

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ РЕШЕТОЧНОГО И ПРИМЕСНОГО ВКЛАДОВ В ЯДЕРНУЮ СПИН-РЕШЕТОЧНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В УСЛОВИИ МАГНИТНОГО НАСЫЩЕНИЯ

И.Мавлоназаров, И.М.Микушев, Е.В.Чарная

Государственный университет

199164, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 20 мая 1992 г.

На примере ядер Na^{23} в кристалле NaI демонстрируется новый способ непосредственного разделения и измерения решеточного и примесного вкладов в спин-решеточную релаксацию при условии магнитного стационарного насыщения линии ЯМР.

Как хорошо известно, в реальных твердых телах время ядерной спин-решеточной релаксации (СРР) T_1 определяется вкладами двух конкурирующих механизмов: решеточного, обеспечивающего релаксацию в идеальных образцах, и примесного, так что суммарный процесс СРР характеризуется временем $T_1^{\Sigma} = \{(T_1^{\text{лет}})^{-1} + (T_1^{\text{мп}})^{-1}\}^{-1}$. Разделение этих вкладов является важной задачей радиоспектроскопии твердого тела. В настоящей работе демонстрируется новый способ непосредственного разделения и измерения времен $T_1^{\text{лет}}$, $T_1^{\text{мп}}$ и T_1^{Σ} в условии магнитного стационарного насыщения ядерной спин-системы.

Примесная СРР реализуется за счет того, что вблизи имеющихся в образце парамагнитных центров релаксационные процессы происходят значительно быстрее, чем в основном объеме. Вследствие этого локальная обратная спиновая температура в околodefектной области α_{loc} , пропорциональная локальной ядерной намагниченности, ближе к равновесному значению, равному обратной температуре решетки α , чем средняя по объему величина $\bar{\alpha}$:

$$|\alpha_{\text{loc}} - \alpha| < |\bar{\alpha} - \alpha|. \quad (1)$$

Локальное изменение спиновой температуры распространяется на весь объем образца благодаря участию спиновой диффузии, причем соотношение (1) является необходимым условием эффективности примесного канала СРР.

В работе ² был предложен новый метод подавления примесной релаксации квадрупольных ядер, основанный на использовании вариантов двойных ядерных резонансов: электрическом и акустическом насыщении линии ЯМР. Эффект отключения примесного канала релаксации объяснялся тем, что при стационарном электрическом или акустическом возбуждении квадрупольных переходов между уровнями ЯМР на двойной ларморовской частоте вероятность индуцированных переходов около парамагнитных центров существенно превышает вероятность переходов в остальном объеме образца ³⁻⁶, что приводит к локальному перегреву спин-системы вблизи дефектов вплоть до значения $\alpha_{\text{loc}} \simeq 0$ и нарушению неравенства (1). Если при этом измерять время СРР наиболее распространенным способом по временной зависимости восстановления сигнала ядерной намагниченности после импульсного магнитного насыщения (то есть от значения $\bar{\alpha} = 0$), то в течение всего процесса восстановления СРР должна определяться только решеточным механизмом, что и было показано на примере кристаллов GaAs ² и NaI ⁷.

В настоящей работе обнаружено, что эффект перекрывания канала примесной релаксации, обусловленный локальным перегревом околодефектной области, возникает также в случае магнитного насыщения линии ЯМР.

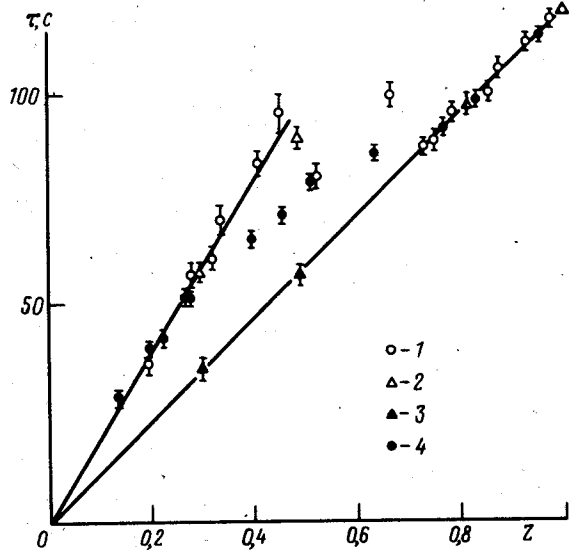


Рис.1

Рис.1. Зависимости $\tau(Z)$ для стационарного магнитного (1-3) и акустического (4) насыщения при восстановлении намагниченности после полного импульсного насыщения (1, 4) и после 180° импульса при условии $\bar{\alpha} > 0$ (2) и при условии $\bar{\alpha} < 0$ (3)

Рис.2. Ход восстановления стационарной намагниченности после 180° импульса для $Z = 1,0$ (1), $Z = 0,81$ (2), $Z = 0,49$ (3) и $Z = 0,30$ (4)

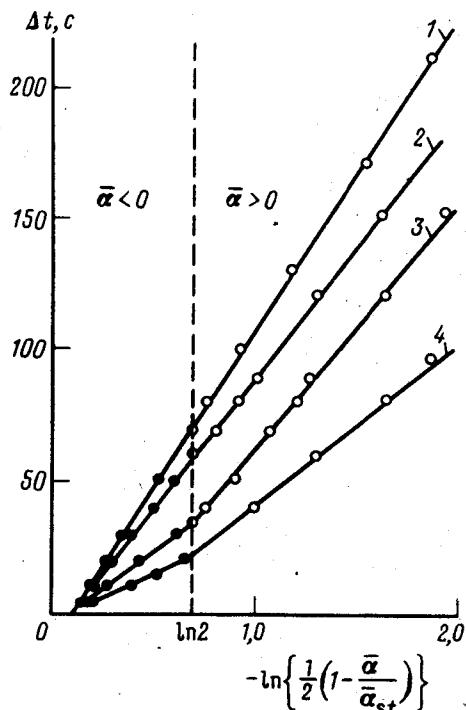


Рис.2

На рис.1 представлены результаты измерения времени восстановления τ сигнала ЯМР после полного импульсного насыщения в зависимости от значения фактора стационарного магнитного насыщения Z линии ЯМР ядер Na^{23} в номинально чистом кристалле NaI , ранее изучавшемся в ⁷. Фактор Z определялся как отношение $\bar{\alpha}_{st}/\alpha_1$, где $\bar{\alpha}_{st}$ — значение $\bar{\alpha}$ при стационарном насыщении. Время τ связано с временем СРР T_1 соотношением $\tau = ZT_1^2$, которое нетрудно вывести из уравнения для изменения спиновой температуры под действием внешнего резонансного возбуждения и релаксации. Измерения производились при температуре 77 К в постоянном магнитном поле с индукцией $B = 0,42$ Тл, направленном вдоль кубической оси кристалла. Стационарное магнитное насыщение достигалось при индуцировании переходов на ларморовской частоте с помощью дополнительной катушки, намотанной на образец.

Из рис.1 следует, что при малых уровнях насыщения, то есть при значениях Z , близких к 1, зависимость $\tau(Z)$ ложится на прямую, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс дает величину суммарного времени СРР T_1^2 , совпадающего, очевидно, с временем СРР, измеренным в отсутствие насыщения: $T_1^2 = 119 \pm 2$ с. Начиная со значения $Z \approx 0,7$ зависимость $\tau(Z)$ отклоняется

от линейной, а затем снова выходит на прямолинейный участок с большим наклоном к оси Z . На рис.1 для сравнения приведены результаты измерения $\tau(Z)$ в случае акустического насыщения линии ЯМР, заимствованные из ⁷. Как видно, общий ход $\tau(Z)$ сохраняется, независимо от природы насыщения. Опираясь на результаты работ ^{2,7}, можно полагать, что наклон участка прямой $\tau(Z)$ при малых Z дает величину решеточного времени СРР $T_1^{let} = 197 \pm 10$ с, откуда можно рассчитать время $T_1^{amp} = 300 \pm 20$ с.

Приведенные на рис.1 данные достаточно убедительно демонстрируют эффект подавления примесной релаксации в условиях магнитного стационарного насыщения, однако этот эффект, а также его интерпретацию можно дополнительно подтвердить, используя способ измерения времени T_1 по восстановлению сигнала ЯМР после 180° импульса, инвертирующего намагниченность. Действительно, на первом этапе восстановления намагниченности, когда средняя обратная спиновая температура $\bar{\alpha}$ отрицательна, сохраняется неравенство $\alpha_{loc} > \bar{\alpha}$ и соотношение (1) выполняется независимо от степени стационарного насыщения, то есть величины фактора Z . Таким образом, восстановление обратной спиновой температуры намагниченности от отрицательного значения до $\bar{\alpha} = 0$ должно определяться суммарным вкладом примесной и решеточной релаксации при любом Z , а восстановление $\bar{\alpha}$ от $\bar{\alpha} = 0$ до $\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{st}$ должно характеризоваться временем $\tau = ZT_1^\Sigma$ для больших Z и временем $\tau = ZT_1^{let}$ для малых Z . Справедливость такого утверждения иллюстрируется рис.2, на котором показан ход восстановления стационарной спиновой намагниченности ядер Na^{23} в том же образце NaI в виде графика зависимости $\ln \left\{ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{st}} \right) \right\}$ (горизонтальная ось) от интервала времени Δt между 180° импульсом и зондирующим 90° импульсом. Такая форма представления результатов удобна тем, что тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс дает величину τ . Из рис.2 следует, что при больших Z ($Z = 1,0$ и $0,81$) на участках $\bar{\alpha} > 0$ и $\bar{\alpha} < 0$ восстановление происходит по экспоненциальному закону с одинаковым временем релаксации τ . Для $Z = 0,49$ и $0,30$ на участке $\bar{\alpha} < 0$ восстановление происходит также по экспоненциальному закону, но с меньшим временем, чем на участке $\bar{\alpha} > 0$. Соответствующие времена τ нанесены на рис.1, откуда видно, что значения τ для $Z = 0,81$ и $1,0$ и значения τ для $Z = 0,49$ и $0,30$ на участке $\bar{\alpha} < 0$ ложатся на зависимость $\tau(Z)$, характеризуемую временем суммарной релаксации T_1^Σ , тогда как значения τ для $Z = 0,49$ и $0,30$ на участке $\bar{\alpha} > 0$ ложатся на прямую, характеризуемую временем решеточной релаксации T_1^{let} .

Таким образом, в настоящей работе экспериментально показан эффект подавления примесной релаксации в условии магнитного стационарного насыщения, что открывает широкие возможности в ЯМР спектроскопии для непосредственного измерения примесного и решеточного вкладов в СРР и контроля качества образцов.

1. А.Абрагам, М.Гольдман, Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок., М.: Мир, 1984.
2. П.Ю.Ефищенко, В.М.Микушев, Е.В.Чарная, Письма в ЖЭТФ **54**, 583 (1991).
3. А.А.Кулешов, А.Л.Столыпко, Е.В.Чарная, В.А.Шутилов, ДАН СССР **293**, 1361 (1987).
4. А.А.Кулешов, В.М.Микушев, А.Л.Столыпко и др., ФТТ **28**, 3262 (1986).
5. Г.Л.Антокольский, Е.В.Чарная, В.А.Шутилов, ФТТ **15**, 3250 (1973).
6. А.Бахрамов, А.Л.Столыпко, Е.В.Чарная, В.А.Шутилов, ФТТ **28**, 844 (1986).
7. П.Ю.Ефищенко, И.Мавлоназаров, В.М.Микушев, Е.В.Чарная, ФТТ **34**, (1992).