

之一。

探索重力加速度的后牛顿效应，在理论上和实践上都是很有意义的。

[1] 秦荣先、阎永廉，广义相对论与引力理论实验检验，上海科学技术文献出版社，(1987)，第六章和第三章。
 [2] Y. Fujii *Nature (London), Phys. Sci.*, 234 (1971), 5.
 [3] Long D.R., *Nature (London)*, 260(1976), 417
 [4] F. D. Stacey, et al., *Phys. Rev D*, 23 (1981), 1683.

[5] D. R. Mikkelsen, and M.J. Newman, *Phys. Rev. D*, 16(1977), 919.
 [6] S. C. Holding et al., *Phys. Rev. D*, 33(1986), 3487.
 [7] F.D Stacey et al., *Rev. Mod. Phys.*, 59(1987), 157.
 [8] D. H. Eckhardt, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988), 2567.
 [9] 邓祖淦编译，物理，16(1987),676.
 [10] S. 温伯格(邹振隆等译)，引力论和宇宙论，科学出版社，(1980)，第九章。
 [11] 钟鸣乾，自然杂志，10(1987),904.
 [12] 钟鸣乾，科学通报，36(1991),875.

超声顺磁共振的原理和应用

刘方新 李宗民

(中国科学技术大学,合肥 230026)

本文讲述了超声顺磁共振的基本原理,介绍了两种观测方法:超声吸收饱和法及超声吸收附加法;比较了超声顺磁共振法和电子顺磁共振法的差异及优缺点;扼要地介绍了超声顺磁共振法在金属、半导体和一些晶体的原子热运动、原子排布和对称性及结构缺陷等方面研究中的应用。

一、原理

在直流磁场中,顺磁晶体会吸收具有一定频率的超声能量,即对声子的吸收具有频率的选择性。这种现象与电子顺磁共振现象颇相类似^[1-3]。

电子除了具有质量和带有电荷以外,还具有动量矩,或称为自旋,因此也具有磁矩。由于电子的自旋 $s = 1/2$,所以电子在外磁场 H 中,其自旋 z 分量或是顺着磁场 H 的方向,或是处于与磁场相反的方向,二者必居其一。这两种取向分别对应于两个不同的能级,其关系可用下式表示:

$$\varepsilon = \pm \frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H.$$

这两个能级间的能量差为

$$\Delta\varepsilon = g \cdot \mu_B \cdot H,$$

其中 g 为朗德(Lande)因数,对于自由电子,其值为2; μ_B 为玻尔磁子,其值为 $9.247 \times 10^{-24} \text{J/T}$ 。对于顺磁性离子,可作类似处理。在

稳定磁场中,离子自旋可处于几种状态。这时它在磁场方向上的投影分量等于 $m_s \hbar / 2\pi$, 其中 \hbar 为普朗克常数, m_s 为磁量子数,它可以取 $(2s+1)$ 个值, s 是顺磁离子的总自旋量子数:对于电子取值为 $1/2$ 。一般可能取的值为 $1/2, 1, 3/2$ 等,相邻能级间的能量差也可以用前面同一公式来表示。在频率为 ν 的交变磁场作用下,电子将由一个能级跃迁到另一个能级,并满足如下的条件: $h\nu = g\mu_B \Delta m_s H$ 。(1)

顺磁晶体在交变频率为 ν 的电磁场中受激发时,要符合(1)式。要满足这一条件,就得有选择地吸收交变电磁场的能量,这样就导致产生电子顺磁共振现象。

晶体中的顺磁离子,当处于很强的内电场中时,会使共振条件发生改变:能量为 ε_m 的离子所处的能量状态会因晶体内电场参量的不同而产生变化。这一变化也不一定与磁场 H 成正比。在直流磁场中,若以频率为 f 的超声波激发顺磁晶体并且频率 f 满足

$$\varepsilon_{m+\Delta m} - \varepsilon_m = hf \quad (2)$$

时,则会发生 $\epsilon_{m+\Delta m} - \epsilon_m$ 能级间的跃迁. $\epsilon_{m+\Delta m}$ 的能级较高, ϵ_m 的能级较低,所以离子由 ϵ_m 跃迁到 $\epsilon_{m+\Delta m}$ 时吸收的能量为 hf . 在相反的情况下,也会放出同样的能量. 这种超声作用导致离子共振吸收声子的物理现象叫做声的顺磁共振.

电子顺磁共振时,被直接吸收的是交变磁场的能量,而超声顺磁共振却是间接的通过自旋-声子的相互作用而使能量得到转移. 它是顺磁离子的磁矩和周围晶格上的原子或离子相互作用振动的结果. 在超声顺磁共振时,通过实验能够观察到这个过程. 这一过程是与选择吸收的规律相一致的. 这时 $\Delta m_s = \pm 1, \pm 2$ (见图1). 在电子顺磁共振下,往往只观察到 $\Delta m_s = \pm 1$ 这一种情况.

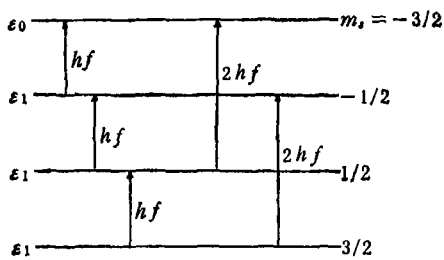


图1 顺磁能级示意图

超声顺磁共振和电子自旋共振一样,均在高频下观测. 前者常用的是特超声波,频率约在 $10^9 - 10^{11}$ Hz. 各种具体的晶体对声子的辐射和吸收,必然发生在适当的频带内. 观测超声共振就是观测共振线的位置,形状和宽度. 因为谱线的这些特性势必与顺磁离子的性质以及晶体内部的电场性质有关,所以这些共振线的位置,形状和宽度必然与电子顺磁共振线的位置、形状和宽度不同.

二、观测方法

超声顺磁共振可以用电子顺磁共振式的超声吸收饱和法和超声吸收附加衰减法来观测.

前一种方法是根据电子自旋共振信号的大小与能级间跃迁的相关原理^[6]. ϵ_1 与 ϵ_2 ($\epsilon_2 > \epsilon_1$) 两个能级间共振信号的强弱正比于其能级上离子密度 N_2 与 N_1 之差,当然 $N_1 > N_2$. 其

中 N_i 为能级 ϵ_i 上单位体积中具有的粒子数. 以适当频率的超声波激发所研究的晶体试样,就会观察到 ϵ_1 至 ϵ_2 间声磁共振的跃迁. 这时 N_2 增大,而相应的 N_1 减少. 从另一方面来考虑,由于自旋晶格的弛豫,必会使自旋系统的能量趋于平衡状态. 在这种情况下,能级上的离子密度符合晶格所在温度下的玻耳兹曼分布规律. 当超声信号足够强时,第一个过程就会占优势,而使能级上的离子密度差与平衡分布的相比而趋于减少,也会使电子顺磁共振削弱,这就是共振线趋于饱和. 知道超声的强度以及对电子顺磁共振信号削弱的大小,就可以测定自旋和声子相互作用常数.

除此以外,饱和方法还有其他方面的应用,例如测自旋-声子相互作用的曲线、特超声振动(接收)的检波研究等. 饱和方法在实验上经常使用的是连续波,而脉冲波应用有限. 因为顺磁饱和过程的时间要比自旋-晶格弛豫的时间短得多,因此使用脉冲的宽度就严格地受到限制.

其次,特超声附加衰减的测量也是研究声磁共振常用的一种方法^[7]. 可用来测量顺磁共振下晶体样品的超声脉冲衰减系数. 图2是顺磁共振波谱仪. 待测样品3放在直流磁场中,样品两端各装有一个换能器(即2和4). 1为超高频振荡电源,提供的超声脉冲由2发出. 脉冲信号通过样品后,接收型换能器4便把透过样品接收到的超声脉冲送到5以变成相应的电信号. 这些信号相当于样品终端很短的反射脉冲. 在示波器6上可以看到一系列衰减脉冲波,如图3(a)所示. 均匀缓慢地调节磁场强度,寻求符合声磁共振的条件. 在适当的情况下,由于共振,势必产生共振吸收,形成图3(b)中较低的谱线. 图3(b)中 t 为时间, A 为脉冲幅度.

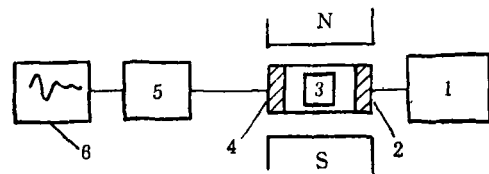


图2 用脉冲法研究顺磁离子的声磁共振装置

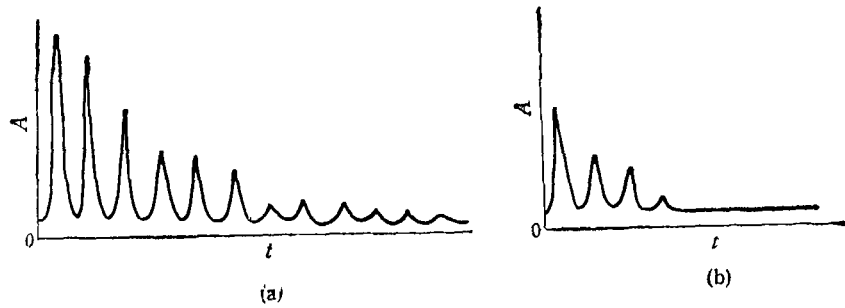


图3 超声波在红宝石中的回波信号
(a) 未共振时; (b) 声磁共振时

例如, 晶体中的剩余缺陷会导致晶体内部产生无规则的应变, 电场或磁场。有几种方法可用来测量这些剩余缺陷。其中之一是利用上述电场或磁场引起的杂质共振线的增宽。以立方晶系型半导体 Si(B) 为例, 对受主 B 的四重简并的 Γ_4 基态来说, 由于它对弹性场和电场的耦合很强以至严重影响电子自旋共振法的定量测量, 除非样品很纯。电子自旋共振法充其量只能定性观察 Si(B) 的剩余谱线的加宽及杂质(如氧和碳)浓度的影响(图 4)。相反, 超声顺磁共振法可研究 Si(B) 在包含不同量的杂质点缺陷情况下受主基态的裂距分布。图 5 为共振衰减随磁感应强度 B 的变化, 不同曲线对应 B 与 $[001]$ 晶体方向的不同夹角 θ 。可区分四条不同的吸收线 A', A'', B 和 C。它们的宽度、强度和位置随 θ 而变化^[7,8]。

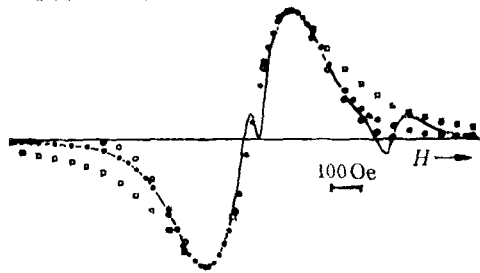


图4 Si(B) 在无外加压力情况下的电子自旋共振谱
——实验值; ●佛克脱轮廓; ○高斯和; □洛伦兹线型函数

超声的自然衰减程度取决于声子间的相互作用, 还与晶体的缺陷及其不均匀性有关。所有这些因素都会降低声磁共振波谱仪的灵敏度, 而且使得在很低的温度下提高实验的功能受到了影响和限制。这也是这一实验方法上的

物理

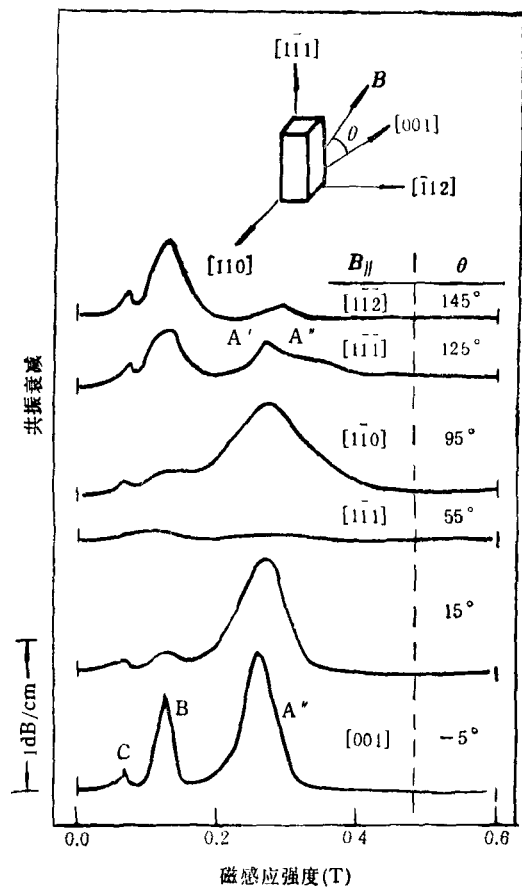


图5 Si(B) 在 (110) 面的各个方向的超声顺磁共振谱
 $\nu = 4.4\text{GHz}$, $T = 4.2\text{K}$

不足之处。

三、应用

声磁共振在科学研究上引起了很大的注意。首先, 超声波在介质中的衰减系数比电磁波乃至一切已知辐射都小, 所以其穿透深度是

第一位的,这样就更能发现介质(特别是金属)内部的微小缺陷。另外,因为原子的热运动,晶体的结构缺陷和一系列其他因素都会对超声顺磁共振和电子自旋共振的曲线形状有不同的影响^[9]。这两类曲线是不同的。它们之间的差异就是信息。这些信息可以用来进一步说明顺磁晶体内部的排布和对称的特性。研究超声顺磁共振曲线的形状,可以判断结构断层,晶体形变等缺陷,确定断层和偶然形变对晶体内部场对称性破坏的影响。总而言之,以上所有的因素使声磁共振曲线相对于电子自旋共振曲线来说,都会相对地加宽。此外,声磁共振方法还适宜于研究金属和半导体和一些晶体等,因为这类材料若用电子顺磁共振方法时,会使自旋效应形成实验上的困难。例如,微波激光器(Maser)材料刚玉晶体中的微量铁离子(Fe^{2+})由于系间弛豫过程会影响铬离子(Cr^{3+})的自旋点阵弛豫率,以至引起晶体性能的衰退,因此弄清楚铁原子所有可能的系间弛豫过程产生的光谱的范围是很重要的。这取决于我们能否获得有关铁离子的基态多重谱项结构的信息。而这些信息是不能通过传统的电子自旋方法获得的,因为对受激偶极子来说,在厘米范围里其 $M_s = \pm 1$ 的能量之间的磁偶极跃迁是禁止的。如果我们使用超声顺磁共振法,则可以通过分析共振线强度随温度的变化关系来测定多重项能级的初始裂距 D 。人们利用这个方法发现:一个具有三重基态能级(其有效自旋 $s = 1$)及

强的电子-声子耦合的系统可用作“移相放大器”;还可用来产生特超声^[10]。由此可见,超声顺磁共振在实验研究和应用方面确有它优异的特性。

超声顺磁共振可以用来直接测量自旋-声子的相互作用参量^[11]。实验时,应用纯净的单一超声波,并注意其一定的偏振取向。可使超声波的传播相对于晶轴和磁场以不同的取向,作对比测量,以研究其对自旋-声子相互作用常数的影响关系。

致谢:感谢苏联学者 В. Г. Бадалая 和中国科学技术大学吴自勤教授对本文的帮助和关注。

- [1] 沈璋,物理, 19-6(1990),321.
- [2] 马大猷,声学,(中国大百科全书——物理学),中国大百科全书出版社,(1987),947.
- [3] N. S. Shiren, *Phys. Rev.*, 132(1970), 2471.
- [4] E. M. Ganapol'skii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.*, 35(1971), 955.
- [5] E. M. Ganapol'skii, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, 17(1975), 67; *Sov. Phys. Solid State*, 17(1975), 37.
- [6] A. V. Golenishchev et al., *Opt. Spectrosc. (USA)*, 62-3(1988), 426.
- [7] H. Zeile and K. Lassmann, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 111(1982), 213, 555.
- [8] H. Neubrand, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 88(1978), 269; 90(1978), 301.
- [9] E. M. Ganapol'skii and D. N. Makovetskii, *Ukr. Fiz. Zh. (USSR)*, 32-4(1987), 588.
- [10] O. V. Adamenko and E. M. Ganapol'skii, *Sov. Phys. Solid State*, 30-1(1988), 155.
- [11] O. V. Adamenko and E. M. Ganapol'skii, *Ukr. Fiz. Zh. (USSR)*, 32-1(1987), 131.

《物理》名列物理期刊第二位

中国自然科学核心期刊研究课题组最近公布了使用“引文法”鉴定的“1990—1991年中国自然科学核心期刊”100种,《物理》位居第18名,在物理期刊及通报类期刊中皆名列第二。这一结果是对1990年和1991年中国出版的20种代表性学术期刊发表的学术论文

所引用的各种中文自然科学期刊被引用量进行客观统计后得到的,详尽的评述发表在中国科学院自然科学期刊编辑研究会主办的《中国科技期刊研究》1992年第4期。
(“中国自然科学核心期刊”研究课题组徐瑞亚)