

© 1992

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ РЕШЕТОЧНОГО И ДЕФЕКТНОГО ВКЛАДОВ В СПИН-РЕШЕТОЧНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР В КРИСТАЛЛАХ GaAs И NaI

П. Ю. Ефиценко, И. Мавлоназаров, В. М. Микушев, Е. В. Чарная

На примере кристаллов GaAs и NaI демонстрируется эффект подавления дефектного вклада в ядерную спин-решеточную релаксацию и проводится разделение дефектного и решеточного вкладов, основанное на использовании вариантов двойных ядерных резонансов — квадрупольного насыщения линии ЯМР электрическим и акустическим полями.

Одним из наиболее важных параметров радиоспектроскопии является время ядерной спин-решеточной релаксации (СРР) T_1 . Практически во всех реальных твердых телах (как кристаллических, так и аморфных) время СРР определяется вкладом двух конкурирующих механизмов: «решеточного», обеспечивающего релаксацию в идеальных образцах, и дефектного, идущего за счет имеющихся в образце примесей или собственных дефектов [1]. Суммарный процесс СРР в целом характеризуется временем $T_1^\Sigma = \left[(T_1^r)^{-1} + (T_1^d)^{-1} \right]^{-1}$, где T_1^r и T_1^d — соответственно решеточный и дефектный вклады. До последнего времени не представлялось возможным провести прямое разделение T_1^r и T_1^d в одном образце. Выделение дефектного вклада осуществлялось либо в рамках имеющихся модельных представлений о временных, температурных или полевых зависимостях восстановления сигнала намагниченности [1–3], либо на основе сравнения с образцами, считающимися совершенными. Оба этих способа носят оценочный характер и приводят к неопределенности в разделении T_1^r и T_1^d . В работе [4] на примере кристаллов GaAs был предложен принципиально новый метод, использующий двойные резонансы и позволяющий непосредственно измерять времена T_1^r и T_1^d для квадрупольных ядер. В настоящей статье приводятся в более полном виде результаты выделения составляющих СРР для кристаллов GaAs, частично вошедшие в [4], а также данные исследования решеточного и дефектного вкладов в СРР для кристаллов NaI.

Решеточная компонента скорости СРР ядер, имеющих спин $I > 1/2$ и, следовательно, обладающих электрическим квадрупольным моментом, в диэлектриках обусловлена взаимодействием ядерных квадруполь с динамическими градиентами электрических внутрикристаллических полей, возникающих при тепловых колебаниях атомов. Такой механизм, очевидно, приводит к релаксации, однородной по объему. Дефектная ядерная СРР реализуется за счет того, что вблизи имеющихся в образце парамагнитных примесей или других дефектов релаксационные процессы идут на несколько порядков быстрее, чем в основном объеме. Вследствие этого локальная обратная спиновая температура в околодефектной области α_{loc} , пропорциональная локальной спиновой намагниченности, ближе к равновесному значению, равному обратной температуре решетки α_0 , чем средняя по объему величина $\langle \alpha \rangle$, пропорциональная усредненному значению намагниченности спино-

вой системы $|\alpha_{loc} - \alpha_0| < |\langle \alpha \rangle - \alpha_0|$. Локальное изменение спиновой температуры распространяется на весь объем образца посредством спиновой диффузии и только благодаря ее участию сказывается на скорости изменения $\langle \alpha \rangle$ [3]. Для наиболее распространенного способа измерения времени СРР по наблюдению восстановления сигнала ЯМР после его импульсного насыщения выполняется соотношение $\alpha_{loc} > \langle \alpha \rangle$.

Сущность предложенного в [4] метода прямого разделения и измерения времен T_1^Σ , T_1^d и T_1^f в одном образце состоит в том, что если с помощью дополнительного внешнего воздействия уменьшить обратную спиновую температуру около дефектов до значения $\alpha_{loc} \approx 0$, т. е. насытить околодефектную область, то канал дефектной релаксации перекроется и восстановление средней по объему намагниченности будет определяться только решеточным механизмом, что даст возможность измерить T_1^f . Время T_1^Σ измеряется в отсутствие дополнительного насыщения, а дефектный вклад T_1^d рассчитывается по формуле

$$T_1^d = \left[\left(T_1^\Sigma \right)^{-1} - \left(T_1^f \right)^{-1} \right]^{-1}$$
. Как показано в серии работ [5-8], эффективный локальный (около дефектов) перегрев спин-системы квадрупольных ядер возникает при использовании известных вариантов двойных ядерных резонансов: электрическом и акустическом насыщении линии ЯМР.

В диэлектрических материалах при возбуждении переходов между уровнями ЯМР (или ЯКР) переменными электрическими или акустическими полями с изменением магнитного квантового числа на 2 основных каналом связи является взаимодействие индуцируемых градиентов электрических внутрикристаллических полей с квадрупольными моментами ядер [9, 10]. При этом для большинства исследованных кристаллов вероятность индуцированных переходов, а также отношение вероятности индуцированных переходов к вероятности релаксационных переходов около дефектов значительно больше, чем в регулярной решетке, что, в частности, приводит к особенностям амплитудных, ориентационных, временных и температурных зависимостей стационарного и импульсного электрического и акустического воздействия на ядерные спин-системы [5-8, 11]. Таким образом, около дефектов достигается степень насыщения электрическим и акустическим полями значительно выше, чем в основном объеме образца. Следовательно, если производить измерения T_1 обычным образом в условии стационарного дополнительного насыщения, то начиная с некоторого уровня насыщения, определяемого отношением $\langle \alpha \rangle / \alpha_0$, α_{loc} , станет близкой к нулю и произойдет отключение дефектной релаксации. Подчеркнем, что полное отключение дефектной релаксации происходит, только если $\alpha_{loc} \approx 0$. Если $\alpha_{loc} > 0$, то восстановление сигнала намагниченности от нуля до равновесного в условии насыщения будет определяться временем T_1^Σ до того момента, когда $\langle \alpha \rangle$ сравняется с α_{loc} и перекроется канал дефектной релаксации, после чего дальнейшее восстановление $\langle \alpha \rangle$ будет характеризоваться временем T_1^f . Таким образом, при слабом насыщении, когда $\alpha_{loc} \approx \alpha_0$, весь процесс восстановления сигнала ЯМР происходит со временем T_1^Σ .

Разделение времен СРР в кристалле GaAs производилось посредством электрического насыщения линии ЯМР, так как эти кристаллы являются пьезоэлектриками и приложение внешнего электрического поля приводит к появлению градиентов внутрикристаллических полей [7]. Исследовались высокоомные номинально чистые и легированные ионами Sr^{2+} и Cu^{2+} с концентрацией 10^{-3} ат. % кристаллы. Образцы имели вид пластины, вырезанных перпендикулярно оси [100]. Для создания электрического поля, возбуждающего переходы на двойной ларморовской частоте, они помещались между обкладками плоского конденсатора, при этом $E \parallel [100]$. Измерения производились на импульсном спектрометре ЯМР ИСП-1 в магнитном поле с индукцией $B = 0.42$ Т при температуре 77 К. Вектор B лежал в плоскости (001) кристаллов, и образец мог поворачиваться вокруг оси [001].

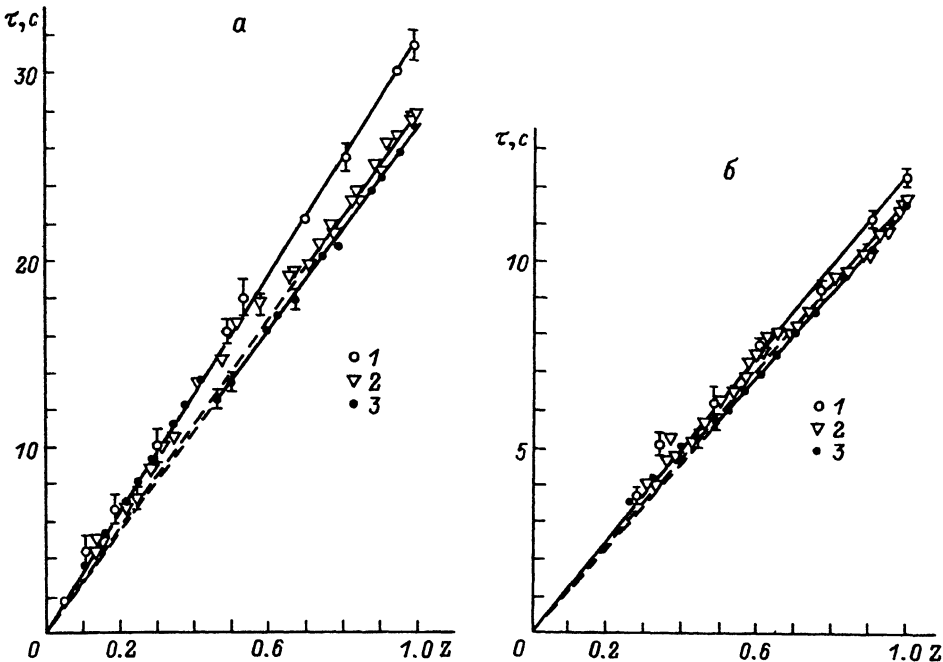


Рис. 1. Зависимость времени восстановления стационарной намагниченности τ от фактора электрического насыщения Z при $E \parallel B$ для изотопов Ga^{71} (а), Ga^{69} (б) в кристалле GaAs: 1 — нелегированном, 2 — легированном хромом, 3 — легированном медью.

Измерялось время восстановления сигнала намагниченности τ изотопов Ga^{69} и Ga^{71} (спин $I = 3/2$) после полного импульсного магнитного насыщения сигналов ЯМР в зависимости от фактора электрического насыщения $Z = \langle \alpha \rangle_{st} / \alpha_0$, где $\langle \alpha \rangle_{st}$ — значение $\langle \alpha \rangle$ в стационарных условиях. При этом следует учесть, что время τ связано с T_1 соотношением $\tau = ZT_1$. Действительно, из уравнения для изменения обратной спиновой температуры α под действием стационарного возбуждения и релаксации нетрудно получить зависимость α от времени Δt после начала восстановления: $\alpha = \alpha_{st} [1 - \exp(-\Delta t / ZT_1)]$, откуда и следует выражение для τ .

Результаты измерений τ для ориентаций $E \parallel B$ и $E \perp B$ в кристаллах GaAs представлены на рис. 1, 2. Из этих рисунков видно, что в чистом образце зависимость $\tau(Z)$ имеет линейный характер $\tau = T_1^\Sigma Z$ и для изотопа Ga^{71} $T_1^\Sigma = 31.4 \pm 0.5$ с, а для Ga^{69} $T_1^\Sigma = 12.4 \pm 0.2$ с. На основании линейности $\tau(Z)$ и данных для скорости CPP [7] можно полагать, что в нелегированном кристалле $T_1^\Sigma = T_1^l$ и $T_1^d \rightarrow \infty$. В GaAs, легированном хромом, при $Z=1$ для Ga^{71} $T_1^\Sigma = 27.8 \pm 0.5$ с и для Ga^{69} $T_1^\Sigma = 11.5 \pm 0.2$ с. В GaAs:Cu при $Z=1$ для Ga^{71} $T_1^\Sigma = 27.0 \pm 0.4$ с и для Ga^{69} $T_1^\Sigma = 11.4 \pm 0.2$ с. При уменьшении Z графики $\tau(Z)$ выходят на прямые, соответствующие чистому образцу. По наклону линейных участков легко видеть, что T_1^l в легированных кристаллах совпадает с временем T_1^Σ для чистого GaAs. Используя значения T_1^Σ и T_1^l , можно рассчитать дефектный вклад: в образце, легированном хромом, для Ga^{71} $T_1^d = 240 \pm 40$ с и для Ga^{69} $T_1^d = 160 \pm 50$ с; в образце, легированном медью, для Ga^{71} $T_1^d = 190 \pm 40$ с и для Ga^{69} $T_1^d = 140 \pm 50$ с. Как видно, относительная роль дефектной релаксации для Ga^{69} меньше, чем для Ga^{71} , что вполне согласуется с меньшим квадрупольным моментом изотопа Ga^{71} . Из рис. 1, 2 следует, что отключение дефектной CPP

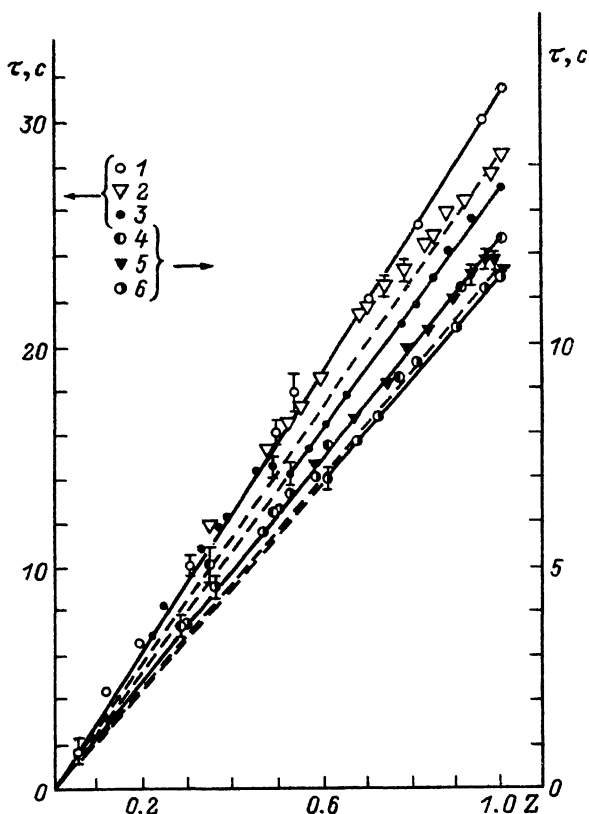


Рис. 2. Зависимость τ от Z при $E \perp V$ для изотопов Ga^{71} (1–3) и Ga^{69} (4–6) в кристалле GaAs: 1, 4 — нелегированном; 2, 5 — легированном хромом; 3, 6 — легированном медью.

происходит для обеих ориентаций вектора E относительно V . Однако достигается это при различных степенях насыщения. Так, например, для изотопа Ga^{71} в GaAs:Cr при ориентации $E \parallel V$ дефектная релаксация отключается на уровне насыщения $Z = 0.6$, тогда как при ориентации $E \perp V$ на уровне насыщения $Z \approx 0.85$. Специально проведенные исследования амплитудных зависимостей насыщения, т. е. зависимостей фактора Z от амплитуды напряженности внешнего электрического поля E_0 , показали, что ядерные спин-системы Ga^{71} и Ga^{69} значительно легче насыщаются в ориентации $E \parallel V$. В частности, система Ga^{71} в GaAs:Cr насыщается до уровня $Z = 0.7$ для $E \parallel V$ при $E_0 \approx 1.6$ кВ/м и для $E \perp V$ при $E_0 \approx 4$ кВ/м. Такой результат согласуется с наблюдавшейся ранее [7] анизотропией индуцированных электрическим полем квадрупольных переходов в кристаллах GaAs. При этом величины E_0 , при которых перекрывается CPP через дефекты, практически совпадают для ориентаций $E \parallel V$ и $E \perp V$. В случае Ga^{71} для GaAs:Cr соответствующее значение $E_0 = 2.1$ кВ/м. По-видимому, взаимодействие спинов с переменным электрическим полем в околодефектной области в достаточной степени изотропно, что согласуется с экспериментами по акустическому и электрическому ядерному резонансу в реальных кристаллах [6–8, 11] и с основными положениями теории квадрупольной спин-фононной связи через дефекты [5]. Поэтому уменьшение α_{loc} достигается при одинаковых амплитудах E_0 независимо от направления E относительно V .

Разделение времен CPP ядер Na^{23} ($I = 3/2$) в номинально чистом кристалле NaI производилось с применением акустического насыщения линии ЯМР. Это

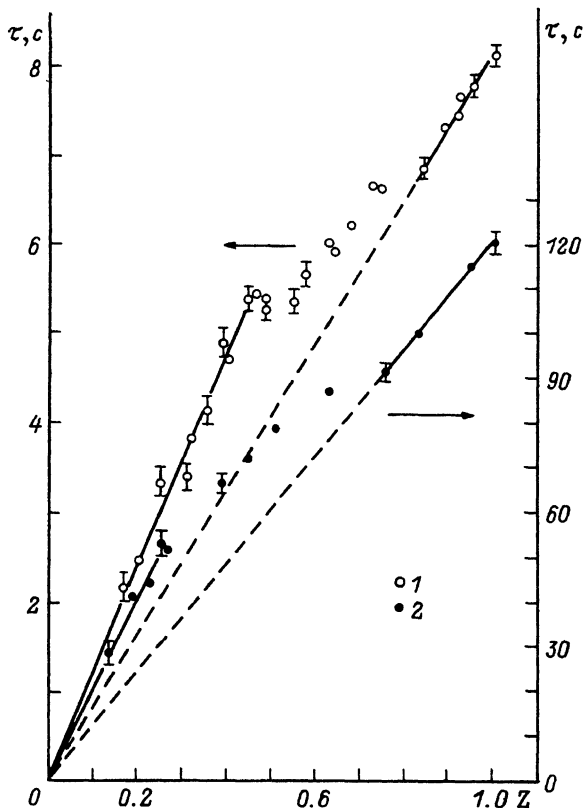


Рис. 3. Зависимость τ от Z в кристалле NaI для ядер Na^{23} при температуре 290 (1) и 77 К (2).

единственный способ возбудить квадрупольные переходы, так как для NaI взаимодействие с внешним электрическим полем равно нулю [10]. Кристаллы NaI, даже выращенные при специальных условиях, как и другие щелочно-галогидные кристаллы, содержат значительное количество примесей. Вследствие этого измерение решеточной составляющей T_1^1 представляет собой сложную задачу, так как

нет эталонного «чистого» образца. Таким образом, предложенный в [4] способ разделения времен СРР квадрупольных ядер в одном образце особенно существен по отношению к щелочно-галогидным кристаллам.

Исследуемый образец NaI имел форму цилиндра, вырезанного вдоль оси [100]. К одному основанию цилиндра приклеивался кварцевый пьезопреобра-

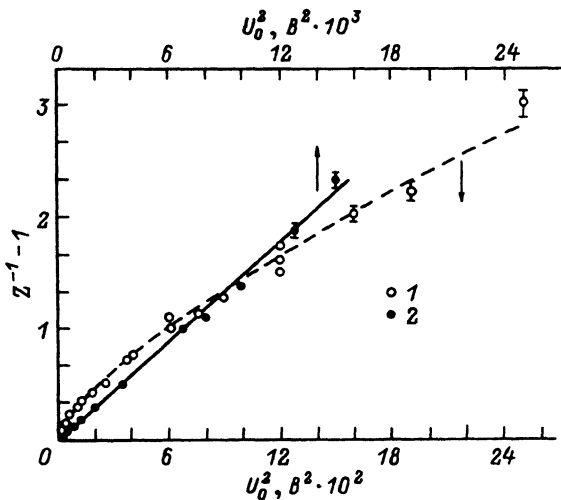


Рис. 4. Зависимость величины $Z^{-1}-1$, пропорциональной вероятности индуцированных переходов, от квадрата амплитуды напряжения на пьезопреобразователе U_0 в кристалле NaI при комнатной температуре для ядер: 1 — Na^{23} , 2 — I^{127}

зователь, с помощью которого возбуждался продольный ультразвук на удвоенной ларморовской частоте, равной 11 МГц. Второй конец цилиндра скалывался для создания в образце диффузного акустического поля, однородного по объему. Ось цилиндра ориентировалась перпендикулярно вектору B , при этом $B \parallel$ оси $[001]$. Измерялись зависимости $\tau(Z)$ при двух температурах: $T = 293$ и 77 К. Результаты представлены на рис. 3. При обеих температурах для малых уровней насыщения на графиках $\tau(Z)$ наблюдаются линейные участки, наклон которых определяется временем T_1^2 . При комнатной температуре $T_1^2 = 8.1 \pm 0.2$ с. Это значение несколько больше приведенного в [12], что, вероятно, связано с лучшим качеством исследуемого образца. При 77 К $T_1^2 = 120 \pm 0.2$ с. С уменьшением Z , как и в легированных кристаллах GaAs, зависимость $\tau(Z)$ отклоняется от линейной, а затем снова выходит на прямой участок с большим наклоном. Учитывая представленные выше данные для GaAs, можно считать, что наклон вторых прямых участков позволяет рассчитать время $T_1^1 : T_1^1(293 \text{ К}) = 12.1 \pm 0.5$ с и $T_1^1(77 \text{ К}) = 200 \pm 20$ с. Отсюда $T_1^d(293 \text{ К}) = 24.5 \pm 1.5$ с и $T_1^d(77 \text{ К}) = 310 \pm 30$ с.

Проведенное разделение времен СРР в NaI подразумевает, что акустическое насыщение спин-системы ядер Na^{23} в околодефектной области значительно сильнее, чем в основном объеме кристалла. Как следует из результатов исследования квадрупольного спин-решеточного взаимодействия в других щелочно-галлоидных кристаллах, дефектный механизм насыщения проявляется в изменении амплитудной зависимости индуцированных переходов [5-8, 11]. Это подтверждается проведенными измерениями зависимостей Z в NaI от амплитуды напряжения на пьезопреобразователе U_0 . На рис. 4 представлены данные таких измерений для ядер Na^{23} и I^{127} при комнатной температуре. Для I^{127} зависимость $(Z^{-1} - 1)(U_0)$ совпадает с теоретической $(Z^{-1} - 1) \sim U_0^2$ для насыщения, идущего без участия дефектов. Для Na^{23} амплитудная зависимость имеет вид $(Z^{-1} - 1) \sim U_0^{1/2}$, что соответствует насыщению преимущественно через дефекты [5].

Таким образом, на примере кристаллов GaAs и NaI продемонстрирован новый метод разделения времен СРР, обусловленных решеточным и дефектным механизмами спин-решеточной связи.

Список литературы

- [1] Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984.
- [2] Waugh J. S., Slichter C. P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 8. P. 4337—4341; 1989. V. 40. N 6. P. 4203—4204.
- [3] Хуцишвили Г. Р. // УФН. 1965. Т. 87. № 2. С. 211—254.
- [4] Ефищенко П. Ю., Микушев В. М., Чарная Е. В. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. № 10. С. 583—585.
- [5] Антокольский Г. Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3250—3261.
- [6] Бахрамов А., Столыпко А. Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 844—849.
- [7] Кулешов А. А., Микушев В. М., Столыпко А. Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3262—3266.
- [8] Кулешов А. А., Столыпко А. Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А. // ДАН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1361—1364.
- [9] Кессель А. Р. Ядерный акустический резонанс. М.: Наука, 1969. 215 с.
- [10] Blombergen N. // Science. 1961. V. 33. N 4. P. 1363—1367.
- [11] Кулешов А. А., Микушев В. М., Столыпко А. Л., Чарная Е. В. // Акустич. журн. 1989. Т. 35. № 3. С. 437—476.
- [12] Болеф Д. // Физическая акустика. Т. IVA / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1969.