ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XLVII 1968 3

УДК 541.12.01.2.539.21.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. В. Александров, Ю. М. Погосбекян

К вопросу об аддитивности влияния дефектов кристаллической решетки на прямые процессы спин-решеточной релаксации

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 20/IV 1968)

В работах [1,2] было показано, что при наличии в кристаллической решетке дефекта, вызывающего появление низкочастотных колебаний, возрастает по сравнению с регулярной решеткой вероятность релаксационного перехода для спина парамагнитного центра, находящегося вблизи указанного дефекта. При этом предполагалось [1,2], что различные центры решетки аддитивно влияют на величину вероятности релаксационного перехода данного парамагнитного центра; иными словами предполагалось, что

$$W'_{\sigma\sigma'} = \sum_l W^l_{\sigma\sigma'}\ , \tag{1}$$

где $W^l_{\sigma\sigma'}$ — вклад в вероятность рассматриваемого релаксационного перехода между спиновыми состояниями, обусловленный наличием в решетке дефекта с номером l; $W'_{\sigma\sigma'}$ — вклад в полную вероятность релаксационного перехода за счет наличия дефектов решетки:

$$W'_{\sigma\sigma'} = W_{\sigma\sigma'} - W^0_{\sigma\sigma'}\ ;$$

$W_{\sigma\sigma'}$ — полная вероятность перехода в решетке с дефектами.

$W^0_{\sigma\sigma'}$ — вклад регулярной части кристалла в вероятность перехода в решетке. Однако даже в том случае, когда дефекты непосредственно не взаимодействуют друг с другом в результате интерференции решеточных колебаний, рассеянных на дефектах с номерами l, в правой части выражения (1) должны возникать интерференционные члены вида $W^{ll'}_{\sigma\sigma'}$. С другой стороны, очевидно, что при исчезающе-малых концентрациях дефектов c должно быть: $W^{ll'}_{\sigma\sigma'} \to 0$ при $c \to 0$, так что в этом случае выражение (1) справедливо. Задача настоящей работы состоит в том, чтобы выяснить, при каких значениях концентраций дефектов справедливо предположение об их аддитивном влиянии на вероятность релаксационного перехода (при каких концентрациях c справедлива формула (1). Очевидно, что для решения этого вопроса необходимо оценить велинину интерференционного члена $W''_{\sigma\sigma'}$ по сравнению с $W'_{\sigma\sigma'}$ и определить зависимость $W''_{\sigma\sigma'}$ от расстояния между l и l'. Для вычисления величины $W''_{\sigma\sigma'}$ мы сначала воспользовались моделью дефектного кристалла, предложенной Каганом и Иолесевским ([3]), распространив эту модель на случай, когда кристалл содержит два одинаковых дефекта. Именно, для силового тензора решетки мы приняли:

$$B_{ik}(nn') = B^0_{ik}(nn') + B'_{ik}(nn'),$$

где $i, k = x, y, z$, n — номер атома, $B^0_{ik}(nn')$ — представляет регулярную решетку $B'_{ik}(nn') = 0$ при $n, n' = l_1, l_2$

$$B'_{ik}(nl_1) = -\gamma B^0_{ik}(nl_1) \, B'_{ik}(l_1 l_2) = -\gamma B^0_{ik}(l_1 l_2) \, B'_{ik}(nl_2) = -\gamma B^0_{ik}(nl_2)$$

параметр γ — передает степень возмущения силовых постоянных регулярной решетки под влиянием двух дефектов, расположенных в точках l_1 и l_2. Эта модель позволяет выразить собственные частоты ω_p и соответственные вектора $v_{\alpha p}(n)$ возмущенной системы (индекс $\alpha = x, y, z$ указывает направление смещения) через соответствующие величины ω_{0p} и $V^0_{\alpha p}(n)$ для регулярной решетки. При этом расчет ω_p и $v_{\alpha p}(n)$ производится в нашем случае в точности по той схеме, которая была применена ([1,2]) для случая одного дефекта, поэтому здесь соответствующих выкладок приводить не будем. После того, как были вычислены собственные вектора возмущенной динамической матрицы мы подставили получившиеся значения в общее выражение для вероятности прямого спин-решеточного релаксационного перехода:

$$W_{\sigma\sigma'} = \frac{\pi}{\hbar\omega_{\sigma\sigma'}} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_{\sigma\sigma'}}{2kT} \sum_p \gamma(\omega_p - \omega_{\sigma\sigma'}) \left| \sum_n \langle \sigma' | \Omega_\alpha(n) | \sigma \rangle \frac{v_{\alpha p}(n)}{\sqrt{m(n)}} \right|^2, \quad (3)$$

здесь $\omega_{\sigma\sigma'}$ частота перехода, m_n — масса атома n, зависящая от спиновых координат, оператор $\Omega_\alpha(n)$ — представляет спиновую часть спин-решеточного взаимодействия

$$H_{sp} = \Sigma\Omega_\alpha(n) \, X_\alpha(n), \quad (4)$$

$X_\alpha(n)$ — смещение атома n от положения равновесия в направлении α, суммирование по n в (3) и (4) распространяется лишь на небольшое число атомов, являющихся непосредственными соседями рассматриваемого центра. Окончательный результат вычисления указанным выше способом состоит в следующем. Обозначим через k_0 волновой вектор, соответствующий частоте $\omega_p = \omega_{\sigma\sigma'}$ нормальных колебаний регулярной решетки и через R_{12} — расстояние между дефектными атомами l_1 и l_2. Тогда при условии

$$\overline{K}_0 \, \overline{R}_{12} \ll 1 \quad (5)$$

уравнение для определения $v_{\alpha p}(n)$ при наличии двух дефектов сводится к аналогичному уравнению при наличии одного дефекта (мы все время считаем, что $\omega_{\sigma\sigma'} \ll \omega_m$, ω_m — максимальная частота в регулярной решетке). Для $W_{\sigma\sigma'}$ из (3) при этом получаем:

$$W_{\sigma\sigma'} = W^0_{\sigma\sigma'} + W'_{\sigma\sigma'} + W^2_{\sigma\sigma'}, \qquad (6)$$

где $W'_{\sigma\sigma'}$, $W^2_{\sigma\sigma'}$ — вклад в $W_{\sigma\sigma'}$, обязанный наличию дефектов в точках l_1 и l_2 соответственно, $W^0_{\sigma\sigma'}$ — вероятность перехода для идеальной решетки. Формулы $W^l_{\sigma\sigma'}$, в точности совпадают с выражениями, полученными в ([2]), и здесь мы их не приводим. Заметим, что результат (6) не зависит от того, как расположен парамагнитный центр относительно дефектов; в частности, формула (6) справедлива и для случая, когда парамагнитный центр является одним из дефектных атомов l_1 или l_2.

При условии $\overline{K}_0 \cdot \overline{R}_{12} > 1$ результат существенно зависит от того является ли сам парамагнитный центр дефектом, вызывающим искажение колебаний решетки, которое ускоряет процесс спин-решеточной релаксации. Если это так, то влиянием остальных дефектов можно пренебречь до очень больших концентраций дефектов, так как оно быстро убывает с ростом расстояния между парамагнитным центром и дефектом l ($W^l_{\sigma\sigma'} \sim R_{0l}^{-4}$). Если же нас интересует влияние на релаксацию парамагнитного центра двух „посторонних“ дефектов, то получается для $W'_{\sigma\sigma'}$:

$$W'_{\sigma\sigma'} = W_{\sigma\sigma'}(0)\left|\left(\frac{a_0}{R_{01}}\right)^4 + 2\left(\frac{a_0}{R_{01}}\right)\left(\frac{a_0}{R_{02}}\right) + \left(\frac{a_0}{R_{02}}\right)^4\right|, \qquad (7)$$

где a_0 — постоянная решетки, $W_{\sigma\sigma'}(0)$ — вклад в вероятность релаксационного перехода для случая, когда парамагнитный электрон локализован на дефекте (при выводе формулы (7) мы предполагали, что $R_{01}, R_{02} \gg a_0$, R_{0l} — расстояние от парамагнитного центра до дефекта l). Как видно из формулы (7) в этом случае вероятность $W^{ll'}_{\sigma\sigma'}$ при $l \neq l'$ того же порядка величина, что и $W^l_{\sigma\sigma'}$. При равномерном распределении дефектов по кристаллу условие (5) можно записать в виде:

$$C \lesssim (\omega_{\sigma\sigma'}/\omega_{max})^3, \qquad (8)$$

так как среднее расстояние между дефектами есть $\overline{R}_{12} = a_0 c^{-\frac{1}{3}}$, $\omega_{max} \simeq \simeq uR_{max} \simeq \frac{u}{a_0}$, $\omega_{\sigma\sigma'} \simeq uk_0$, u — скорость звука. Поэтому окончательно наши результаты можно сформулировать следующим образом. При низких концентрациях дефектов (концентрация удовлетворяет условию(8)) их влияние на скорость спин-решеточной релаксации аддитивно, так что формула (1) справедлива. При более высоких концентрациях при анализе спин-решеточной релаксации можно ограничиться рассмотрением решетки с одним дефектом лишь в том случае, если сам дефект представляет парамагнитный центр, а влияние остальных дефектов можно вообще не учитывать; в этом случае не зависит от концентрации дефектов. Если же существенно влияние на релаксацию

„посторонних“ дефектов, то при их концентрации $c \gtrsim (\omega_{\sigma\sigma'}/\omega_{max})^3$ формула (1) не применима, влияние же дефектов на релаксацию не аддитивно даже в отсутствие прямого взаимодействия между дефектами. Заметим теперь, что модель Кагана и Иолесевского ([1]) страдает тем недостатком, что она не удовлетворяет принципу инвариантности силовой матрицы при переносе и вращении кристалла как целого. Поэтому полученные на ее основании результаты могут оказаться лишенными физического содержания. В связи с этим обстоятельством необходимо проверить полученные результаты с помощью какой-либо менее общей модели, однако лишенной указанного недостатка. Мы выполнили эту программу для ряда моделей, в которых дефекты решетки представлялись пружинками, соединяющими два соседних атома; три соседних атома последовательно; имея в виду непосредственное взаимодействие между дефектами мы рассмотрели также и случай, когда два атома с номерами l и $-l$, к каждому из которых прикреплены „дефектные“ пружинки (l, l_1) и $(-l, -l_1)$ в свою очередь соединены „дефектной“ пружиной $(-l_1 l)$.

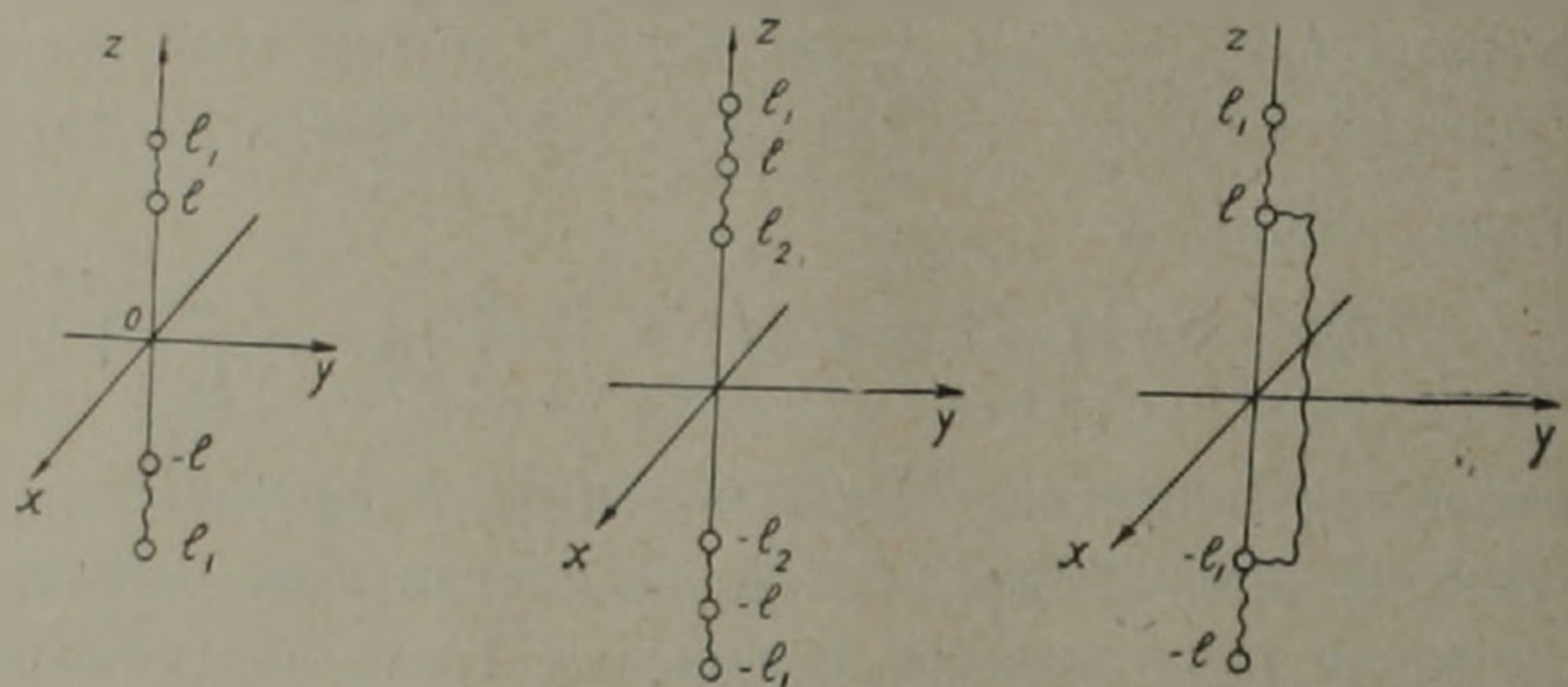

Рис. 1. Символическое изображение рассмотренных моделей.

Символически рассмотренные нами модели изображены на рис. 1. Расчет колебаний решетки для этих случаев (вычисление $v_{\alpha p}(n)$) мы произвели с помощью общей теории рассеяния фотонов на локальных дефектах, пользуясь при этом математическим аппаратом, развитым в работе Клейна ([4]). Именно, в каждом из случаев была вычислена матрица рассеяния T с помощью функции Грина для идеального кристалла. После этого возмущенная часть собственного вектора динамической матрицы W $(v_{\alpha p} = v^0_{\alpha p} + W_{\alpha p})$ вычислялась по формуле (в матричном виде)

$$W = -TGV^{\circ}$$

и результат подставлялся в выражение (3). Таким образом мы сразу находим величину вероятности релаксационного перехода $W'_{\sigma\sigma'}$, обусловленную дефектами решетки. Как показали расчеты, выводы, сделанные выше на основании модели Кагана и Иоселевского остались без изменений; изменилась лишь численная величина искомых вероятностей перехода (в частности, величина $W_{\sigma\sigma'}(0)$ в формуле (7)), причем оказалось, что дефекты заметно влияют на прямой процесс спин-решеточной релаксации лишь в том случае, когда они вызывают псевдолокальные колебания в области частот близкой к частоте перехода $\omega_{33'}$. Интересно отметить также, что учет непосредственного взаимодействия между дефектами (модель 3-я на рис. 1) практически не изменил полученных нами результатов.

Институт химической физики Академии наук СССР
Лаборатория химической физики
Академии наук Армянской ССР

Ի. Վ. ԱԼԵՔՍԱՆԴՐՈՎ, ՅՈՒ. Մ. ՊՈՂՈՍԲԵԿՅԱՆ

Սպին-ցանցային ռելաքսացիայի ուղղակի պրոցեսների վրա բյուրեղային ցանցի դեֆեկտների ազդեցության ադիտիվության հարցի շուրջը

Դիտարկվում է դեֆեկտ ունեցող երկու ատոմներով ցանցի մի քանի ձև։ Քննարկվում է պսևդոլոկալ տատանումների ազդեցությունը, որոնք հանդես են գալիս ցանցում դեֆեկտ ունեցող երկու ատոմների առկայության հետևանքով, ուղղակի ռելաքսացիոն անցման հավանականության վրա։

Որոշված է դեֆեկտների միանման ազդեցության չափանիշ ուղղակի ռելաքսացիոն անցման մեծության վրա։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *И. В. Александров, В. П. Сакун*, ЖЭТФ, 52, 136 (1967). [2] *Е. В. Александров, В. П. Сакун*, ТЭХ, 3, 811 (1967). [3] *Ю. Каган, Я. Иоселевский*, ЖЭТФ, 42, 295 (1962). [4] *Klein*, Phys. Rev. 131, 1500 (1963).