

## Разделение примесной и решеточной компонент спин-решеточной релаксации ядер $Al^{27}$ в кристаллах корунда при магнитном насыщении

© А.А. Кулешов, В.М. Микушев, А.М. Уляшев, Е.В. Чарная, А. Шандуль

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете, 198904 Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 5 января 1997 г.)

В условиях дополнительного стационарного резонансного магнитного насыщения импульсного сигнала ЯМР экспериментально разделены примесный и решеточный вклады в спин-решеточную релаксацию ядер  $Al^{27}$  в номинально чистом и слабо легированном хромом кристаллах корунда  $Al_2O_3$ . Определено значение времени релаксации за счет решеточного механизма спин-фононного взаимодействия  $T_i^{lat}$ .

Как хорошо известно, спин-решеточная релаксация квадрупольных ядер в реальных кристаллах осуществляется за счет двух конкурирующих механизмов: собственно решеточного, присущего идеальным кристаллам, и примесного, обусловленного присутствием парамагнитных примесей и точечных дефектов другой природы [1,2]. Суммарный процесс ядерной спин-решеточной релаксации характеризуется временем  $T_1^{\Sigma}$  [1,2]

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

где  $T_1^{lat}$  и  $T_1^{imp}$  — времена релаксации за счет решеточного и примесного механизмов соответственно. До последнего времени разделение решеточного и примесного механизмов спин-решеточной релаксации представляло существенные трудности. В основном измерение  $T_1^{imp}$  производилось путем сравнения с временами релаксации в эталонных образцах, считавшихся настолько совершенными, что в них примесный вклад практически отсутствовал. В отдельных случаях для выделения примесного вклада использовались модельные представления о механизмах примесной релаксации, обладающей специфическими температурными и полевыми зависимостями [2]. Для многих кристаллов, для которых примесный механизм ядерной спин-решеточной релаксации играет существенную роль, такие подходы давали только оценочные значения решеточного и примесного времен релаксации. Это прежде всего относится к щелочно-галогидным кристаллам, а также к кристаллам корунда  $Al_2O_3$ .

В работах [3–5] был предложен новый метод прямого измерения решеточной компоненты времени спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер, основанный на подавлении примесного механизма релаксации в условиях сильного стационарного насыщения спиновой системы ядер дополнительными внешними резонансными полями. Предложенный метод основывается на следующих представлениях [3–6]. Примесная релаксация идет за счет того, что в небольшой околодефектной области кристалла локальная обратная спиновая температура  $\alpha_{loc}$ , пропорциональная локальной намагниченности, ближе к равновесному значению, равному обратной температуре решетки  $\alpha_1$ , чем среднее значение в основном объеме кристалла  $\langle \alpha \rangle$ , что выражается

неравенством

$$|\alpha_{loc} - \alpha_1| < |\langle \alpha \rangle - \alpha_1|. \quad (2)$$

Локальные изменения спиновой температуры распространяются по всему объему кристаллической решетки за счет спиновой диффузии [2]. Соотношение (2) является необходимым условием эффективности примесной релаксации. Таким образом, для подавления примесной релаксации достаточно обратить это неравенство с помощью дополнительного внешнего воздействия. Наиболее распространенные методы измерения скорости спин-решеточной релаксации основываются на наблюдении восстановления сигнала ядерной намагниченности после полного импульсного насыщения всей спин-системы исследуемых ядер, соответствующего  $\langle \alpha \rangle = 0$ . При этом неравенство (2) принимает вид

$$\alpha_{loc} > \langle \alpha \rangle. \quad (3)$$

Как показано в [3–9], приложение дополнительных резонансных стационарных магнитных (так же как акустических и электрических) полей вызывает более сильное насыщение ядерной спин-системы в околодефектной области, чем в основном объеме кристалла, благодаря усилению взаимодействия ядерных спинов с внешними полями вблизи определенного типа дефектов. Вследствие этого при некотором уровне насыщения спин-системы в основном объеме кристалла,  $0 < \langle \alpha \rangle_{st} < \alpha_1$  ( $\langle \alpha \rangle_{st}$  — средняя по объему кристалла обратная спиновая температура в условиях стационарного насыщения), локальная область вблизи дефектов оказывается полностью насыщенной, что соответствует  $\alpha_{loc} = 0$ . Нетрудно видеть, что неравенство (3) нарушается и примесный канал спин-решеточной релаксации перекрывается. Измеряемое в таких условиях время восстановления стационарного значения ядерной намагниченности  $\tau$  будет определяться только решеточным механизмом [3,4].

Уровень стационарного насыщения принято характеризовать фактором насыщения  $Z_{st}$ , который дается выражением [10]

$$Z_{st} = \langle \alpha \rangle_{st} / \alpha_1. \quad (4)$$

Используя обозначение  $Z_{st}$ , можно выразить соотношение между временем ядерной спин-решеточной релаксации  $T_1$  и временем восстановления сигнала ядерной

намагниченности в условии стационарного насыщения  $\tau$  в виде [4]

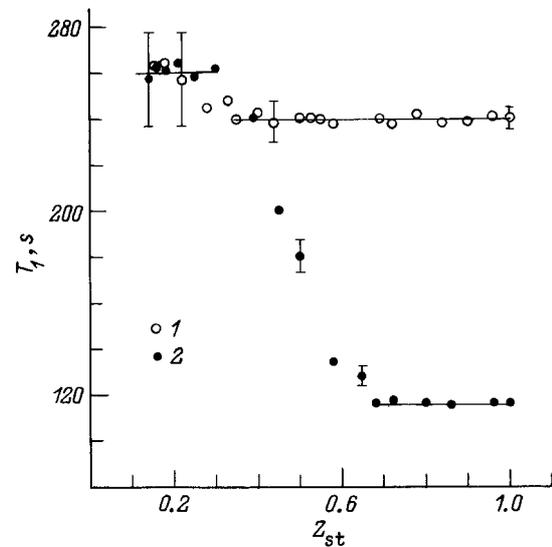
$$\tau = T_1 Z_{st}. \quad (5)$$

Из сказанного выше следует, что при малом насыщении ( $Z_{st} \leq 1$ ) время восстановления определяется суммарным временем релаксации  $T_1^\Sigma$ , тогда как, начиная с некоторого значения  $Z_{st}$ , до полного насыщения, соответствующего  $Z_{st} = 0$ , время восстановления должно зависеть только от решеточного вклада  $T_1^{lat}$ .

Изложенная методика подавления примесной спин-решеточной релаксации была успешно применена для прямого измерения времен решеточной и примесной релаксаций в номинально чистых и легированных кубических кристаллах NaCl, NaI и GaAs [3–6]. Исследования спин-решеточной релаксации при дополнительном магнитном насыщении проводились также в легированных хромом и номинально чистых гексагональных кристаллах корунда  $Al_2O_3$  [9]. В частности, для исследованного в [9] номинально чистого кристалла корунда при температуре жидкого азота были разделены решеточный и примесный вклады в спин-решеточную релаксацию ядер  $Al^{27}$ . При этом, однако, время примесной релаксации оказалось значительно меньшим, чем время решеточной релаксации, что свидетельствовало о присутствии значительного количества неконтролируемых парамагнитных примесей и препятствовало точному определению величины решеточного вклада. Для легированного хромом образца примесную релаксацию удалось перекрыть только частично, что не дало возможности сравнить значения времен решеточной релаксации, найденные для разных образцов. В настоящей работе приводятся результаты разделения примесного и решеточного вкладов в спин-решеточную релаксацию ядер  $Al^{27}$  при магнитном насыщении в двух образцах корунда: номинально чистом, выращенном с применением специальной методики, и слабо легированном хромом. Измерено время собственно решеточной релаксации в обоих образцах. Получено совпадение значений времени решеточной релаксации для исследованных кристаллов, что свидетельствует о полном подавлении примесной релаксации при насыщении.

Измерения производились на автоматизированном импульсном спектрометре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ИСП-1 с встроенным блоком для дополнительного стационарного магнитного насыщения при температуре 77 К. Внешнее квантующее магнитное поле равнялось 0.49 Т. Исследуемые образцы корунда  $Al_2O_3$  представляли собой цилиндры объемом около  $2 \text{ cm}^3$ , ось которых была ориентирована вдоль гексагональной кристаллографической оси. Номинально чистый образец был получен методом ГОИ выращивания в тигле. Легированный хромом образец выращивался методом Вернейля. Концентрация хрома в расплаве составляла  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Спин ядер  $Al^{27}$  равен  $5/2$ , вследствие чего эти ядра обладают электрическим квадрупольным моментом. В



Зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер  $Al^{27}$  от фактора стационарного насыщения  $Z_{st}$  в номинально чистом (1) и в легированном хромом (2) образце корунда. Прямые линии соответствуют временам  $T_1^\Sigma$ , измеренным в отсутствие насыщения, и  $T_1^{lat}$ . Погрешности показаны выборочно.

некубических кристаллах, и в том числе в кристаллах  $Al_2O_3$ , при произвольной ориентации образца в магнитном поле уровни энергии квадрупольных ядер сдвигаются за счет взаимодействия ядерных квадрупольных со статическими градиентами внутрикристаллических электрических полей [11,12]. При этом релаксация разности заселенностей каждой отдельной пары спиновых уровней в общем случае представляет собой наложение нескольких экспоненциальных процессов и не описывается одним временем спин-решеточной релаксации [12], что значительно затрудняет количественную интерпретацию экспериментальных результатов. Вследствие этого мы проводили измерения для ориентации исследуемых образцов под магическим углом [13], при которой спиновые уровни эквидистантны и спин-решеточная релаксация является экспоненциальной. Время спин-решеточной релаксации рассчитывалось исходя из соотношения (5) по измеренному времени восстановления сигнала ядерной намагниченности после импульсного насыщения сигнала ЯМР. Фактор насыщения определялся как отношение амплитуд сигналов свободной прецессии после  $90^\circ$  импульса в присутствии и в отсутствие стационарного магнитного насыщения.

Результаты исследований зависимости времени спин-решеточной релаксации от величины фактора насыщения в обоих образцах представлены на рисунке. Из рисунка следует, что при малых уровнях насыщения, т.е. при факторе  $Z_{st}$ , равном и близком к единице, времена релаксации в чистом и легированном образцах остаются постоянными и равными соответственно 240 и 116 с. Эти значения времен очевидно отвечают величине  $T_1^\Sigma$ . При усилении насыщения (уменьшении  $Z_{st}$ ) происходит постепенное увеличение времен релаксации из-за пода-

Значения времен спин-решеточной релаксации в исследованных образцах корунда

| Образец корунда | $T_1^\Sigma, s$ | $T_1^{lat}, s$ | $T_1^{imp}, s$ |
|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Чистый          | $240 \pm 5$     | $260 \pm 20$   | $3100 \pm 200$ |
| Легированный    | $116 \pm 2$     | $260 \pm 20$   | $210 \pm 20$   |

вления примесного механизма, так что при  $Z_{st} < 0.3$  в легированном образце и при  $Z_{st} < 0.2$  в чистом образце времена спин-решеточной релаксации остаются постоянными и равными 260 s. Тот факт, что значения времени релаксации в условиях сильного насыщения становятся равными для чистого и легированного образцов, позволяет приписать эту величину значению времени релаксации только за счет решеточного механизма, т. е.  $T_1^{lat}$  (в [9] при подавлении примесной релаксации в номинально чистом кристалле  $Al_2O_3$  с временем суммарной релаксации 110 s для времени  $T_1^{lat}$  было получено значение  $270 \pm 30$  s, что полностью согласуется с результатами данной работы). Найденные значения  $T_1^{lat}$  и  $T_1^\Sigma$  дают возможность рассчитать время спин-решеточной релаксации  $T_1^{imp}$  за счет примесного механизма в исследованных образцах. Все полученные времена релаксации сведены в таблице. Как видно из рисунка и таблицы, вклад примесного механизма релаксации в номинально чистом образце мал, что свидетельствует о высокой степени совершенства данного кристалла. Следует отметить, что, насколько нам известно, в литературе не встречается данных о кристаллах корунда с такими длинными временами спин-решеточной релаксации ядер  $Al^{27}$ , как в исследованном нами чистом образце.

Рассчитанное для легированного хромом образца корунда время примесной релаксации  $T_1^{imp} = 210$  s можно сравнить со значением, даваемым теорией примесной релаксации [2,12]. Известно, что для малых концентраций хрома, входящего в кристаллы  $Al_2O_3$  в виде ионов  $Cr^{3+}$ , справедливо приближение невзаимодействующих примесей и малого диффузионного барьера [12,14], в рамках которого время  $T_1^{imp}$  дается выражением

$$T_1^{imp} = 8.5NC^{1/4}D^{3/4}, \quad (6)$$

где  $N$  — концентрация примесей,  $C$  — обратное время релаксации за счет прямого взаимодействия ядер алюминия с примесным ионом хрома на единичном расстоянии от последнего,  $D$  — коэффициент спиновой диффузии. Используя оценки  $C = 1.5 \cdot 10^{-42} \text{ cm}^6 \cdot \text{c}^{-1}$  и  $D = 4.2 \cdot 10^{-13}$  [12] или  $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$  [14], а также известную концентрацию хрома, нетрудно получить теоретическую оценку  $T_1^{imp} = 130\text{--}225$  s, что прекрасно согласуется с экспериментальным значением. Провести аналогичные численные оценки для номинально чистого образца не представляется возможным, так как не известна природа примесных центров. Следует отметить, что найденное в настоящей работе время  $T_1^{imp}$  для легированного образца согласуется со значением,

полученным линейной по концентрации примесей хрома аппроксимацией экспериментальных значений времен примесной релаксации для кристаллов рубина с большими концентрациями хрома из [14].

Настоящая работа финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-19523) и Госкомвузом РФ (грант № 95-0-7.1-160).

## Список литературы

- [1] А. Абрагам, М. Гольдман. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. Мир, М. (1984).
- [2] Г.Р. Хуцишвили. УФН **87**, 2, 211 (1965).
- [3] И. Мавлоназаров, В.М. Микушев, Е.В. Чарная. Письма в ЖЭТФ **56**, 1, 15 (1992).
- [4] П.Ю. Ефищенко, В.М. Микушев, Е.В. Чарная. Письма в ЖЭТФ **54**, 10, 583 (1991).
- [5] П.Ю. Ефищенко, И. Мавлоназаров, В.М. Микушев, Е.В. Чарная. ФТТ **34**, 6, 1753 (1992).
- [6] E.V. Charnaya, I. Mavlonazarov, V.M. Mikushev. J. Magn. Res. **A 112**, 96 (1995).
- [7] А.А. Кулешов, А.Л. Столыпко, Е.В. Чарная, В.А. Шутилов. ДАН СССР **293**, 6, 1361 (1987).
- [8] Г.Л. Антокольский, Е.В. Чарная, В.А. Шутилов. ФТТ **15**, 11, 3250 (1973).
- [9] E.V. Charnaya, V.M. Mikushev, E.S. Shabanova. J. Phys. Cond. Matter **6**, 7581 (1994).
- [10] М. Гольдман. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. Мир, М. (1972).
- [11] В.М. Микушев, Е.В. Чарная. Ядерный магнитный резонанс в твердом теле. Изд-во СПбГУ, СПб (1995).
- [12] W.W. Simmons, W.J. O'Sullivan, W.A. Robinson. Phys. Rev. **127**, 4, 1168 (1962).
- [13] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Мир, М. (1963).
- [14] Ю.Л. Попов, Р.А. Даутов. ФТТ **16**, 1, 61 (1974).