

## ДВУХЧАСТОТНОЕ ИМПУЛЬСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЯКР $^{10}\text{B}$ В БУРЕ

В. С. Гречишкин, А. А. Шпилевой, Г. В. Мозжухин

Тетраборат натрия (бура) представляет собой сложный объект исследования для метода ядерного квадрупольного резонанса. В элементарной ячейке буры имеются два неэквивалентных положения бора: тригональное ( $M$ ) и тетрагональное ( $L$ ). Всего для двух положений должно существовать 36 ЯКР-переходов. Однако благодаря низкому естественному содержанию изотопа  $^{10}\text{B}$  (18.92 %) переходы ядер  $^{10}\text{B}$  слабы и наблюдать их весьма трудно. В связи с этим мы предлагаем достаточно простую методику двухчастотного возбуждения пар соседних переходов, которая позволяет значительно повысить эффективность исследований ЯКР  $^{10}\text{B}$  данного соединения.

Для тетрагонального положения бора  $L$  частоты переходов  $\nu_{2,4}$  и  $\nu_{4,6}$  близки и равны соответственно 267 и 246 кГц, поэтому использование коротких импульсов с частотой заполнения 250 кГц дает возможность наблюдать их одновременно, что эквивалентно применению программы «квадрат» [1]. Тем не менее прямой импульсный метод ЯКР не дает возможности обнаружить двухчастотное спиновое эхо в буре даже при 1000-кратном накоплении сигнала на ЭВМ. Чтобы повысить отношение сигнал/шум, необходимо использовать для данного вещества метод адиабатического размагничивания [2] с последующим помещением образца в поле проходного соленоида ( $H_0 = 10^{-2}$  Тл). Постоянное магнитное поле такой напряженности может вызывать существенные сдвиги частот ЯКР в поликристаллическом образце, которые, впрочем, легко вычислить по теории возмущений. Для этого положим, что  $R \ll 1$ , где  $R = \gamma H_0 / eQq_{zz}$ ,  $eQq_{zz}$  — константа квадрупольного взаимодействия, и учтем члены до второго порядка малости. Тогда значения уровней энергии ядер  $^{10}\text{B}$  в поле проходного соленоида будут представлены выражением

$$\lambda_n = \lambda_n^{(0)} + R^2 \sum_{m \neq n} \frac{|C_{mn}|}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_m^{(0)}}. \quad (1)$$

Первое слагаемое в правой части равенства определяет энергию невозмущенного состояния (для спина  $S=3$  ее значения уже получены в аналитическом виде [3]). Матричные элементы вида  $C_{mn}$  вычисляем в базисе собственных векторов чисто квадрупольного гамильтониана спин-системы, представленных в работе [4]. Результаты вычислений приводятся в таблице в порядке возрастания номеров волновых функций. С целью придания выражениям более компактного вида использованы следующие обозначения:

$$A_{1,2} = (1/\sqrt{2}) [1 \pm (4 - \eta) / (4 - \eta)^2 + 5/3 \eta^2]^{1/2}, \quad (2)$$

$$B_{1,2} = (1/\sqrt{2}) [1 \pm (4 + \eta) / (4 + \eta)^2 + 5/3 \eta^2]^{1/2}, \quad (3)$$

$$D_{1,2} = (1/\sqrt{2}) [1 \pm 1 / (1 + 5/3 \eta^2)^{1/2}], \quad (4)$$

$K = 2 \sin \theta \cos \varphi$ ,  $L = 2j \sin \theta \sin \varphi$ , где  $\eta$  — параметр асимметрии,  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы направления вектора  $\mathbf{H}_0$  в системе главных осей тензора ГЭП.

Полученный аналитический результат достаточно хорошо совпадает с точными численными расчетами при  $R < 0.3$ . Наиболее сильную зависимость от величины внешнего магнитного поля испытывают уровни  $\lambda_7$ ,  $\lambda_6$ ,  $\lambda_5$  и  $\lambda_4$  при малых углах  $\theta$ , однако с увеличением  $\theta$  их изменение значительно замедляется. Оценки для поликристаллического образца

Значения матричных элементов  $C_{mn}$  для учета частотных сдвигов в поле проходного соленоида

$m$	$n$	$C_{mn}$
2	1	$L(\sqrt{3/8} B_2 D_2 + \sqrt{5/8} B_1 D_2 + \sqrt{6/2} B_1 D_1)$
3	1	$K(\sqrt{3/8} D_2 A_2 + \sqrt{6/2} \cdot D_1 A_1 - \sqrt{5/8} A_1 D_2)$
4	1	$-2D_2 \cos \theta$
5	1	0
6	1	$L(\sqrt{3/8} B_1 D_2 - \sqrt{5/8} B_2 D_2 - \sqrt{6/2} \cdot D_1 B_2)$
7	1	$K(\sqrt{6/2} \cdot D_1 A_2 - \sqrt{3/8} A_1 D_2 - \sqrt{5/8} A_2 D_2)$
3	2	$(3A_2 B_2 + A_1 B_1) \cos \theta$
4	2	$K(\sqrt{5/8} B_1 - \sqrt{3/8} B_2)$
5	2	$L(\sqrt{3/8} D_1 B_2 + \sqrt{5/8} D_1 B_1 - \sqrt{6/2} \cdot B_2 D_2)$
6	2	0
7	2	$(A_2 B_1 - 3A_1 B_2) \cos \theta$
4	3	$L(\sqrt{5/8} A_1 + \sqrt{3/8} A_2)$
5	3	$K(\sqrt{5/8} D_1 A_1 + \sqrt{6/3} \cdot A_1 D_2 - \sqrt{3/8} D_1 A_2)$
6	3	$(A_1 B_2 - 3B_1 A_2) \cos \theta$
7	3	0
5	4	$2D_1 \cos \theta$
6	4	$K(\sqrt{3/8} B_1 + \sqrt{5/8} B_2)$
7	4	$L(\sqrt{3/8} A_1 - \sqrt{5/8} A_2)$
6	5	$L(\sqrt{3/8} D_1 B_1 - \sqrt{5/8} D_1 B_2 + \sqrt{6/2} \cdot D_2 B_2)$
7	5	$K(\sqrt{3/8} D_1 A_1 + \sqrt{5/8} D_1 A_2 + \sqrt{6/2} \cdot D_2 A_2)$
7	6	$(3A_1 B_1 + A_2 B_2) \cos \theta.$

показали, что при  $H_0 = 10^{-2}$  Тл частота перехода  $\nu_{4,6}$  уменьшается на 6 кГц, а частота  $\nu_{2,4}$  практически не сдвигается, поэтому импульс длительностью 20 мкс захватывает оба перехода, что и дает возможность выполнить эксперимент.

Методика эксперимента состоит в следующем: сначала образец адиабатически размагничивается путем механического перемещения на 50 см из поля электромагнита  $H_0 = 2.4$  Тл в поле проходного соленоида. В проходном соленоиде образец буры подвергается облучению радиочастотными импульсами длительностью 20 мкс. Интервал времени между импульсами  $\tau$  можно изменять. Затем образец возвращается в зазор магнита, где производится возбуждение ядер бора на частоте ЯМР  $^{10}\text{B}$ .  $90^\circ$ -импульс позволяет наблюдать сигнал индукции, амплитуда которого  $S(\tau)$  является функцией интервала времени между облучающими импульсами в поле проходного соленоида. При изменении  $\tau$  быстрое Фурье-преобразование  $FFT[S(\tau)]$  позволяет получить в спектре частоты  $\nu_{2,4}$ ,  $\nu_{4,6}$  и  $\nu_{2,6} = 513$  кГц, что обусловлено квантовыми биениями на суммарной частоте запрещенного перехода  $\nu_{2,6}$ , вероятность которого при использовании одночастотного гамильтониана равна нулю. В свою очередь информация о значении этой частоты позволяет сделать однозначное отнесение частот ЯКР в буре к определенному типу переходов, что необходимо для правильного вычисления величин  $eQq_{zz}$  и  $\eta$ .

Быстрое Фурье-преобразование выполнялось с помощью «Квикбейсик» программы на ЭВМ «Искра 1030.11» путем введения огибающих по точкам. Данный метод может быть также использован и для других пар переходов в буре.

- [1] Гречишкин В. С., Шишкин Е. М. // Изв. вузов, физика. 1973. № 3. С. 82—90.  
 [2] Grechishkin V. S., Anferov V. P., Sinjavsky N. Ja. // Adv. in NQR (London). 1983. V. 5. P. 1—51.  
 [3] Гречишкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 264 с.  
 [4] Creel R. B. // J. Magn. Reson. 1982. V. 50. N 1. P. 81—85.

Калининградский государственный университет

Поступило в Редакцию  
 6 апреля 1990 г.  
 В окончательной редакции  
 30 июля 1990 г.

УДК 536.631

© Физика твердого тела, том 33, № 3, 1991  
 Solid State Physics, vol. 33, N 3, 1991

## ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ КУЛОНОВСКИХ ПОЛЕЙ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ В ПЛЕНКАХ $VO_2$

*Н. Л. Левшин, С. Ю. Порошков*

При температуре  $T_c = 340$  К в  $VO_2$  происходит фазовый переход полупроводник—металл (ФППМ) [1]. В [2] было показано, что адсорбция донорных молекул  $H_2O$  и  $NH_3$  приводит к положительному зарядению поверхности пленки  $VO_2$  и снижает температуру  $T_c$  ФППМ. Адсорбция акцепторных молекул кислорода не влияла на величину  $T_c$ . В связи с этим представляет интерес исследование влияния адсорбции ионов кислорода на поверхности пленок  $VO_2$ .

Использовались поликристаллические пленки  $VO_2$  ( $\rho \sim 17$  Ом·см) толщиной  $\sim 0.3$  мкм на сапфировых подложках. Скачок относительного сопротивления пленки при ФППМ составлял  $3 \cdot 10^3$ . В качестве источника ионов использовался коронный разряд в атмосфере кислорода или азота при давлении 300 мм рт. ст. Расстояние между острием электрода и поверхностью пленки 1 см. Потенциал поверхности образца измерялся компенсационным методом [3]. Напряжение на электроде 1.5—2.5 кВ. Величина тока в цепи определялась током в коронном разряде и была примерно одинаковая в экспериментах с положительным и отрицательным коронным разрядом. Сопротивление пленки  $VO_2$  вычислялось из падения напряжения на образце и протекающего через него тока либо непосредственно измерялось прибором В7-16, включенным параллельно образцу и амперметру. Температура образца контролировалась платиновым термометром с точностью  $\pm 0.15$  К. Скорость нагрева образца не превышала  $1$  К·мин<sup>-1</sup>. Изучалась адсорбция ионов как на свободной поверхности так и на поверхности пленки  $VO_2$ , защищенной слоем диэлектрика. В качестве диэлектрика использовался слой химически стойкого лака (ХСЛ) толщиной 2 мкм либо слой слюды толщиной 10 мкм, которая приклеивалась с помощью ХСЛ к поверхности образца.

Рассмотрим данные по адсорбции ионов из коронного разряда на свободной поверхности пленки  $VO_2$ . На рис. 1 представлена типичная зависимость сопротивления пленки  $VO_2$  от температуры  $R(T)$  в вакууме (кривая 1), имеющая гистерезис в области ФППМ. Нагуск кислорода или азота в рабочую ячейку, как и в работе [2], не изменял зависимости  $R(T)$ . После включения положительного коронного разряда, что соответствовало генерации положительных ионов кислорода или азота, наблюдался сдвиг кривой  $R(T)$  в область более высоких температур на 2 К. Изменение полярности на электроде, т. е. генерация отрицательных ионов кислорода и электронов, приводило к такому же сдвигу кривой  $R(T)$ . Таким образом, наблюдаемый сдвиг кривой  $R(T)$  не зависел от природы газа и знака ионов.