

УДК 538.955 : 537.622.3

© 1991

ЭПР-ИНТРОСКОПИЯ НА ОСНОВЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

А. Б. Брик, С. С. Ищенко, Н. Ю. Банзаракшеев, Н. Б. Садуев

Описан новый подход к получению информации о свойствах исследуемого объекта отдельно по разным его участкам с помощью метода ЭПР. Выделение сигналов ЭПР от разных участков образца осуществляется с помощью модулирующего переменного электрического поля, локализованного в малой области исследуемого объекта, которое, не влияя на частоты резонансных переходов, изменяет интенсивности сигналов ЭПР. Методика может быть реализована на достаточно широком круге кристаллов, содержащих реориентирующиеся электронно-дырочные центры, нецентральные парамагнитные ионные и ян-теллеровские центры.

На примере кварца, содержащего $Al-O$ -центры, проведено рассмотрение механизма возникновения сигналов в переменном электрическом поле и их особенности при различных способах регистрации спектров. Показано, что при наличии магнитоэлектрических эффектов предложенная методика позволяет получить информацию не только о распределении парамагнитных центров в объеме образца, но и об их релаксационных и туннельных характеристиках. Проведено экспериментальное исследование кварца с неравномерным распределением $Al-O$ -центров.

Магниторезонансная интроскопия (или томография) вызывает все больший интерес в связи с широкими возможностями, которые она открывает при решении различных научных и прикладных задач [1-3]. Принципы традиционной ЯМР- и ЭПР-интроскопии, основанные на регистрации сигналов в неоднородном магнитном поле, изучены достаточно полно [1-3]. В работах [4, 5] описаны особенности многочастотной интроскопии в неоднородном магнитном поле. В работе [6] описана ЭПР-интроскопия в неоднородном электрическом поле, когда оно влияет на частоты сигналов ЭПР.

Однако создание высокоградиентных магнитных полей (сдвигающих частоты резонансных переходов) представляет собой достаточно трудную техническую задачу, а влияние электрического поля на резонансные частоты сигналов ЭПР имеет место лишь для ограниченного круга кристаллов, и это влияние, как правило, невелико [7, 8]. Поэтому разработка новых подходов к выделению сигналов ЭПР от малой области исследуемого объекта, основанных на новых физических принципах, является весьма актуальной.

В работах [9-11] описан новый тип магнитоэлектрических эффектов в кристаллах с парамагнитными примесями, при которых электрическое поле существенно изменяет намагнитченность образца. При этом резко (на 500 % и более) возрастает интенсивность сигналов ЭПР, без изменения частот резонансных линий. В настоящей работе показано, что при наличии указанных эффектов можно реализовать новую интроскопическую методику, позволяющую получать информацию не только о распределении парамагнитных центров в объеме образца, но и об их локальных динамических характеристиках.

Принципы магнитоэлектрической интроскопии поясним на примере кварца с $Al-O^-$ -центрами, поскольку динамические магнитоэлектрические эффекты наиболее детально изучены именно на этом объекте.

Алюминиевые центры в кварце образуются [12] при изоморфном замещении $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ в SiO_4 -тетраэдре. При этом один из ионов кислорода AlO_4 -тетраэдра может терять электрон, образуя парамагнитный дырочный центр, спин которого $S=1/2$, а орбитальный момент $L=1$. Ион Al^{3+} и ион O^- , на котором локализована дырка, образует электрический диполь $d \approx 10D$ [13, 14]. Поскольку длины связей в примесном AlO_4 -тетраэдре попарно неодинаковы, то парамагнитная дырка может локализоваться лишь на двух [13-15] ионах кислорода (назовем их 1 и 2, а соответствующие ориентации диполя d_1 и d_2). Дырка может совершать туннельное движение между позициями кислорода 1 и 2, что соответствует реориентации электрического диполя [12-15].

При помещении образца в однородное магнитное поле H зеемановские энергии дырок определим как $U_i(H) = g_i \beta H$. Здесь $i=1, 2$, β — магнетон Бора, а g_i — факторы спектроскопического расщепления для дырок, локализованных в позициях 1 и 2. При произвольной ориентации H сигналы ЭПР от дырок в позициях 1 и 2 регистрируются раздельно [12].

В реальных кристаллах имеются внутренние электрические поля, обусловленные дефектами решетки [14, 15]. Эти поля искажают двухямные потенциалы, в которых локализованы дырки, на величину $U_k^0(E) = (d_1 - d_2) E_k^0$, где E_k^0 — внутреннее электрическое поле, созданное дефектами. Величины этих полей, действующих на разные центры, распределены по случайному закону [14-16].

Будем считать, что внешнее электрическое поле, воздействующее на образец $E(t)$, имеет форму меандра с амплитудой E_{max} . Тогда полное искажение двухямного потенциала в различные полупериоды электрического поля определится выражением $U_{I, II}^0(E) = U_k^0(E) \pm |(d_1 - d_2) E_{max}|$, где индексы I и II нумеруют полупериоды электрического поля. Из всех центров, лежащих в различных внутренних полях E_k^0 , выделим центры, лежащие в таких полях E_n^0 и E_m^0 , что для них выполняются условия $|U_I^0(E)| \approx U(H)$, $|U_{II}^0(E)| \approx U(H)$, где $U(H) = [U_1(H) + U_2(H)]/2$. Таким образом, для центров, лежащих в полях E_n^0 , в первый полупериод, а для центров, лежащих в полях E_m^0 , во второй полупериод поля $E(t)$ суммарное искажение двухямного потенциала примерно равно зеемановской энергии (рис. 1).

Будем считать, что при воздействии переменного поля $E(t)$ установление равновесия в рассматриваемой системе уровней происходит посредством релаксационных процессов с вероятностями w_1 и w_2 , которые соответствуют реориентациям электрического диполя без изменения и с изменением проекции спина на магнитное поле (рис. 1). На рисунке переходы с вероятностью w_1 обозначены штриховыми, а с вероятностью w_2 — сплошными линиями. Детальное теоретическое и экспериментальное исследование вероятностей w_1 и w_2 проведено в работах [14, 15, 17-19]. Здесь мы лишь отметим, что вероятность w_1 увеличивается с ростом искажения двухямного потенциала $U(E)$, вызванного различными электрическими полями, а вероятность w_2 наиболее велика, когда $U(E) \approx U(H)$ [17, 18].

Разность населенностей зеемановских уровней определяет намагниченность на частоте соответствующего резонансного перехода и интенсивность сигнала ЭПР на этом переходе. Для интенсивности сигнала ЭПР от дырок, локализованных в i -й яме, можно записать [10, 11, 20]

$$V_i \sim (n_- - n_+)_i \simeq N_i \operatorname{th}(g_i \beta H / 2kT_s^{(i)}), \quad (1)$$

где $(n_{\pm})_i$ — населенности зеемановских уровней; N_i — число центров, соответствующих i -й яме; $T_s^{(i)}$ — спиновая температура (эту величину, как

известно [20], можно ввести, если процессы установления равновесия в спиновой системе происходят намного быстрее, чем процессы спин-решеточной релаксации).

В переменном электрическом поле $E(t)$, если частота этого поля ν_E меньше или порядка ω_1 , будут иметь место колебания интенсивностей сигналов ЭПР с частотой ν_E за счет изменения N_i в (1). При этом, поскольку $N_1 + N_2 = N$, где N — концентрация центров, сигналы ЭПР V_1 и V_2 будут колебаться в противофазе. Если $\nu_E \omega_1 \ll 1$ и система находится в состоянии равновесия с решеткой, то для N_i можно записать [10, 11, 20]

$$N_i = N \frac{\exp[\pm U(E)/2kT]}{\exp[+U(E)/2kT] + \exp[-U(E)/2kT]}, \quad (2)$$

где знаки \pm относятся к центрам в разных ямах.

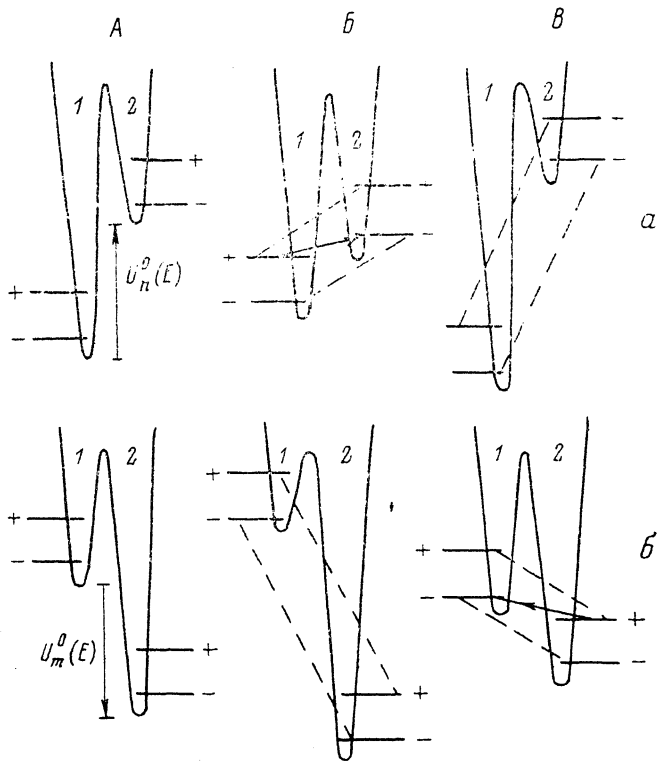


Рис. 1. Двухямные потенциалы, в которых движется дырка.

А — $E(t)=0$, Б — $E(t)=+E_{\max}$, В — $E(t)=-E_{\max}$. Индексы \pm при зеемановских уровнях энергии указывают проекцию спина на магнитное поле. Цифры 1, 2 нумеруют ямы, соответствующие локализации дырки на ионах кислорода 1 и 2. Потенциалы а и б относятся к центрам, лежащим во внутренних полях дефектов E_n^0 и E_m^0 соответственно.

Благодаря зависимости ω_1 от $U(E)$, если частота ν_E не слишком низкая, при малых значениях $U(E)$ (при $U(E) \approx U(H)$) спиновая система не будет успевать приходить в состояние равновесия с решеткой. При этом переходы с вероятностью ω_2 (рис. 1) в каждый из полупериодов электрического поля будут уменьшать число спинов, ориентированных вдоль поля H , и увеличивать число спинов, ориентированных против поля H . Увеличение разности населенностей зеемановских уровней при фиксированной величине зеемановского зазора можно интерпретировать [11, 20] как уменьшение $T_s^{(j)}$. Поэтому в соответствии с (1) благодаря действию ω_2 в оба полупериода электрического поля будет иметь место увеличение интенсивностей сигналов ЭПР V_1 и V_2 . При этом сигналы V_1 и V_2 будут колебаться синфазно, а частота этих колебаний будет равна $2\nu_E$, т. е. удвоенной частоте электрического поля.

В рассмотренной нами модельной системе электрическое поле не влияет на частоты резонансных переходов, поэтому для этой системы традиционные приемы магниторезонансной интроскопии, связанные с неоднородным электрическим полем [6], не позволяют выделять сигналы ЭПР от малого участка образца. Однако такое выделение становится возможным, если электрическое поле использовать в качестве модулирующего поля, т. е. вести усиление сигналов и их синхронное детектирование на частотах, связанных с частотой электрического поля. При этом, последовательно локализуя электрическое поле в различных малых областях исследуемого объекта, можно раздельно регистрировать сигналы ЭПР от различных участков образца и соответственно получать информацию о распределении парамагнитных центров в исследуемом объекте.

В рассмотренной нами модели колебания интенсивностей сигналов ЭПР имеют место как на частоте электрического поля, так и на удвоенной частоте. Соотношение амплитуд этих колебаний зависит от соотношения величин ν_E , w_1 и w_2 . Изучая соотношения интенсивностей сигналов ЭПР, зарегистрированных на частоте ν_E и на частоте $2\nu_E$, можно судить о вероятностях w_1 и w_2 , описывающих релаксационные свойства электрических и магнитных диполей, раздельно по разным участкам образца. Поскольку вероятности w_1 и w_2 связаны с туннелированием [17, 19], то с помощью магнитоэлектрической ЭПР электроинтроскопии можно судить также о туннельных характеристиках центров.

2. Эксперимент и его обсуждение

Эксперименты выполнены на супергетеродинном спектрометре ЭПР 3-сантиметрового диапазона при $T=4.2$ К. Кроме традиционной методики регистрации сигналов ЭПР путем модуляции постоянного магнитного поля, спектрометр благодаря электрополюсовым приставкам [7, 15] позволял регистрировать сигналы ЭПР с помощью модулирующих электрических полей. При этом высоковольтное электрическое поле, подаваемое на образец, формировалось от сигнала модулирующего генератора, на частоте которого $\nu_{\text{рег}}$ велось усиление и синхронное детектирование сигналов. В первом режиме частота регистрации была равна частоте электрического поля $\nu_{\text{рег}} = \nu_E$. Во втором режиме, пропуская сигнал модулирующего генератора через делитель, частоту электрического поля, воздействующего на образец ν'_E , мы могли уменьшить в два раза. При этом без перестройки усилителя и синхронного детектора мы могли регистрировать сигналы ЭПР на удвоенной частоте электрического поля $\nu_{\text{рег}} = 2\nu'_E$.

Исследованные образцы представляли собой пластинки плеохроичного кварца с Al—O⁻-центрами. Толщина пластинки $d \approx 0.2$ мм, ширина $a \approx 5$ мм и длина $b \approx 8$ мм. Путем нагревания образца со стороны b благодаря температурному отжигу Al—O⁻-центров [15] в образце создавалась неравномерная концентрация этих центров. Электрическое поле, как и в работах [9-11], подводилось к образцу с помощью графитовых электродов, нанесенных непосредственно на образец. Ширина электродов ≈ 1.5 мм. Путем перемещения электродов вдоль стороны a мы имели возможность последовательно регистрировать сигналы ЭПР от трех различных участков образца с неодинаковой концентрацией центров.

Характерный вид сигналов ЭПР, полученных по указанным методикам, представлен на рис. 2. Спектры ЭПР Al—O⁻-центров (поскольку спин ядра ^{27}Al равен 5/2) имеют сложную многокомпонентную структуру, связанную со сверхтонким и квадрупольным взаимодействиями [12, 15]. На рис. 2 представлен лишь фрагмент спектра ЭПР Al—O⁻-центров, при этом линии 1 и 2 соответствуют дыркам, локализованным в позициях ионов кислорода 1 и 2 соответственно.

Как видно из рис. 2, при регистрации сигналов ЭПР на частоте ν_E сигналы ЭПР от дырок, локализованных в позициях 1 и 2, регистрируются в противофазе, а при регистрации сигналов на частоте $2\nu'_E$ эти сигналы

имеют одинаковую фазу. В обоих случаях регистрируется не производная, а первообразная линий поглощения.

Эти результаты находятся в полном соответствии с описанным выше механизмом возникновения сигналов ЭПР в электрическом поле. На частоте ν_E сигналы 1 и 2 имеют разные фазы, поскольку в соответствии с (1), (2) перераспределение дырок по позициям кислорода 1 и 2 ведет к увеличению одного и уменьшению другого сигнала ЭПР. На частоте $2\nu_E$ сигналы ЭПР имеют одинаковые фазы, так как переходы дырок между позициями 1 и 2, при которых имеет место изменение проекции спина на магнитном поле, приводят к увеличению обоих сигналов ЭПР в оба полупериода электрического поля. Тот факт, что сигналы ЭПР регистрируются в виде первообразных линий, указывает, что электрическое поле не влияет на частоты резонансных переходов, а влияет лишь на интенсивности сигналов, изменяя намагниченность образца на частоте соответствующих резонансных переходов.

Соотношение интенсивностей сигналов ЭПР на удвоенной частоте электрического поля и на частоте электрического поля в указанных выше трех областях с разной концентрацией центров уменьшалось по мере уменьшения концентрации и оказалось равным 0.2, 0.06, 0.02. Эти соотношения содержат в себе информацию о вероятностях w_1 и w_2 . Однако для количест-

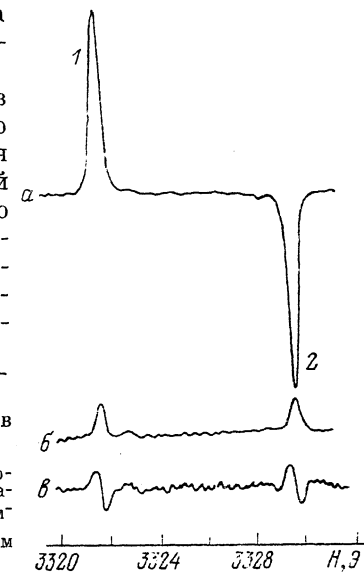


Рис. 2. Фрагмент спектров ЭПР Al—O-центров в кварце.

Спектры (а) и (б) зарегистрированы с помощью модулирующих электрических полей. Для спектра а частота регистрации $\nu_{рег} = \nu_E$, а для спектра б $\nu_{рег} = 2\nu_E$. Спектр в зарегистрирован по обычной методике с модулирующим магнитным полем. $T = 4.2$ К, $\nu_{рег} = 583$ Гц.

венного определения этих вероятностей необходимо более строгое теоретическое описание рассмотренной модели, в частности необходимо учесть процессы спиновой диффузии между центрами, лежащими в различных внутренних электрических полях, обусловленных дефектами структуры.

С помощью ЭПР-электроинтроскопии нами, кроме соотношения сигналов ЭПР на частотах ν_E и $2\nu_E$, определено соотношение величин концентраций парамагнитных центров в указанных трех областях образца. При регистрации сигналов ЭПР на частоте модулирующего электрического поля ν_E установлено, что интенсивности сигналов от этих трех областей соотносятся как 1 : 0.5 : 0.1. После этих экспериментов образец был разрезан на три части, и путем регистрации сигналов ЭПР в этих трех частях прямыми экспериментами с модулирующим магнитным полем было подтверждено найденное ранее соотношение концентраций в разных областях образца. Путем сравнения интенсивностей сигналов ЭПР с интенсивностями сигнала от эталонного образца установлено, что в наиболее концентрированной области $N \approx 10^{18}$ см⁻³.

В заключение отметим, что рассмотренная методика может быть реализована на кристаллах, содержащих парамагнитные центры, с которыми связано движение заряда между различными структурными позициями. К таким центрам можно отнести достаточно широкий класс реориентирующихся электронно-дырочных центров, которые могут быть локализованы в нескольких структурных позициях в кристалле, нецентральные парамагнитные ионы, центры с переносом заряда, а также ян-теллеровские центры.

- [1] Ацаркин В. А., Скроцкий Г. В., Сороко Л. Н., Федин Э. И. // УФН. 1981. Т. 135. № 22. С. 285—299.
- [2] Сороко Л. Н. Интроскопия на основе ядерного магнитного резонанса. М.: Энергоиздат, 1986. 168 с.
- [3] Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 4. С. 445—467.
- [4] Ищенко С. С. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 3. С. 1030—1036.
- [5] Ищенко С. С., Брик А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3481—3483.
- [6] Брик А. Б. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 1. С. 30—33.
- [7] Мимз В. Б. Электрополевой эффект в парамагнитном резонансе. Киев: Наукова думка, 1982. 223 с.
- [8] Электрические эффекты в радиоспектроскопии / Под ред. М. Ф. Дейгена. М.: Наука, 1981. 331 с.
- [9] Брик А. Б., Матяш И. В., Ищенко С. С. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 10. С. 1902—1908.
- [10] Брик А. Б. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 500—507.
- [11] Брик А. Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 156—161.
- [12] Nuttal R. H. D., Weil J. A. // Can. J. Phys. 1981. V. 59. N 11. P. 1696—1708.
- [13] Teylor A. L., Farnell G. W. // Can. J. Phys. 1964. V. 42. N 3. P. 595—607.
- [14] De Vos W. J., Volger J. // Physica. 1970. V. 47. N 1. P. 13—37.
- [15] Матяш И. В., Брик А. Б., Заяц А. П., Мазыкин В. В. Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наукова думка, 1987. 167 с.
- [16] Брик А. Б. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1594—1597.
- [17] Вихнин В. С. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1468—1470; 1980. Т. 20. № 5. С. 1360—1376.
- [18] Брик А. Б., Вихнин В. С. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1183—1185.
- [19] Брик А. Б., Матяш И. В. // УФЖ. 1982. Т. 28. № 1. С. 141—142.
- [20] Ацаркин В. А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1980. 195 с.

Институт геохимии и физики минералов
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
16 мая 1991 г.