

紅宝石 Cr^{3+} 离子的自旋-晶格弛豫 時間和浓度效应*

刘大江 陈教芳

提 要

本文叙述用脉冲饱和法测量自旋-晶格弛豫时间的实验及其结果。在显示方面使用了倍频同步法以产生基线,便于读取 T_1 。测定了紅宝石 Cr^{3+} 离子的弛豫时间,肯定在 77°K 时各种跃迁的 T_1 大致相等,但浓度增高时 T_1 降低。

一、引 言

自旋-晶格弛豫是电子顺磁共振中的重大问题之一,长期以来,它就受到物理学家们的注意。近年来,由于研制微波量子放大器的需要,不少人从事弛豫现象的实验研究和理论探讨,其中值得注意的一个方面就是紅宝石的浓度效应。Gill^[1,2], Маненков 和 Прохоров^[3] 等首先观察到紅宝石中 Cr^{3+} 离子的自旋-晶格弛豫时间随着 Cr^{3+} 的浓度而变化,浓度愈高则弛豫时间愈短,并且不同浓度的样品的弛豫时间与温度的关系也不相同。一般说来,低浓度样品的弛豫时间-温度关系比较接近 Van Vleck 理论,高浓度样品弛豫时间-温度关系则相当复杂。

紅宝石的 Cr^{3+} 浓度对于量子放大器的影响表现为两方面:首先它改变了 Cr^{3+} 离子的自旋-晶格弛豫时间,其次它还决定各能级间交叉弛豫的大小。这样就使得量子放大器性能随温度而变。掌握紅宝石弛豫时间的浓度效应将有助于研制能在较高温度下工作的、性能更好的微波量子放大器。但是,从已发表的紅宝石弛豫时间数据来看,各个工作者所得的数据相差很大,达到4—5倍之多^[1-3]。

为了积累自己的数据,我们用脉冲饱和法^[4,5]测定了紅宝石中 Cr^{3+} 的自旋-晶格弛豫时间,测量温度为 77°K 。在显示方面采用倍频脉冲同步,这样可以使自旋-晶格弛豫时间读取得精确一些。

大功率饱和脉冲对于高灵敏度波谱仪系统是一个很大的干扰,通常能使后者在脉冲后的相当长一段时间内失效。我们采取了一些措施来克服这个困难。

二、实 驗 方 法

测量设备是由一台三厘米超外差式波谱仪和磁控管发射器组成,如图1所示。

波谱仪信号速调管 723 A/B 工作频率为 9375 兆赫,有 500 千赫的调频稳频系统,样

* 1964年10月15日收到;1965年8月24日收到修改稿。

品腔可以在低温下调节频率。本地振荡器也是 723A/B, 和信号速调管差 25 兆赫, 在晶体混频器上得到中频信号。中放频宽为 3 兆赫, 放大量为 5×10^4 倍。中频信号检波后有一级低放, 然后用示波器(25M)显示。波谱仪灵敏度约为 10^{-9} 克分子 DPPH^[9]。

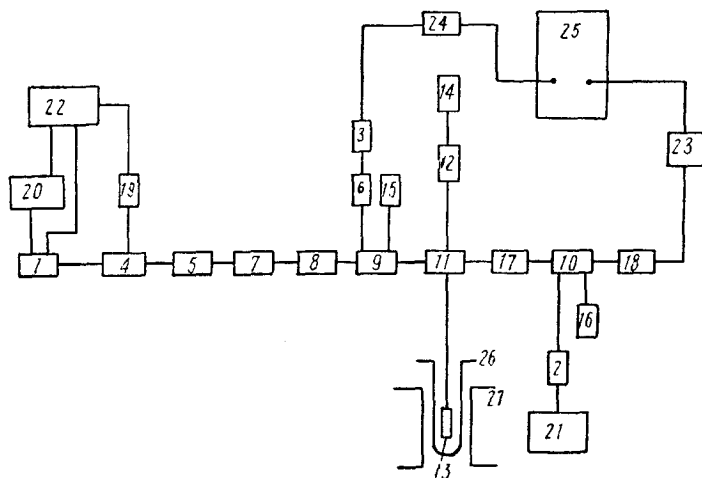


图1 弛豫时间测量设备的示意图

1——信号速调管, 2——本振速调管, 3——磁控管, 4——吸收-通过波长计, 5, 6——可变衰减器, 7, 8——铁氧体隔离器, 9, 10——定向耦合器, 11——宽T, 12——单螺旋调配器, 13——样品腔, 14, 15, 16——终端负载, 17——开关管, 18, 19——晶体检波器, 20, 21——速调管电源, 22——稳频器, 23——中放单元(包括检波和低放), 24——脉冲发生器, 25——示波器, 26——杜瓦瓶, 27——电磁铁。

磁控管发射器是一台现成的设备, 磁控管的调制器由仿真线、预调器(829管)、调制管(715B)及电源组成。由正极性外触发脉冲经过2微秒仿真线控制预调器, 使它产生间歇脉冲, 后者再控制调制管。调制管产生的高压脉冲输出使磁控管发生微波脉冲。调制器的高压直流由3B24管整流产生。整个磁控管发射机的电源由专用的电动机——发电机组供应。

一般显示弛豫信号的方法是把示波器基线同步于磁控管触发脉冲。这时示波器上只有一条弛豫曲线, 没有参考的水平轴, 因此确定信号在振幅方向的零点就要依靠曲线的尾部, 把后者当作水平轴。但是这样确定的水平轴就比真正的位置高了一些(如果曲线是向上的)或者低了一些(如果曲线是向下的)。测出的弛豫时间将包含额外的系统误差(估计可能达到百分之几)。

为了消除上述误差, 我们使用了两倍频率的外同步脉冲去触发示波器, 这时在两个弛豫信号之间示波器本身能产生一条基线, 后者代表水平轴位置, 可以作为定衰减时间常数的依据。在我们的实验中, 磁控管脉冲重复频率为400赫, 示波器扫描重复频率为800赫, 它们由自制的脉冲发生器控制, 电路见图2。发生器由振荡器(6Ж1П)、单稳态触发电路(6H8C)、双稳态电路(6H8C)及阴极输出器组成。振荡器是阻容移相式的, 频率为800赫, 这一正弦波控制单稳态产生矩形波。输出的一支经微分后通过阴极输出器输出重复频率为800赫的尖脉冲供示波器外同步用。输出的另一支经微分后进入双稳态电路, 由于后者的分频作用得到重复频率为400赫的矩形波。它经过微分器和阴极输出器后作为控制

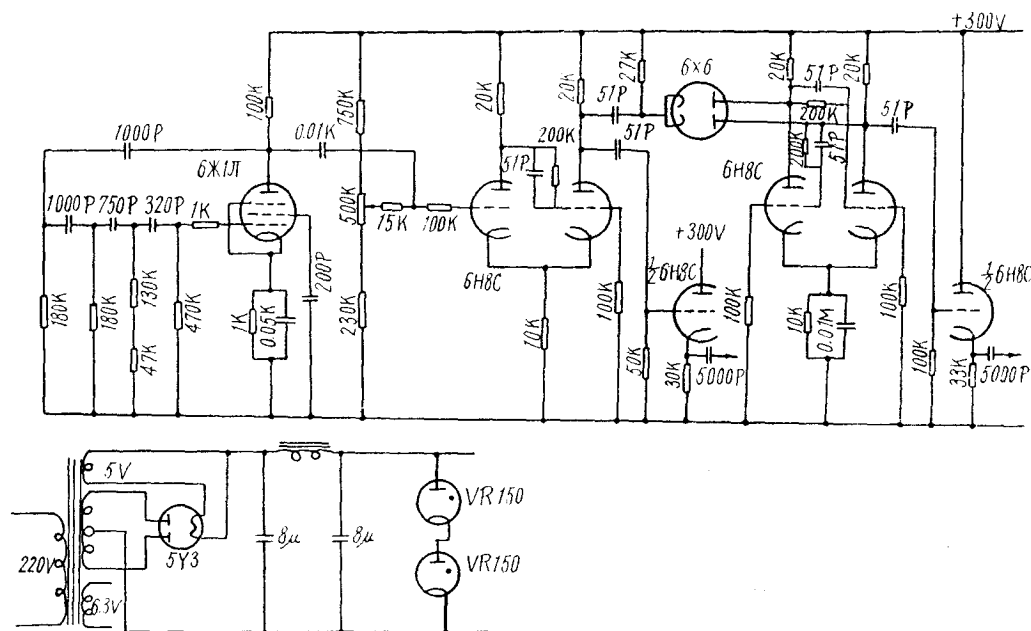


图 2 脉冲发生器

磁控管发射器的脉冲信号。

磁控管的发射功率很大,必须设法消除它的干扰作用,因此,我们把磁控管放在远离波谱仪的地方,输出处用 18 分贝定向耦合器衰减功率约 15 倍,然后用约 10 米长的波导传输,经 7 分贝定向耦合器进入样品腔。为防止脉冲对信号速调管稳频系统的影响,使用了两个铁氧体隔离器(图 1)。

在混频晶体前面装有收发开关管,但是实验证实,仍然有很大的脉冲功率漏过。为了避免中频放大器阻塞,我们在中频放大器各级中都采用栅极调谐电路,并且用抽头线圈作为输入耦合电路(圈数比为 1:5)。为了保证弛豫信号不失真,低频放大器高界频率为 5 兆赫,而把检波器输出脉冲接为负极性的。

在液氮温度下测量时,样品腔和一切可疑的隙缝都用甘油涂封。耦合孔用薄云母片粘封,使上段波导的冷凝对腔没有影响,实验证明这样做有较好的效果。

三、实验结果

实验的红宝石样品共四块,浓度如表 1 所示。样品尺寸为 $7 \times 7 \times 2$ 毫米³,放在方波导腔底上。

图 3 是典型的弛豫曲线照片。时间测量是直接利用示波器内部的时标进行。为了数据读取准确,我们不是采用作切线的方法,而是逐点把曲线描在透明纸上,量出每点的纵坐标值,再读出幅度降为 $1/e$ 的时间,作为自

表 1 样品浓度¹⁾

样 品 号	1	2	3	4
浓 度 % (Cr 与 Al 的原子数之比)	0.1	0.2	0.8	1.5

1) 红宝石浓度是制造者提供的。

旋-晶格弛豫时间。测量误差大约 10%。

浓度高的样品在弛豫曲线的起始处可能不满足线性显示条件^[5]，所以读弛豫时间以

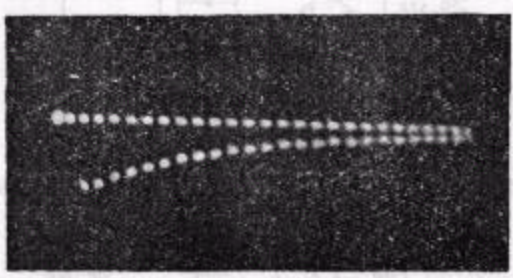


图 3 Cr^{3+} 的弛豫曲线
温度 77°K ，浓度 0.2%，时标为 $2\mu\text{s}$ 。

曲线后部为准。但是从示波曲线上可以看出，即使淡样品的曲线也不是单纯的指数曲线。紧接着饱和脉冲的部分较平坦，它是由接收机非线性造成的。若除去这一部分不谈，剩下的部分总是先下降得比指数曲线快一些，然后逐渐与指数律一致。不过这个差别不是很大的。

我们在 77°K 对不同的磁场-晶轴夹角

θ 测过各个跃迁的自旋-晶格弛豫时间 T_1 。

对于淡的样品，弛豫时间都大致相等，浓样品的结果有一些差别，但仍然很接近，表 2 是两个例子。

在某些可能存在交叉弛豫的点上，我们曾特别注意弛豫曲线头部的形状变化，但是没有发现显著的异常弛豫效应。

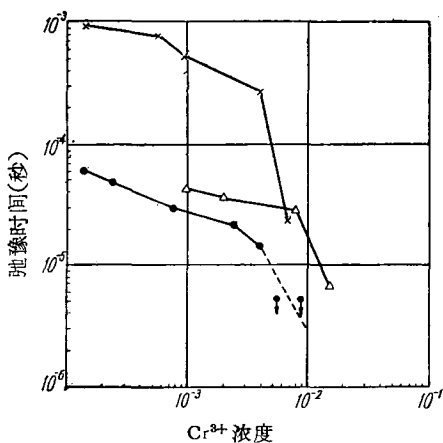


图 4 自旋-晶格弛豫时间与浓度的关系
×——Маненков 和 Прохоров 的结果；
●——Gill 的结果；△——本文作者的结果；测量温度 77°K 。

自旋-晶格弛豫时间随浓度有极明显的变化，浓度愈高 T_1 愈短，测得的结果见表 3。为了和已发

表 2 不同跃迁线的 T_1

θ	0	0	54.7°
跃 迁	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
样品 3	19	19	20
样品 4	6.7	6.4	7.5

表 3 $\theta = 0^\circ, \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)$ 跃迁的 T_1

样品号	1	2	3	4
$T_1(\mu\text{s})$	43	37	19	6.7

表的结果比较，在图 4 中画了 Gill^[1] 和 Маненков 和 Прохоров^[3] 的实验数据。

四、讨 论

我们的实验结果说明了，对于实验所用的样品浓度，在 77°K 时，各个跃迁的自旋-晶格弛豫时间彼此相差不大，因此在量子放大器计算中假定所有的自旋-晶格弛豫时间“彼此相等”是可以的，这样能够大大简化计算手续。

实验也说明了，在 77°K 时，对于实验所采用的样品浓度，交叉弛豫作用远小于自旋-晶格弛豫。对于更高的样品浓度，这一作用有待进一步的实验。

从图 4 看出，我们的实验和已发表的其他结果一样，肯定了弛豫时间的浓度关系的趋

势。但是,由于在红宝石浓度分析方面目前还没有精确的方法,而且 Cr^{3+} 离子的分布极不均匀,因而,比较不同实验者的数据绝对值时就显得困难了。总的看来,我们的结果和 Gill 的比较接近,而和 Маненков 和 Прохоров 的相差较大。这可能是因为实验方法不同造成的。Маненков 和 Прохоров 采用连续波饱和法,在这方法中是用间接计算的手续得到自旋-晶格弛豫时间的,因此对于有关的许多物理量的测量误差将严重的影响最后的结果。

Van Vleck^[6], Bloembergen 和 Pershan^[7], Gill 和 Elliot^[8], 对弛豫时间的浓度效应提出了相同的解释,即单个 Cr^{3+} 离子的弛豫可以通过与 Cr^{3+} 离子对的激发态发生交叉弛豫而进行。根据 Gill^[2] 的测量,离子对的 T_1 约为单 Cr^{3+} 离子的 10^{-1} — 10^{-3} 倍,因此在浓度升高时,单 Cr^{3+} 离子的 T_1 将变短。这个结论与实验是定性符合的。

先后参加过此项实验工作的还有陈泽兴、杜世高、陆国贤等同志,林福成同志看过本文手稿,一并在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Gill, J. C., Quantum Electronics (edited by C. H. Townes, Columbia University Press, New York, 1960), p. 332.
- [2] Gill, J. C., *Proc. Phys. Soc.*, **79** (1962), 58.
- [3] Маненков, А. А., Прохоров, А. М., *ЖЭТФ*, **38** (1960), 729.
- [4] Davis, C. F., et al., *Phys. Rev.*, **111** (1958), 1268.
- [5] Bowers, K. D. and Mims, W. B., *Phys. Rev.*, **115** (1959), 285.
- [6] Van Vleck, J. H., *Advances in Quantum Electronics* (Columbia University Press, New York, 1960), p. 388.
- [7] Bloembergen, N. and Pershan, P. S., *ibid.*, p. 382.
- [8] Gill, J. C. and Elliot, R. J., *ibid.*, p. 399.
- [9] 刘阔、陈教芳等, *科学仪器*, **2** (1964), 159.

SPIN-LATTICE RELAXATION AND CONCENTRATION EFFECTS OF Cr^{3+} IN RUBY

LIU DA-JAHN CHEN GIAO-FONG

ABSTRACT

The experimental technique and results from measuring spin-lattice relaxation times by the pulse saturation method at X band are described. Double frequency is used to synchronize the oscilloscope in order to measure T_1 more precisely. The spin lattice relaxation times of Cr^{3+} in ruby have been measured for several different concentrations. It is concluded that T_1 of various transitions are nearly the same, but become shorter apparently with increasing Cr^{3+} concentration.