямых однофононных переходов для T_1^{lat} предсказывается обратная пропорциональность температуре [2]. Для сравнения на рис. 6 сплошной линией изображена зависимость, рассчитанная из выражения (4) при характеристической температуре Дебая $\Theta = 1042$ K [16]. Полученные нами данные демонстрируют неприменимость для описания спин-решеточной релаксации ядер алюминия в корунде модели рамановских процессов в приближении Дебая для фононного спектра.

Список литературы

- [1] Г.Р. Хуцишвили. УФН **87**, 2, 211 (1965).
- [2] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Мир, М. (1963). 551 с.
- [3] А.Р. Кессель. Ядерный акустический резонанс. Наука, М. (1969). 215 с.
- [4] П.Ю. Ефищенко, В.М. Микушев, Е.В. Чарная. Письма в ЖЭТФ **54**, 10, 583 (1991).
- [5] И. Мавлоназаров, В.М. Микушев, Е.В. Чарная. Письма в ЖЭТФ **56**, 1, 15 (1992).
- [6] Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаур. ЯРМ в одном и двух измерениях. Мир, М. (1990). 709 с.
- [7] E.V. Charnaya, V.M. Mikushev, E.S. Shabanova. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 7581 (1994).
- [8] E.V. Charnaya, I. Mavlonazarov, V.M. Mikushev. J. Magn. Res. **A112**, 96 (1995).
- [9] А.А. Кулешов, В.М. Микушев, А.Л. Столыпко, Е.В. Чарная, В.А. Шутилов. ФТТ **28**, 11, 3262 (1986).
- [10] А.А. Кулешов, А.Л. Столыпко, Е.В. Чарная, В.А. Шутилов. ДАН СССР **293**, 6, 1361 (1987).
- [11] Г.Л. Антокольский, Е.В. Чарная. ФТТ **17**, 6, 1552 (1975).
- [12] E.V. Charnaya, V.M. Mikushev, A.M. Ulyashev, D.A. Yas'kov. Physica **B292**, 109 (2000).
- [13] A. Chandoul, E.V. Charnaya, A.A. Kuleshov, V.M. Mikushev, A.M. Ulyashev. J. Magn. Res. **135** (1998).
- [14] Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, М. (1957). 299 с.
- [15] W.W. Simmons, W.J. O'Sullivan, W.A. Robinson. Phys. Rev. **127**, 4, 1168 (1962).
- [16] И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Физические величины. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1997). 1232 с.
- [17] В.М. Микушев, Е.В. Чарная. Ядерный магнитный резонанс в твердом теле. Изд-во СПбГУ, СПб (1995). 204 с.
- [18] А. Бахрамов, А.Л. Столыпко, Е.В. Чарная, В.А. Шутилов. ФТТ **28**, 3, 844 (1986).
- [19] Б.И. Кочелаев. ЖЭТФ **37**, 1 (7), 242 (1959).
- [20] E.G. Wikner, E.L. Hahn. Am. Phys. Soc. **3**, 5, 325 (1958).
- [21] J. Van Kranendonk. Physica **29**, 10, 781 (1954).