

УДК 538.955  
© 1990

## О СТАЦИОНАРНОМ ОХЛАЖДЕНИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ $\text{Ge}^{3+}$ В КВАРЦЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

*А. Б. Брик, А. Л. Лариков, И. В. Матяш*

Исследованы процессы передачи неравновесной поляризации от  $\text{Al}-\text{O}^-$  к  $\text{Ge}^{3+}$  центрам в кварце при воздействии на кристалл переменного электрического поля  $E$  (частота поля  $\nu_E = 400$  Гц, напряженность  $E = 6 \div 30$  кВ/см). Эксперименты выполнены на кристаллах кварца методом ЭПР при 4.2 К. Определены зависимости интенсивности сигналов ЭПР, а также времени спин-решеточной релаксации  $\text{Ge}^{3+}$  центров от разности резонансных частот  $\text{Ge}^{3+}$  и  $\text{Al}-\text{O}^-$  центров. Показано, что в рассматриваемом объекте поле  $E$  стационарно охлаждает  $\text{Ge}^{3+}$  и  $\text{Al}-\text{O}^-$  центры до спиновых температур ниже температуры решетки.

Эффекты влияния электрических полей  $E$  на поляризацию парамагнитных центров (ПЦ) в магнитном поле являются мощным инструментом изучения динамики спиновых систем. Они вскрывают природу магнито-электрической связи в твердых телах и открывают возможности управления магнитными характеристиками кристаллов с помощью электрических полей. Рассматриваемые эффекты могут проявляться в радиоспектроскопии [1, 2], оптике [3] и в других экспериментах.

В работах [1, 4, 5] описан эффект гигантского увеличения намагниченности парамагнетика полем  $E$ . Эффект наблюдался на  $\text{Al}-\text{O}^-$  центрах в кварце и проявлялся в стационарном увеличении интенсивности сигналов ЭПР переменным полем  $E$ . В настоящей работе описаны эксперименты по увеличению интенсивностей сигналов ЭПР  $\text{Ge}^{3+}$  центров в кварце при воздействии на образец, содержащей также и  $\text{Al}-\text{O}^-$  центры, переменных электрических полей. Установлено, что увеличение интенсивности сигналов ЭПР  $\text{Ge}^{3+}$  центров происходит благодаря связи (посредством кросс-релаксации) этих центров с  $\text{Al}-\text{O}^-$  центрами. Эксперименты показали, что с помощью нерезонансных электрических полей можно управлять спиновой температурой парамагнитных центров в кристаллах и поддерживать их в стационарном неравновесном с решеткой состоянии сколь угодно длительное время.

### 1. Эксперимент

Измерения проведены на супергетеродинном спектрометре ЭПР 3-см диапазона при  $T = 4.2$  К. Методика приложения электрических полей была аналогична описанной в работах [1, 5]. Были исследованы образцы кварца, в которых содержались  $\text{Al}-\text{O}^-$  центры [6], а также центры  $\text{Ge}^{3+}$  [7]. При вращении кристалла в магнитном поле разность резонансных полей для  $\text{Al}-\text{O}^-$  и  $\text{Ge}^{3+}$  центров  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}|$  можно менять в широких пределах ( $H_0^{(1)}$  — резонансное поле для  $\text{Al}-\text{O}^-$  центров,  $H_0^{(2)}$  — для центров  $\text{Ge}^{3+}$ ). Установлено, что поле  $E$  непосредственно на  $\text{Ge}^{3+}$  центры не действует. Однако при наличии в образце одновременно  $\text{Al}-\text{O}^-$  и  $\text{Ge}^{3+}$  центров при сближении их резонансных частот  $H_0^{(1)}$  и  $H_0^{(2)}$  происходит также увеличение интенсивности сигналов ЭПР и  $\text{Ge}^{3+}$  центров (рис. 1). Отношение

$V(E)/V(0)$  для Ge центров при  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}| \rightarrow 0$  совпадает с аналогичным отношением для Al—O<sup>-</sup> центров (рис. 1). Таким образом, при  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}| \rightarrow 0$  отношение  $V(E)/V(0)$  для Al—O<sup>-</sup> и Ge<sup>3+</sup> центров одинаково, а по мере роста  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}|$  величина эффекта на Al—O<sup>-</sup> центрах примерно сохраняется, а на Ge<sup>3+</sup> центрах уменьшается.

Методом непрерывного насыщения сигналов ЭПР нами изучена зависимость времени спин-решеточной релаксации Ge<sup>3+</sup> центров —  $T_1$  (Ge) от  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}|$ . Результаты эксперимента представлены на рис. 2, где  $T_{1 \min}$  — время релаксации Ge<sup>3+</sup> центров при  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}|$  порядка ширины сигналов ЭПР, равных примерно 0.5 Э. Установлено, что  $T_{1 \min} \approx 0.5$  с.

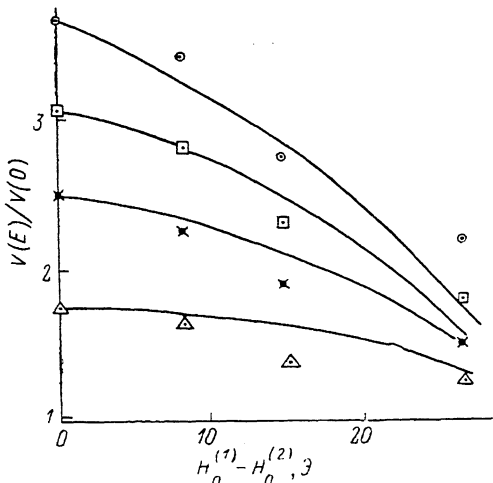


Рис. 1. Зависимости увеличения электрическим полем интенсивности сигналов ЭПР Ge<sup>3+</sup> центров от разности резонансных полей Al—O<sup>-</sup> и Ge<sup>3+</sup> центров.

$V(E)$ ,  $V(0)$  — интенсивности сигнала ЭПР при  $E \neq 0$  и  $E = 0$ .  $E$ , кВ/см: 1 — 26.5, 2 — 20, 3 — 13.5, 4 — 6.5. Частота поля  $E$  для всех кривых равна 400 Гц.

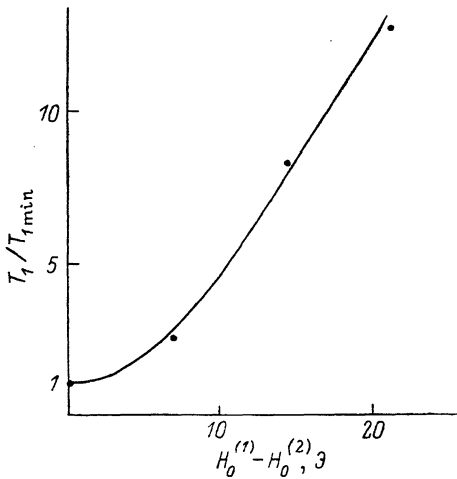


Рис. 2. Зависимость изменения времени СРР Ge<sup>3+</sup> центров от  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}|$ . Сплошная линия — расчет, точки — эксперимент.

Нами изучена также кинетика нарастания и спада сигналов ЭПР Ge<sup>3+</sup> центров при включении и выключении переменного поля  $E$ . Установлено, что скорость изменения сигналов зависит от  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}|$  и примерно равна скорости релаксации Ge<sup>3+</sup> центров —  $[T_1(\text{Ge})]^{-1}$ .

## 2. Обсуждение результатов

Согласно [4, 5], для Al—O<sup>-</sup> центров (с которыми, кроме магнитного, связан электрический дипольный момент  $d$ , имеющий две возможные ориентации в структуре  $d_1$  и  $d_2$ ) при воздействии на них переменного поля  $E$  поляризация магнитных диполей в поле  $H$  устанавливается соответствующей поляризации электрических диполей в поле  $E$ . Для интенсивности сигналов ЭПР при этом можно записать [4, 5]

$$V_1(E) \sim N \text{th}(U_E/2kT), \quad (1)$$

где  $U_E = (d_1 - d_2)E_m$  — штарковская энергия диполей  $d$  при амплитудном значении поля  $E$ ;  $T$  — температура кристалла;  $N$  — концентрация центров. Сущность процессов, приводящих к (1), согласно [4, 5], состоит в том, что переменное поле  $E$ , кроме модуляции штарковской энергии диполей  $d$ , модулирует связь электрических диполей с решеткой и магнитными диполями, что в конечном счете приводит к стационарному увеличению поляризации магнитных диполей.

Поскольку зеemanовский зазор в поле  $H$  фиксирован  $U_H = g\beta H$ , то (1) удобно представить в виде

$$V_1(E) \sim N \operatorname{th}(g\beta H/2kT_s^{(1)}), \quad (2)$$

где спиновая температура  $\text{Al-O}^-$  центров  $T_s^{(1)} = T(g\beta H/U_E)$ . Таким образом, исходя из (2), можно сказать, что поле  $E$  охлаждает систему  $\text{Al-O}^-$  центров в кварце до спиновых температур ниже температуры решетки. Это охлаждение должно передаваться и другим ПЦ, которые связаны с  $\text{Al-O}^-$  центрами сильнее, чем с решеткой. В нашем случае такими центрами являются  $\text{Ge}^{3+}$  центры. Сказанное проиллюстрировано на рис. 3.

Для времени спин-решеточной релаксации  $\text{Ge}^{3+}$  центров, если они посредством кросс-релаксации связаны с  $\text{Al-O}^-$  центрами (рис. 3), можно записать [8] (считаем, что теплоемкости  $\text{Ge}^{3+}$  и  $\text{Al-O}^-$  центров одинаковы)

$$[T_1(\text{Ge})]^{-1} = 2[w_s + w_{cr}w_{ds}/(w_{cr} + w_{ds})], \quad (3)$$

где  $w_s$ ,  $w_{ds}$  — вероятности релаксационных переходов, обуславливающих связь  $\text{Ge}^{3+}$  и  $\text{Al-O}^-$  центров с решеткой. Вероятность кросс-релаксации между этими центрами можно представить в виде [9]

$$w_{cr} = A \exp[-(H_0^{(1)} - H_0^{(2)})^2/(\Delta H)^2], \quad (4)$$

где  $A$  — амплитудное значение вероятности кросс-релаксации,  $\Delta H$  — ширина функции формы вероятности кросс-релаксации.

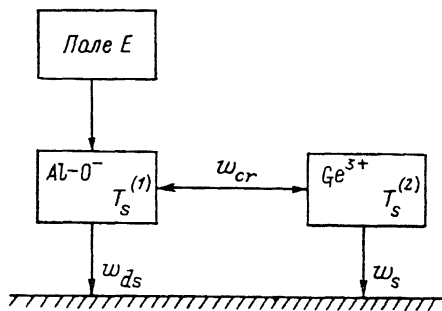


Рис. 3. Схема, поясняющая механизм охлаждения  $\text{Ge}^{3+}$  центров электрическим полем.

Исходя из (3), (4), удается объяснить экспериментальную зависимость (рис. 2). При этом следует положить  $A \approx 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $w_s \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $w_{ds} \approx 5 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta H \approx 15.5 \text{ Э}$ . Принятое здесь значение величины  $w_{ds}$  соответствует времени релаксации  $\text{Al-O}^-$  центров, определенному независимыми методами.

Для спиновой температуры  $\text{Ge}^{3+}$  центров в рассматриваемой ситуации (рис. 3), исходя из [8], можно записать

$$T_s^{(2)} = (T_s^{(1)}w_{cr} + Tw_s)/(w_{cr} + w_s). \quad (5)$$

Интенсивность сигналов ЭПР  $\text{Ge}^{3+}$  центров с учетом их спиновой температуры можно определить выражением

$$V_2(E) \sim N \operatorname{th}(g\beta H/2kT_s^{(2)}). \quad (6)$$

Исходя из (6) удается объяснить экспериментальные зависимости (рис. 1): сплошные линии соответствуют (6) с учетом (4) и (5), спиновую температуру для  $\text{Al-O}^-$  центров пришлось положить  $T_s^{(1)} = 1.1$  (1), 1.4 (2), 1.7 (3) и 2.4 К (4). Эти значения  $T_s^{(1)}$  близки к значениям, которые можно получить, используя выражение (2), из опытов по увеличению интенсивности  $\text{Al-O}^-$  центров полем  $E$  (рис. 1). Расхождение теории и эксперимента связано с тем, что модель (рис. 3) лишь приблизительно соответствует реальной системе, так как последняя имеет несколько групп  $\text{Al-O}^-$  центров, относящихся к различным структурным позициям в кварце [6]; эти группы имеют разное число центров, разные резонансные частоты и т. д.

Таким образом, из экспериментов (рис. 1, 2) видно, что поле  $E$  охлаждает  $\text{Al-O}^-$  и  $\text{Ge}^{3+}$  центры в кварце ниже температуры решетки. При этом охлаждение  $\text{Ge}^{3+}$  центров происходит за счет их связи с  $\text{Al-O}^-$  центрами. Этот же вывод независимо подтверждается описанными выше экспериментами по кинетике, которые показали, что скорость нарастания сигналов

ЭПР  $\text{Ge}^{3+}$  центров после включения поля  $E$  равна скорости их релаксации, согласно (3), (4), зависящей от расстройки  $|H_0^{(1)} - H_0^{(2)}|$ . Следует отметить, что в описанных экспериментах реализована ситуация, когда система ПЦ стационарно поддерживается при температуре ниже температуры решетки с помощью нерезонансного внешнего воздействия.

Авторы благодарны В. К. Безобучку за помощь при проведении измерений.

#### Список литературы

- [1] Бриг А. Б., Матяш И. В., Ищенко С. С. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 10. С. 1902—1908
- [2] Вихнин В. С., Сочава Л. С. // Изв. АН СССР. 1986. Т. 50. № 2. С. 256—259.
- [3] Вихнин В. С., Сочава Л. С., Крылов В. А., Толпаров Ю. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 10. С. 426—429.
- [4] Бриг А. Б., Матяш И. В., Такзей Г. А., Костишин А. М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 962—965.
- [5] Бриг А. Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 156—161.
- [6] Nuttal R. H. D., Weil J. A. // Canad. J. Phys. 1981. V. 59. N 11. P. 1696—1708.
- [7] Комов И. Л., Самойлович М. И. Природный кварц и его физико-химические свойства. М.: Наука, 1987. 129 с.
- [8] Ацаркин В. А. Динамическая поляризация ядер в твердых телах. М.: Наука, 1980. 196 с.
- [9] Bloembergen N., Sapiro S., Pershan P. S., Artman T. O. // Phys. Rev. 1969. V. 114. N 2. P. 445—459.

Институт геохимии и физики минералов  
АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
21 августа 1989 г.