

УДК 534.29

©1995

## ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ДЕФЕКТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СПИН-РЕШЕТОЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ

*А. Л. Столышко*

Сыктывкарский государственный университет

Поступило в Редакцию 9 февраля 1994 г.

В окончательной редакции 12 июля 1994 г.

Получено экспериментальное подтверждение участия трансляционной диффузии примесей в процессе акустического насыщения ЯМР для щелочно-галогенидных кристаллов (NaCl, CsI). Вклад примесного механизма спин-решеточной связи, обусловленный трансляционной подвижностью дефектов, преобладает при комнатных температурах и не играет роли при температурах меньших 200 К или при малой мощности ультразвука.

Присутствие в реальных кристаллах парамагнитных примесей даже предельно малых относительных концентраций (порядка  $10^{-5} - 10^{-6}$ ) вызывает значительное усиление ядерного спин-решеточного взаимодействия [1,2]. Для кристаллов, содержащих ядра со спином  $I > 1/2$ , такое усиление связано с увеличением вероятности квадрупольных переходов, индуцированных колебаниями решетки, в оклодефектной области, откуда возмущение распространяется на весь кристалл посредством спиновой диффузии (примесный механизм ядерной квадрупольной спин-решеточной связи) [2,3]. Примесный механизм проявляется как в измерениях времени спин-решеточной релаксации в кристаллах [4,5], так и в экспериментах по акустическому насыщению ЯМР [2,6].

Примеси в данной модели спин-решеточного взаимодействия считаются неподвижными [2-6], поэтому подобный механизм вследствие малого радиуса сферы влияния примеси не может быть эффективным без участия спиновой диффузии [7]. Коэффициенты спиновой диффузии для большинства кристаллов имеют величину  $10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  и при комнатных температурах на 1-2 порядка превышают коэффициенты трансляционной диффузии примесей (или других дефектов, образующих градиентные центры, например  $V_K$ -центров [8]). Следовательно, приближение неподвижных примесей при не слишком высоких температурах (комнатные и ниже) вполне приемлемо. Однако, как показано в [9,10] и ряде других, присутствие в кристалле ультразвука мощностью  $5 \div 10 \text{ Вт/см}^2$  вызывает значительное ускорение диффузии дефектов. Поскольку при исследовании спин-решеточных взаимодействий методом акустического насыщения ЯМР при комнатных температурах обычно применяются акустические мощности порядка  $1 \div 10 \text{ Вт/см}^2$ , то роль трансляционной диффузии примесей (градиентных центров) в усилении спин-решеточной связи в данном случае может быть не менее существенной, чем спиновой диффузии.

Температурная зависимость коэффициента спиновой диффузии  $D_z$  при не слишком низких температурах ( $T > 77\text{ K}$ ) определяется температурной зависимостью ширины линии ЯМР [11]

$$D_z = 0.1a^2\Delta\nu, \quad (1)$$

где  $a$  — минимальное расстояние между соседними спинами. Ширина линии  $\Delta\nu$  в отсутствие движения собственных атомов решетки слабо зависит от температуры, что предполагает слабую температурную зависимость эффективности примесного механизма при наличии только спиновой диффузии. Движение же примесей при воздействии ультразвука должно приводить к сильной экспоненциальной температурной зависимости эффективности спин-решеточной связи.

Экспериментальная проверка данного предположения проводилась на кристаллах NaCl и CsI (ядра  $^{23}\text{Na}$  и  $^{127}\text{I}$ ) на импульсном спектрометре ЯМР по стандартной методике акустического насыщения ЯМР [12]. Наблюдалось изменение амплитуды сигнала ядерной индукции при воздействии ультразвука мощностью  $4\text{ W/cm}^2$ , возбуждаемого в образце, помещенном в термостат, продольным пьезопреобразователем из ниобата лития на двойной ларморовской частоте ( $7\text{ MHz}$ ). Торец образца, противоположный излучателю, скашивался для создания режима диффузного поля ультразвука. При фиксированных значениях температур измерялись частотные зависимости фактора акустического насыщения  $Z$ , откуда определялись ширина линии акустического ядерного резонанса (АЯР)  $\Delta\nu_A$  и эффективная вероятность квадрупольных переходов, возбуждаемых ультразвуком,  $W_{\text{eff}}$ . Эти величины связаны соотношением

$$W_{\text{eff}} = W\Delta\nu_A,$$

где  $W$  — вероятность переходов в центре линии АЯР, определяемая по формуле [12]

$$Z = A/A_0 = (1 + WT_1)^{-1}, \quad (2)$$

$A$  и  $A_0$  — амплитуды сигнала ЯМР при воздействии и без ультразвука,  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации, измеряемое в тех же температурных точках, что и  $Z$ , в отсутствие ультразвука.

Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 1 и 2, показывают, что с ростом температуры эффективная вероятность  $W_{\text{eff}}$  экспоненциально растет, а начиная с некоторой температуры  $T_K$ , возрастает и ширина линии АЯР. Это не согласуется с существующей моделью акустического насыщения ЯМР посредством примесного механизма спин-решеточной связи. Наблюдаемые зависимости не могут быть также объяснены влиянием склейки образца с пьезопреобразователем, так как ширина линии АЯР не зависит от возможных температурных изменений акустических свойств склейки (кроме того, постоянство амплитуды ультразвука в образце контролировалось электродинамическим методом [12]).

Если вклад в эффективную вероятность спин-решеточной связи, зависящий от температуры,  $W_{\text{eff}}^T$ , обусловлен трансляционной диффузией примесей, то  $W_{\text{eff}}^T$  должна быть пропорциональна частоте термоактивированных перескоков примесей  $f$ , поскольку  $f$  определяет количество «охваченных» ядер, т. е.

$$W_{\text{eff}}^T = Cf = Cf_0 \exp(-E_a/kT) = W_0 \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

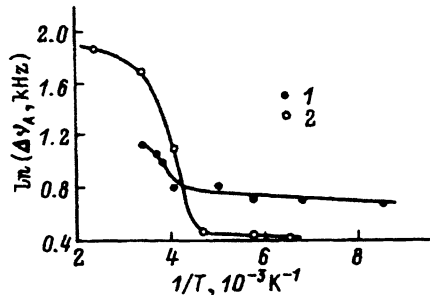
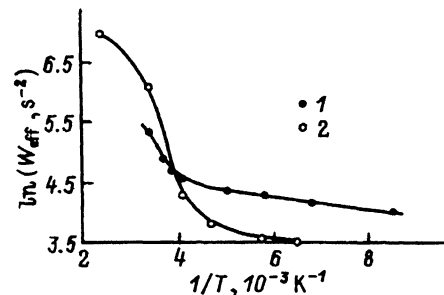


Рис. 1. Зависимости логарифмов эффективных вероятностей квадрупольных переходов  $W_{\text{eff}}$  от обратной температуры для кристаллов  $^{23}\text{NaCl}$  (1) и  $\text{Cs}^{127}\text{I}$  (2).

Рис. 2. Зависимости логарифмов ширины линии АЯР  $\Delta\nu_A$  от обратной температуры для кристаллов  $^{23}\text{NaCl}$  (1) и  $\text{Cs}^{127}\text{I}$  (2).

где  $C$ ,  $f_0$ ,  $W_0$  — константы,  $E_a$  — энергия активации диффузии примеси. С ростом температуры количество «охваченных» ядер увеличивается, а так как линия АЯР ядер, находящихся в сфере влияния примеси, значительно уширена, то это приводит к росту наблюдаемой ширины линии АЯР.

Суммарная эффективность вероятность переходов  $W_{\text{eff}}$  определяется вкладами — не зависящим от температуры  $W_{\text{eff}}^p$  (решеточный и примесный с участием спиновой диффузии) и температурнозависимым  $W_{\text{eff}}^T$  (примесный с трансляционной диффузией)

$$W_{\text{eff}} = W_{\text{eff}}^p + W_{\text{eff}}^T = W_{\text{eff}}^p + W_0 \exp(-E_a/kT). \quad (4)$$

Отсюда, учитывая, что при низких температурах  $W_{\text{eff}} = W_{\text{eff}}^p$ , из рис. 1 для обоих кристаллов имеем  $E_a = 0.2 \text{ eV}$  (в  $^{13}$  для кристалла  $\text{NaCl} : \text{Ca}$  при приложении сильных электрических переменных полей получено  $E_a = 0.20 \text{ eV}$ ).

С ростом температуры частота перескоков примесей достигает величины  $f_c$ , соответствующей температуре  $T_c$ , при которой практически все ядра кристалла «охватываются» примесями за время порядка  $T_1$ . Это должно привести к прекращению экспоненциального роста ширины линии АЯР, что наблюдается экспериментально (рис. 2). Зная относительную концентрацию парамагнитных примесей  $n$  в кристалле, можно оценить порядок величины  $f_c$

$$f_c = (nT_1 K)^{-1}, \quad (5)$$

где  $K$  — число ядер в сфере влияния неподвижной примеси;  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации при температуре  $T_c$ ;  $n = 10^{-4}$  для обоих кристаллов. Учитывая только ближайшее окружение для примесей в кристалле  $\text{NaCl}$ , имеем  $K(\text{NaCl}) = 4$ . В кристалле  $\text{CsI}$  сфера влияния примеси вследствие большей величины квадрупольного момента  $Q$  ядер  $^{127}\text{I}$  возрастает, и в предположении точечных градиентных центров выполняется соотношение  $K(\text{CsI})/K(\text{NaCl}) = Q(\text{I})/Q(\text{Na})$ . Из рис. 2 следует, что  $T_c(\text{NaCl}) = 300 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{CsI}) = 420 \text{ K}$  (точки перегиба в высокотемпературной области кривых), откуда нетрудно оценить порядок величины коэффициентов диффузии примесей. Используя (3), (5) и соотношение  $f_c = f_0 \exp(-E_a/kT_c)$ , находим частоты

термоактивированных перескоков примесей при комнатной температуре, которые для NaCl и CsI равны соответственно  $2 \cdot 10^2$  и  $10^6$  Hz. При этом частоты флуктуаций внутрискристаллических полей, наведенных примесями, на исследуемых ядрах имеют приблизительно в  $n$  раз меньшую величину, соответственно  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $10^2$  Hz, т. е. на порядок меньше обратного времени спин-спиновой релаксации, что исключает эффект сужения линии ЯМР за счет усреднения внутрискристаллических локальных полей на исследуемых ядрах. По формуле Эйнштейна-Смолуховского  $D = a^2 f / 6$  получаем для NaCl  $D = 5 \cdot 10^{-14}$ , для CsI —  $D = 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. Коэффициенты спиновой диффузии для обоих кристаллов  $D_z = 2 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. Значение  $D$ , полученное для NaCl, сопоставимо по порядку величины с коэффициентами диффузии дефектов в работах [10,14], где для стимуляции диффузии дефектов в кристалле NaCl использовались акустические мощности в интервале  $2 \div 10$  W/cm<sup>2</sup>.

Таким образом, как следует из сравнения эффективных вероятностей  $W_{\text{эф}}$  при низких и комнатной температурах (рис. 1), при комнатной температуре вклад примесного механизма, обусловленного трансляционной диффузией примесей (градиентных центров), является определяющим. При температурах ниже 200 К в исследуемых случаях движением примесей можно пренебречь, так же как и при использовании малых акустических мощностей, например в методах прямого ядерного акустического резонанса.

Выражаю благодарность Е.В. Чарной за полезные обсуждения и В.М. Юркину за помощь в работе.

#### Список литературы

- [1] Абрагам А., Гольдман М. // Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984. Т. 2. 360 с.
- [2] Шутилов В.А., Чарная Е.В., Комашня В.Л. // Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. № 6. С. 59–80.
- [3] Антокольский Г.Л., Чарная Е.В., Шутилов В.А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3250–3261.
- [4] Комашня В.Л., Шутилов В.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 4. С. 1090–1096.
- [5] Мавлозаров И., Микушев В.М., Чарная Е.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 1. С. 15–17.
- [6] Бахрамов А., Столыпко А.Л., Чарная Е.В., Шутилов В.А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 844–849.
- [7] Кулешов А.А., Столыпко А.Л., Чарная Е.В., Шутилов В.А. // ДАН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1361–1364.
- [8] Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Пирогов Ф.В., Чернов С.А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 1. С. 168–170.
- [9] Аракелян В.С., Авакян А.А., Капанакян Л.К. // ФТТ. Т. 27. № 8. С. 2536–2537.
- [10] Островский И.В., Коротченков О.А., Лысых В.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2153–2155.
- [11] Худишвили Г.Р. // УФН. 1968. Т. 96. С. 441–463.
- [12] Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Соловаров Н.К., Хабибулин Б.М. // Магнитная квантовая акустика. М.: Наука, 1977. 200 с.
- [13] Зуев Л.Б., Рыбаянец В.А., Шебалин А.А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 2175–2177.
- [14] Arakelyan V.S., Avakyan A.A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 80. N 1. P. K71–K74.