

УДК 534

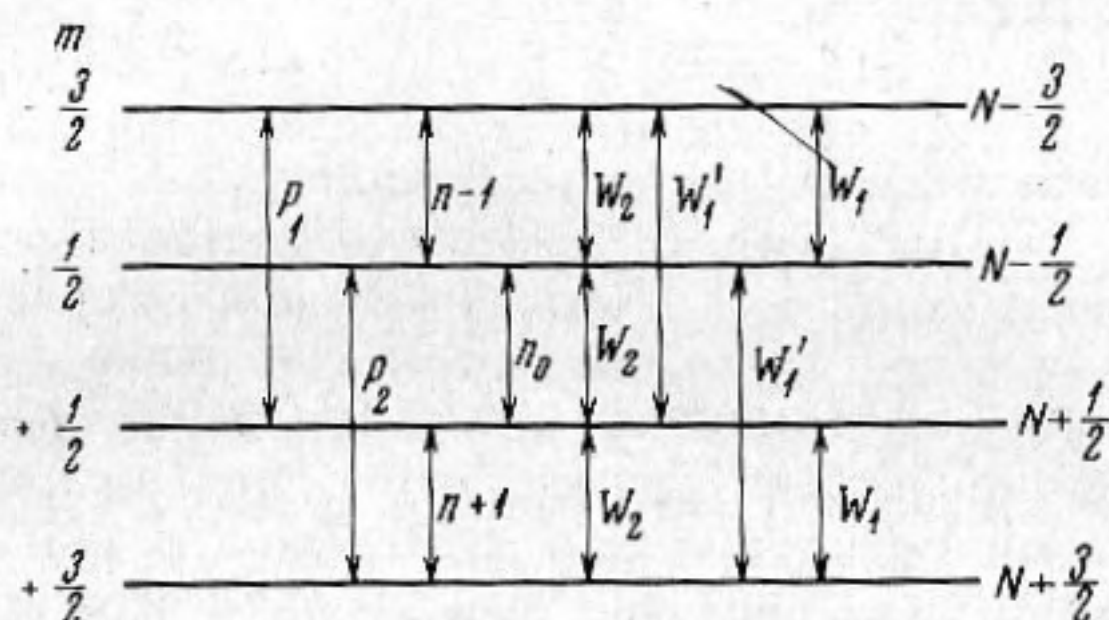
**ИЗУЧЕНИЕ СПИН-ФОНОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
ДЛЯ ЯДЕР Li^7 В НИОБАТЕ ЛИТИЯ МЕТОДОМ
АКУСТИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

**Ю. В. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов,
У. Х. Кэвиллем, Н. А. Шамуков**

Методом поверхностного возбуждения акустических волн исследован акустический магнитный резонанс в сегнетоэлектриках. Измерена ширина линии акустического резонанса и дана ее интерпретация. Определены константы спин-фононного взаимодействия и предложены механизмы, объясняющие их значения.

Ниобат лития ($LiNbO_3$) является сегнетоэлектриком с большим коэффициентом электромеханической связи. Это свойство, а также малые коэффициенты затухания акустических и световых волн позволяют использовать ниобат лития в квантовых приборах нелинейной оптики и акустики.

В данной работе изучается взаимодействие ультразвука с ядерной спин-системой. Нам представляется, что включение ядерных спиновых



Фиг. 1

степеней свободы в управляемую квантовую систему этого кристалла значительно расширяет динамические возможности этого вещества.

Было установлено [1], что спектр ядерного магнитного резонанса ядер Li^7 ($S = 3/2$) в монокристалле $LiNbO_3$ вследствие электрических квадрупольных взаимодействий расщепляется на 3 линии, соответствующие пе-

реходам: $\left\langle -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right\rangle$, $\left\langle -\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \right\rangle$, $\left\langle \frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \right\rangle$.

Максимальное расстояние между линиями составляет 27,5 кГц при $H_0 \parallel C$ и убывает с ростом угла между H_0 и тригональной осью C кристалла. Отсюда $\frac{eqQ}{\hbar} = 55$ кГц. Общая схема переходов для Li^7 представлена

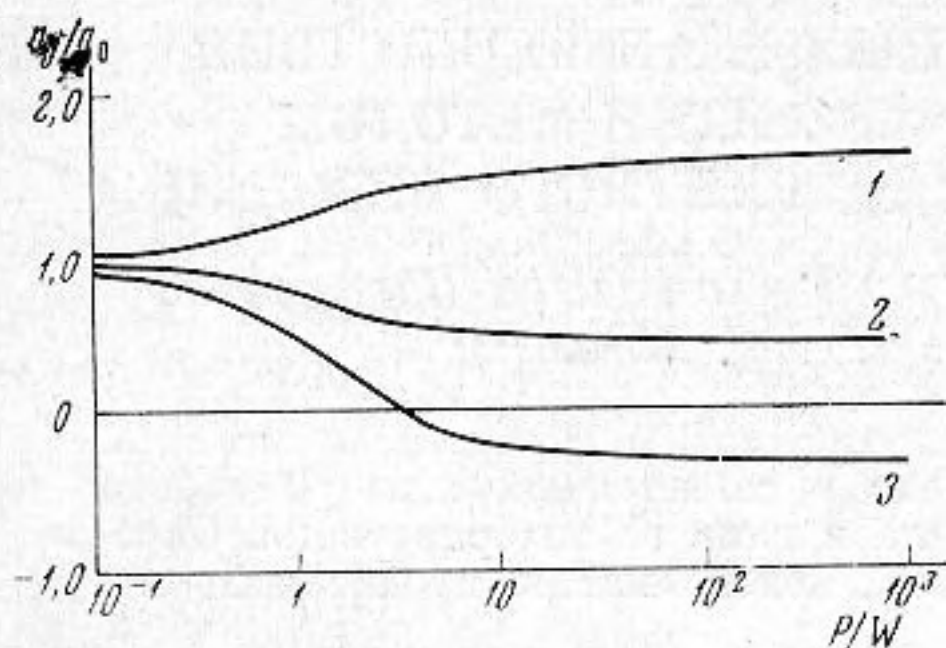
на фиг. 1, где W_1 и W_1' — вероятности электрических квадрупольных релаксационных переходов, W_2 — вероятности магнитных дипольных релаксационных переходов. Ультразвуковое насыщение создавалось для пере-

ходов с $\Delta m = \pm 2$: $\left\langle -\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \right\rangle$, $\left\langle -\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \right\rangle$. Соответственные ве-

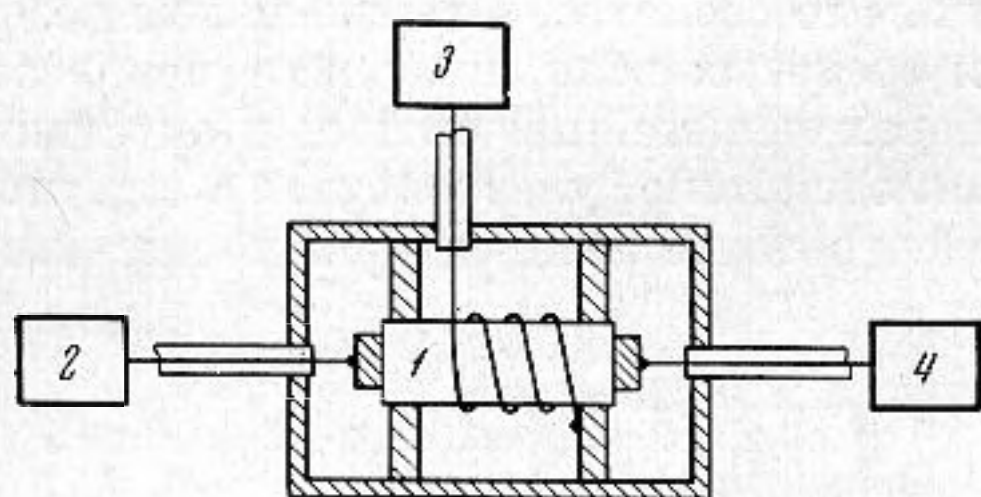
роятности переходов — P_1 и P_2 . N_m обозначают заселенности уровней. Дифференциальные уравнения для разности заселенностей ($n_{m-1/2} = N_m - N_{m-1}$) в случае акустического насыщения были введены в общем виде Сильвером [2] *:

$$\frac{d}{dt}(n_j - n^0) = \sum_k a_{jk}(n_k - n^0) + \sum_k b_{jk} n_k, \quad (1)$$

где справа первый член характеризует релаксационные процессы, а второй — акустическое насыщение; n^0 — равновесная разность заселенностей



Фиг. 2



Фиг. 3

ность заселенностей n_{-1}/n_0 при $P_2 \neq 0, P_1 = 0$ и n_{+1}/n_0 ($P_1 \neq 0, P_2 = 0$), кривая 2 — для $\frac{n_{-1}}{n^0}$ ($P_1 \neq 0, P_2 = 0$) и n_{+1}/n^0 ($P_2 \neq 0, P_1 = 0$),

кривая 3 — для n_0/n_0 . Как показано в работе [2], изменение отношения P/W в пределах от 0,1 до 10 качественно не меняет структуры заселенностей на фиг. 2. Исследование акустического насыщения проводилось на полидоменном цилиндрическом образце монокристалла ниобата лития, диаметром 4 и длиной 27 мм при комнатной температуре. Класс симметрии кристалла $LiNbO_3 - C_{3v}$. Кристалл был вырезан таким образом, что тригональная ось $c \parallel z$ была перпендикулярна оси цилиндра, ось y — перпендикулярна плоскости симметрии кристалла.

Для возбуждения акустических колебаний на частоте 20 Мгц один торец образца помещался в пучность электрического поля с вектором напряженности E вдоль оси цилиндра $\parallel x$. Второй конец образца с аналогичной конструкцией электродов использовался для контроля возбуждения звуковых волн (см. фиг. 3, где 1 — образец, 2 — генератор высокой частоты, 3 — спектрометр ядерного магнитного резонанса, 4 — измерительный приемник).

Согласно матрице составляющих пьезоэлектрического модуля для класса C_{3v} [4], при выбранной нами конфигурации электрического поля и образца в последнем возникают следующие переменные деформации:

* Частные решения даны в работах [3].

в отсутствие внешних возмущающих полей. На этом основании можно написать систему из трех линейных дифференциальных уравнений для $S = 3/2$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(n_{\pm 1} - n^0) = & W_1'(n_{\mp 1} - n^0) + \\ & + W_2(n_0 - n^0) - (2W_1 + W_1' + \\ & + W_2)(n_{\pm 1} - n^0) \pm P_1 n_{-1} \pm \\ & \pm (P_1 - P_2)n_0 \mp P_2 n_1; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(n_0 - n^0) = & (W_1 - W_1' + \\ & + W_2)(n_{-1} + n_{+1} - 2n^0) - \\ & - (2W_1' + W_2)(n_0 - n^0) - P_1 n_1 - \\ & - (P_1 + P_2)n_0 - P_2 n_1. \end{aligned}$$

Стационарные решения для разностей заселенностей при $n_j \rightarrow n^0$ можно характеризовать графиком фиг. 2. Кривая 1 определяет раз-

ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} . Ввиду того, что противоположные торцы были оптически плоскими и параллельными, а боковые поверхности имели неровности порядка длины волны, то основной интенсивностью в непрерывном режиме колебаний обладали волны, распространяющиеся вдоль оси x , т. е. продольные волны (c_l), соответствующие деформации ϵ_{xx} , и поперечные волны (c_t), соответствующие ϵ_{xz} . Такой способ генерации звука мы назовем поверхностным возбуждением. Ввиду сложности распространения звуковых волн в ниобате лития, были проведены специальные измерения их скоростей поверхностным возбуждением и при возбуждении звука кварцевым преобразователем, присоединенным к концу образца через тонкий слой смазки толщиной в 1 мк. Значения скоростей были определены в обоих случаях в импульсном режиме по расстоянию между отраженными эхо-импульсами. Обоиими методами возбуждения для полидоменных образцов были получены следующие значения скоростей при комнатной температуре.

а) Тригональная ось \parallel распространению звуковой волны:

$$c_l = 7,5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}, \quad c_t = 3,75 \cdot 10^5 \text{ см/сек}.$$

б) Тригональная ось \perp распространению звуковой волны:

$$c_l = 5,4 \cdot 10^5 \text{ см/сек}, \quad c_t = 2,7 \cdot 10^5 \text{ см/сек}.$$

При линейной модуляции частоты в непрерывном возбуждении плоскопараллельного образца обнаруживается ряд механических резонансов, соответствующих установлению стоячих волн. Из вида частотной характеристики, полученной поверхностным возбуждением для монокристаллического полидоменного ниобата лития, следует, что в образце существуют механические резонансы, отличающиеся по частоте и добротности. В среднем они следуют через $2 \cdot 10^4$ гц. Так как

$$c_\alpha = 2L\Delta\nu_m, \quad (3)$$

где $\alpha = l, t$, L — длина образца, $\Delta\nu_m$ — расстояние между механическими резонансами, то при определенных выше значениях c_α значение L не соответствует длине образца по формуле (3). По-видимому, отражения происходят от граней электрических доменов. Это приводит к тому, что расстояние в образце, на котором устанавливаются стоячие волны, может изменяться на величину домена. Обычно, если изменять частоту возбуждения, то следующий механический резонанс наступает при кратности новой длины волны длине образца. В нашем же случае новая длина волны может соответствовать резонансным условиям, определяемым множеством эффективных длин, отвечающих расстояниям между гранями доменов (ΔL). При этом среднее наименьшее ΔL может быть оценено по формуле

$$\Delta L = \frac{L\Delta\nu_m}{\nu_m} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}. \quad (4)$$

Действительно, согласно работе [5], в образцах, выращенных при вытягивании перпендикулярно оси $C \parallel Z$, домены расположены в виде плоскостей, параллельных оси Z , причем расстояние между плоскостями определенное в [5], согласуется с расстоянием ΔL , рассчитанным выше.

Экспериментально было установлено отсутствие влияния возбуждающего электрического поля на контур генератора ядерного магнитного резонанса и ту часть образца, которая находилась внутри контура. Однако вследствие большого коэффициента электромеханической связи при распространении в образце акустических волн, вокруг него создавалось вторичное электрическое поле, сравнимое по напряженности с электромагнитным полем от контура измерительного генератора ядерного магнитного резонанса. При этом вследствие наводки несколько изменялась чувствительность измерительного генератора. Контроль за ней осуществляется

при помощи измерителя чувствительности, обычно используемого в спектрометрах ядерного магнитного резонанса.

Основываясь на приведенных выше данных о распространении звуковых волн и симметрии кристалла, можно записать следующий феноменологический гамильтониан спин-фононных взаимодействий ядерных спинов Li^7 с акустическими колебаниями [6]:

$$H_j = \cos \omega t \{ \epsilon_{xx} [G_{11} S_x^2 + G_{21} S_y^2 - (G_{11} + G_{21}) S_z^2 + G_{41} \times (S_y S_z + S_z S_y)] + \epsilon_{xz} [G_{24} (S_x S_z + S_z S_x) + G_{14} (S_x S_y + S_y S_x)] \}. \quad (5)$$

Если постоянное магнитное поле H_0 направлено вдоль оси z и звук вызывает переходы через $\Delta m = 2$, то гамильтониан упрощается:

$$H_j' = \cos \omega t \{ \epsilon_{xx} [G_{11} S_x^2 + G_{21} S_y^2] + \epsilon_{xz} [G_{14} (S_x S_y + S_y S_x)] \}. \quad (6)$$

Отсюда вероятность перехода W_p записывается в следующем виде:

$$W_p = \frac{3Vp}{8\hbar\omega} \left[\frac{\epsilon_{xx}^2}{c_{lx}^2} (G_{11} - G_{21})^2 + \frac{\epsilon_{xz}^2}{c_{lx}^2} G_{14}^2 \right] g(\nu). \quad (7)$$

Здесь c_{lx} и c_{tx} — скорости продольной и поперечной волны вдоль направления x .

Нами была использована методика непрерывного акустического насыщения, ранее описанная в работе [7], состоящая в измерении интенсивности линии ядерного магнитного резонанса при генерировании в образце акустических волн с частотой квадрупольных переходов $\Delta m = 2$. Частотная зависимость акустического насыщения определялась при относительной расстройке частот звука и генератора ядерного магнитного резонанса

$\Delta \nu = \pm \left| \frac{\nu_F}{2} - \nu \right|$ Интенсивность акустических колебаний была опреде-

лена следующим образом: вначале по эквивалентному электрическому импедансу образца R вычислялась акустическая мощность, возбужденная в образце $P_a = U^2/R$, и плотность акустической энергии $E = P_a \tau_a / V$, где τ_a — время релаксации фононов, U — возбуждающее напряжение, V — объем кристалла. По значению E можно непосредственно рассчитать амплитуду деформации в образце. Поскольку пьезомодули $d_{15} = 222 \cdot 10^{-8}$ стат·кулон/дин, а $d_{11} = 62,3 \cdot 10^{-8}$ стат·кулон/дин [8], то в первом приближении можно полагать, что основная акустическая мощность ($\sim 90\%$) переходит в поперечную волну (c_{tx}):

$$\epsilon_{xz} = \frac{2E}{\rho c_x^2}, \quad (8)$$

где c_{tx} — скорость звуковых волн, ρ — плотность. R измерялось методом Q-метра, а τ_a — по коэффициенту затухания звука α_0 импульсным методом: $\tau_a = 2\alpha_0 c_{tx}$. Окончательно, при $\tau_a \sim 10^{-3}$ сек, $\epsilon_{xz}^2 \cdot 10^{-11} U^2 \approx 2 \cdot 10^{-9}$ при $U = 15$ в.

Эксперименты показали, что характер насыщения центральной линии и сателлитов различен и зависит от знака и величины расстройки $\Delta \nu$:

а) При $\Delta \nu = \pm 2$ кГц, когда одновременно участвуют переходы P_1 и P_2 , удалось получить 50% насыщения центральной линии при возбуждающем напряжении $U \sim 15$ в. При дальнейшем увеличении звуковой мощности, по-видимому, возникают нелинейности в свойствах кристалла, связанные с нагревом образца, и нарушается избирательный характер возбуждения. В пределах до 15 в насыщение пропорционально квадрату приложенного возбуждающего напряжения, что соответствует теоретическим представлениям о механизме спин-фононного взаимодействия. На этом основании отношение интенсивностей сигнала ядерного магнитного резонанса A/A_0 при включенном и выключенном акустическом возбужде-

нии для $S = 3/2$ приводится к виду: $A_{A_0} = \left(1 + \frac{8}{5} W_F T_1\right)^{-1}$, где T_1 — время спин-решеточной релаксации. С учетом формулы (8) получим

$$W_p = \frac{3}{8} \frac{V_p}{\hbar \omega} \epsilon_{xz}^2 [0,06 (G_{11} - G_{21})^2 + 0,94 G_{14}^2]. \quad (9)$$

Окончательно, по величине насыщения центрального перехода, мы можем сделать оценку следующей константы спин-фононного взаимодействия:

$$\left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 G_{14}^2 = (9 \pm 2) \cdot 10^{14} (\text{гц}/e\delta \cdot \delta \text{еформ})^2. \quad (10)$$

б) Боковые линии при $\Delta v \leq 2$ кгц насыщаются симметрично; (фиг. 4), где 1 — спектр ядерного магнитного резонанса без насыщения, 2 — при насыщении. С ростом расстройки такая симметрия нарушается.

При $\frac{v_F}{2} < v_m$, когда $P_1 > P_2$, переход $\left\langle -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right\rangle$ насыщается

сильнее, чем $\left\langle \frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \right\rangle$. При сдвиге частот в другую сторону $\left(\frac{v_p}{2} > v_m\right)$

и $P_2 > P_1$ насыщение линий становится обратным, т. е. сильнее насыщается переход $\left\langle +\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2} \right\rangle$. Это качественно удовлетворяет картине

разности заселенностей уровней (фиг. 2).

Ширина линии акустического насыщения между точками перегиба для центрального перехода совпадает с шириной линии ядерного магнитного резонанса и составляет

8,5 кгц. Ширина боковых линий такой же величины, что и для центрального перехода. Как известно, ширина линии ядерного магнитного резонанса Li^7 может быть обусловлена следующими причинами: 1) разбросом констант квадрупольного взаимодействия из-за несовершенства кристалла; 2) магнитными диполь-дипольными



Фиг. 4

взаимодействиями между ядрами Li^7 ; 3) то же между ядрами $\text{Li}^7 - \text{Li}^7$; 4) между ядрами $\text{Li}^7 \leftrightarrow \text{Nb}^{93}$ и 5) то же между ядрами Li^7 и примесными парамагнитными ионами. Следует отметить, что в ширину линии может вносить вклад взаимодействие с решеткой, однако при переходе от 300 до 4,2° К не было отмечено изменений в ширине линии; измерения T_1 эхо-импульсным методом, выполненные Р. А. Даутовым и К. С. Сайкиным при $T = 300^\circ \text{К}$ в чистых ($T_1 = 4 \cdot 10^{-1}$ сек) и с парамагнитными примесями образцах ($T_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ сек) при $H_0 = 4,5$ кгс, также удовлетворяют этому факту.

Из равенства ширины центральной и боковой линий следует, что механизм 1) не вносит заметного вклада в ширину линии. Анализ других механизмов мы проведем, согласно работам [9, 10]. Сопоставление формул работ с экспериментом мы проведем в предположении, что форма линии гауссова и, следовательно, ширина линии на полуинтенсивности $\Delta v_n = [\langle (\Delta v_n)^2 \rangle]^{1/2}$, где $\langle (\Delta v_n)^2 \rangle$ — второй момент резонансной линии с учетом всех перечисленных вкладов. Из работ [9, 10] следует, что взаимодействия $\text{Li}^7 - \text{Li}^7$ дают наибольшую ширину линии для перехода

$\left\langle +\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right\rangle$. Так как экспериментально такая зависимость не на-

блюдается, то следует вывод, что $\Delta\nu_n$ обусловлено взаимодействием Li^7 с магнитными частицами другого типа.

Решеточные суммы, входящие в формулы (8) и (9), были вычислены М. П. Пирожковым на основании данных о кристаллической структуре ниобата лития [5]. Для механизмов 2), 3), 4) мы получим соответственно значения $\Delta\nu_n \simeq 10^3$, 10^2 и 10^4 *гц*, откуда следует, что основной вклад в ширину линии вносят взаимодействия $\text{Li}^7 - \text{Nb}^{93}$. Для механизма 5) мы получили формулу: $\Delta\nu_n = C_0 10^7$ при концентрации $C_0 \ll 1$. Следовательно, влияние парамагнитных примесей на ширину линии будет проявляться при концентрациях $C_0 > 0,05\%$.

Выводы

Измерена константа спин-фононного взаимодействия $(G)\text{Li}^7$ методом акустического магнитного резонанса. Это значение G можно сравнить с измеренной величиной T_1 для Li^7 в LiF [11]. $T_1 = 6 \cdot 10^2$ *сек* при $T = 300^\circ \text{K}$ и укорачивается до 30 *сек* при введении парамагнитной примеси в виде F -центров. Сравнение этих данных с нашими указывает на возрастание константы спин-фононного взаимодействия $G(\text{Li}^7)$ в LiNbO_3 в 10^2 раз по сравнению с $G(\text{Li}^7)$ в LiF . Как известно, ниобат лития является ферроэлектриком вплоть до $T = 1210^\circ$. Увеличение G может быть связано с наличием доменной структуры. Согласно работе [12], под действием звуковой волны происходит перемещение стенок электрических доменов, что вызывает многократное увеличение динамического градиента электрического поля. Это явление аналогично усилению амплитуды переменного магнитного поля в ферромагнетиках, которое приводит к усилению ядерного магнитного резонанса.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Голенищев-Кутузов, У. Х. Копвиллем, Л. И. Рашкович, Н. Ф. Евланова. Ядерный магнитный резонанс в ниобате лития. Физ. тв. тела, 1968, 10, 759—762.
2. A. H. Silver. Ultrasonic excitation of nuclear resonance in potassium iodide. J. Phys. Chem. Sol., 1962, 23, 273—285.
3. V. Noví, M. Punkkinen. Thermally and acoustically induced transition probabilities in the nuclear magnetic resonance of Na^{23} in NaClO_3 . An. Ac. Sc. Finn., 1966, 202, 3—13; С. Б. Григорьев, Л. Г. Меркулов, А. М. Сазонов. Коэффициенты спин-фононного взаимодействия для кристаллов тригональной симметрии. Физ. тв. тела, 1967, 9, 2670.
4. Физическая акустика. М., ИЛ, т. 1, часть А, 1967.
5. K. Nassau, H. I. Levinstein, A. M. Lolocono. Ferroelectric lithium niobate. J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, 983.
6. W. I. Dobrov. Selection rules and Angular dependence in paramagnetic acoustic resonance. Phys. Rev., 1964, 134A, 734—741.
7. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов. Методы изучения акустического парамагнитного поглощения на частотах $10^6 - 2 \cdot 10^8$ *гц*. Приборы и техн. эксперим., 1967, 9, 125—128.
8. T. Yamada, N. Nüzeki, H. Togota. Piezoelectric and elastic properties of lithium niobate single crystals. Japan J. Appl. Phys., 1967, 6, 151—162.
9. У. Х. Копвиллем. Второй момент линии парамагнитного поглощения с учетом тонкой и сверхтонкой структуры. Ж. эксперим. и теор. физ., 1960, 38, 151—156.
10. У. Х. Копвиллем. О применении магнитной и акустической спектроскопии для структурного анализа тугоплавких кристаллов. Изв. АН СССР, сер. физ., 1963, 27, 95—97.
11. R. V. Pound. The study of imperfections of crystal by nuclear magnetic resonance. J. Phys. Chem., 1953, 57, 743—749.
12. У. Х. Копвиллем, В. А. Голенищев-Кутузов, В. Р. Нагибаров. О возможности наблюдения ядерного квадрупольного резонанса в доменных стенках сегнетоэлектриков. Физ. тв. тела, 1964, 6, 1251—1254.

Казанский физико-технический институт
АН СССР

Поступила в редакцию
13 марта 1968