

© 1992

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЯДЕРНОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА

И. О. Мавлоназаров, В. М. Микушев

Впервые проведено прямое измерение решеточного и примесного вкладов в спин-решеточную релаксацию ^{23}Na в монокристаллах хлористого натрия. Экспериментально показано, что при температуре $T = 77$ К примесный вклад в T_1 становится существенным, а по его величине можно судить о сравнительной степени дефектности исследуемых кристаллов.

Процесс ядерной спин-решеточной релаксации (СРР) в реальных кристаллах осуществляется за счет решеточного механизма, обеспечивающего релаксацию в идеальных образцах, и так называемого примесного механизма, идущего благодаря имеющимся в кристалле парамагнитным центрам [1]. Суммарное время ядерной СРР, характеризующее процесс релаксации в целом, определяется по формуле $T_1^{\Sigma} = \{(T_1^r)^{-1} + (T_1^i)^{-1}\}^{-1}$. Решеточный вклад T_1^r содержит информацию о структуре кристалла, а по величине примесного вклада T_1^i судят о совершенстве и степени чистоты исследуемых образцов. Примесная ядерная спин-решеточная релаксация осуществляется вследствие того, что вблизи имеющихся в реальном твердом теле парамагнитных примесей или других дефектов релаксационные процессы идут на несколько порядков быстрее, чем в основном объеме. Поэтому локальная обратная спиновая температура в околодефектной области α_{loc} , пропорциональная локальной спиновой намагниченности, ближе к равновесному значению, равному обратной температуре решетки α_j , чем средняя по объему величина $\langle \alpha \rangle$: $|\alpha_{\text{loc}} - \alpha_j| < |\langle \alpha \rangle - \alpha_j|$. Несмотря на малую концентрацию примесных центров, локальное изменение спиновой температуры существенно сказывается на скорости изменения $\langle \alpha \rangle$ благодаря спиновой диффузии, которая стремится выравнять ядерную намагниченность во всем объеме образца.

До последнего времени выделение примесного вклада осуществлялось либо в рамках имеющихся модельных представлений по временным, температурным или полевым зависимостям восстановления сигнала ядерной намагниченности [1-3], либо в результате сравнения с образцами, считающимися бездефектными. Оба подхода к разделению решеточного и примесного вкладов в ядерную спин-решеточную релаксацию носят оценочный характер. В работе [4] был впервые предложен способ прямого измерения T_1^i . Обычно при измерении времени T_1^{Σ} по восстановлению сигнала ядерной намагниченности после насыщения примесный вклад эффективен в силу условия $\alpha_{\text{loc}} > \langle \alpha \rangle$ и участия спиновой диффузии. В [4] процесс измерения T_1^{Σ} проводился в условиях дополнительного резонансного электрического воздействия на квадрупольные ядра, что позволило создать эффективный локальный перегрев спин-системы в околопримесной области до значений $\alpha_{\text{loc}} \approx 0$. В этих условиях канал примесной релаксации перекрывался и восстановление средней по объему образца продольной составляющей ядерной намагниченности определялось только решеточным механизмом. Если исследу-

емые ядра находятся в центросимметричном окружении, то внешнее электрическое поле не взаимодействует со спин-системой [5]. В таком случае возбуждение резонансных квадрупольных переходов, приводящее к локальному насыщению спиновой системы около дефектов, можно осуществлять с помощью дополнительного ультразвукового воздействия [6, 7].

В данной работе было проведено прямое экспериментальное разделение решеточного и примесного вкладов в ядерную СРР ^{23}Na в номинально чистых монокристаллах NaCl . Образцы имели вид цилиндров, вырезанных вдоль оси [100] кристалла, длиной 25 мм и площадью сечения $\sim 0.5 \text{ см}^2$. Для создания дополнительного резонансного акустического воздействия в процессе измерения T_1^{Σ} возбуждались продольные ультразвуковые волны в направлении [100] на частоте 11 МГц, что соответствовало индуцированию квадрупольных переходов в ядерной спин-системе ^{23}Na с изменением магнитного квантового числа на $|\Delta m| = 2$. Один из торцов исследуемых кристаллов был скошен для создания режима диффузного акустического поля. Направление внешнего постоянного магнитного поля совпадало с кристаллографической осью [001]. Время ядерной СРР T_1^{Σ} определялось как постоянная времени восстановления сигнала ЯМР ^{23}Na на импульсном спектрометре после серии полностью насыщающих ядерную спиновую систему электромагнитных радиопульсов ларморовской частоты.

Измерения T_1^{Σ} , проведенные в образцах $^{23}\text{NaCl}$ при комнатной температуре, дали значения, не отличающиеся в пределах погрешности во всех изучаемых кристаллах и составляющие $T_1^{\Sigma} = (13.2 \pm 0.3) \text{ с}$.

Вместе с тем ширины линий ЯМР ^{23}Na в настоящих образцах имеют существенный разброс, доходящий до 20 %. Причиной этого является неодинаковое содержание в образцах дефектов кристаллической структуры, уширяющих линии ЯМР, что позволяет ожидать неодинакового вклада T_1^i в суммарное время СРР. По всей видимости, совпадение значений T_1^{Σ} при комнатной температуре для разных кристаллов объясняется малостью вклада примесной СРР на фоне сильной решеточной ядерной квадрупольной релаксации ^{23}Na . Таким образом, $T_1^{\Sigma} = T_1^i$ в пределах погрешности измерения, что соответствует данным [8]. Относительное усиление примесного вклада в T_1^{Σ} следует ожидать с понижением температуры в силу различной температурной зависимости T_1^i и T_1^{Σ} [1]. В пользу этого говорят данные измерений времени СРР, проведенных при температуре 77 К. Так, для монокристалла NaCl с наименьшей шириной линии ЯМР ^{23}Na $T_1^{\Sigma} = (359 \pm 6) \text{ с}$, а для образца с наибольшим уширением линии $T_1^{\Sigma} = (302 \pm 5) \text{ с}$.

С целью разделения решеточного и примесного вкладов в СРР в данной работе было проведено измерение времени восстановления после магнитного насыщения продольной составляющей намагниченности ядер ^{23}Na в присутствии ультразвука двойной ларморовской частоты. При воздействии дополнительного акустического поля в ядерной спиновой системе индуцируются квадрупольные переходы с изменением магнитного квантового числа на $|\Delta m| = 2$, приводящие к выравниванию населенностей уровней. Возникающее насыщение зависит от интенсивности ультразвука в образце и характеризуется фактором акустического насыщения $z = \langle \alpha \rangle_{st} / \alpha_1$, где $\langle \alpha \rangle_{st}$ — установившееся значение $\langle \alpha \rangle$ под воздействием стационарного ультразвукового поля. Из уравнения для изменения спиновой температуры под действием стационарного возбуждения и релаксации нетрудно получить, что ядерная намагниченность в условиях насыщения будет восстанавливаться по экспоненциальному закону с постоянной времени $\tau = z T_1^{\Sigma}$ [7]. Если T_1^{Σ} не изменяется, то экспериментальная зависимость $\tau(t)$, получаемая при изменении интенсивности акустического поля, должна иметь вид прямой.

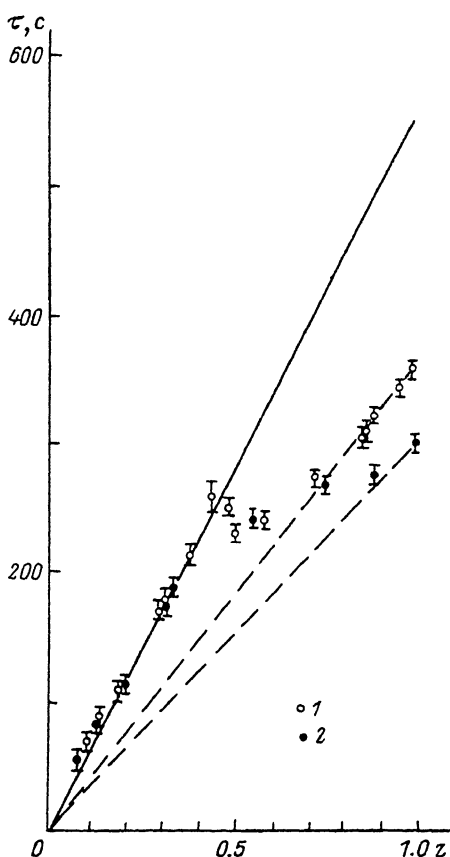
Зависимость постоянной времени восстановления τ продольной составляющей намагниченности ядер ^{23}Na от фактора z в монокристаллах NaCl для образца 1 (1) и образца 2 (2).

Штриховые линии — теоретическая зависимость $\tau(z)$ для СРР со временем T_1^{Σ} , сплошная линия — чисто решеточный вклад.

Как показано в работах [9-11], вероятность индуцированных ультразвуком переходов в ядерной спин-системе, а также отношение вероятностей индуцированных переходов к вероятностям релаксационных переходов около дефектов значительно больше, чем в регулярированной решетке. Это позволяет ожидать более эффективного насыщения спин-системы в околодефектной области, т. е. более быстрого понижения α_{loc} в сравнении с $\langle \alpha \rangle$ при увеличении интенсивности ультразвука в объеме образца. Посредством акустического воздействия можно достигнуть такого локального перегрева спиновой системы ядер, что $\alpha_{\text{loc}} \approx 0$, хотя $\langle \alpha \rangle \neq 0$. В этих условиях в процессе измерения канал примесной релаксации будет перекрыт, а зависимость $\tau(z)$ начиная с некоторого z будет иметь вид $\tau = z T_1^i$.

Результаты измерений для двух образцов NaCl представлены на рисунке. В отсутствие дополнительного акустического воздействия ($z = 1$) для обоих кристаллов $\tau = T_1^{\Sigma}$. Для образца 1 зависимость $\tau(z)$ в пределах изменения z от 1.0 до 0.7 сохраняет линейный характер, при этом величина T_1^{Σ} остается постоянной. Увеличение интенсивности ультразвука вследствие локального перегрева околодефектной области приводит к торможению примесной релаксации. Начиная с $z = 0.45$ при дальнейшем уменьшении z зависимость $\tau(z)$ снова становится линейной, что указывает на выполнение условия $\alpha_{\text{loc}} \approx 0$ и исключение влияния парамагнитных центров на СРР. При этом релаксация обеспечивается только решеточным механизмом и характеризуется временем $T_1^i = (550 \pm 30)$ с. Экспериментальная зависимость $\tau(z)$ для образца 2 имеет аналогичный вид, за исключением того, что торможение примесной СРР и уменьшение ее вклада происходят при значении z , близком к единице. Зная T_1^i и T_1^{Σ} ядер ^{23}Na , получаем для первого образца $T_1^i = (1040 \pm 120)$ с, а для второго $T_1^i = (660 \pm 50)$ с. Согласно модели невзаимодействующих дефектов [1], T_1^i обратно пропорционально концентрации N парамагнитных центров в кристалле $T_1^i \sim N^{-1}$. Предполагая в среднем одинаковую эффективность вклада в примесную СРР каждого отдельного парамагнитного центра, можно провести сравнение степени дефектности исследуемых образцов: $(N_1/N_2) = (T_1^i)_2 / (T_1^i)_1 = 0.63$.

Таким образом, в настоящей работе впервые проведено прямое измерение решеточного вклада в ядерную спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер ^{23}Na в кристаллах NaCl ; экспериментально показано, что разброс в значениях T_1^i



для номинально чистых образцов при $T = 77$ К определяется примесным вкладом в СРР.

Авторы выражают благодарность Е. В. Чарной за постоянную помощь в работе.

Список литературы

- [1] Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М., 1984. 660 с.
- [2] Waugh J. S., Slichter C. P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 8. P. 4337—4339; 1989. V. 40. N 6. P. 4201—4204.
- [3] Хуцишвили Г. Р. // УФН. 1965. Т. 87. № 2. С. 211—254.
- [4] Ефиценко П. Ю., Микушев В. М., Чарная Е. В. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. № 10. С. 583—585.
- [5] Bloembergen N. // Science. 1961. V. 133. № 6. P. 1363—1367.
- [6] Кессель А. Р. Ядерный акустический резонанс. М. 1969. 215 с.
- [7] Ефиценко П. Ю., Мавлоназаров И. О., Микушев В. М., Чарная Е. В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1753—1758.
- [8] Бахрамов А., Столыпко А. Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 844—849.
- [9] Кулешов А. А., Столыпко А. Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А. // ДАН СССР. 1987. Т. 293. С. 1361—1364.
- [10] Кулешов А. А., Микушев В. М., Столыпко А. Л. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3262—3266.
- [11] Антакольский Г. Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3250—3559.

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию
11 марта 1992 г.