

ЯМР Al^{27} В СМЕШАННЫХ ГРАНАТАХ $\text{Y}_{3-x}\text{Er}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$

*Н.А.Григорьева, С.М.Иванов, В.С.Касперович,
Е.Н.Хазанов, Е.В.Чарная*

Научно-исследовательский институт физики,
198904, Петродворец, Россия
(Поступила в Редакцию 12 апреля 1995 г.)

Исследована угловая зависимость спектра ЯМР Al^{27} в смешанных алюмоиттрий-эрбиевых гранатах $\text{Y}_{3-x}\text{Er}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $x = 0, 0.09, 0.18, 0.27$. Из экспериментальных данных рассчитаны константы квадрупольного взаимодействия и величина среднего магнитного момента ионов Er^{3+} . Показано, что замещение иттрия эрбием слабо сказывается на структуре смешанных гранатов.

Смешанные кристаллы $\text{Y}_{3-x}\text{Er}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на основе иттриевого граната широко используются в приборостроении и технике, в частности в качестве лазерного материала. Тем не менее исследования ЯМР этих твердых растворов не проводились. В литературе отсутствуют также данные по ЯМР для чистого алюмоэрбиевого граната, хотя для многих других чистых гранатов такая информация имеется [1,2].

В настоящей работе представлены результаты исследований ЯМР Al^{27} в смешанных кристаллах $\text{Y}_{3-x}\text{Er}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $x = 0, 0.09, 0.18$ и 0.27 . Величина x определялась в кристаллах методом нейтронно-активационного анализа. Измерения производились на стационарном спектрометре ЯМР РЯ-2301 в магнитных полях 0.5–1 Т при температурах 290 и 77 К. Образцы имели вид параллелепипедов, вырезанных вдоль кристаллографических осей a, b, c . Основные измерения производились при вращении образца вокруг оси c , при ориентации постоянного магнитного поля с индукцией B_0 в плоскости (a, b) . Положение образца задавалось углом φ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$) между направлением вектора магнитной индукции и осью a (рис. 1,а). Отдельные измерения были сделаны при отклонении оси вращения c' от кристаллографической оси c . В этом случае начальное положение образца задавалось углами θ между осями c и c' и ψ между осью a и проекцией оси c' на плоскость (a, b) (рис. 1,б). Магнитное поле ориентировалось перпендикулярно оси вращения c' . Направление вектора B_0 относительно кристаллографических осей определялось углом φ между B_0 и плоскостью, проходящей через оси c и c' (рис. 1,б).

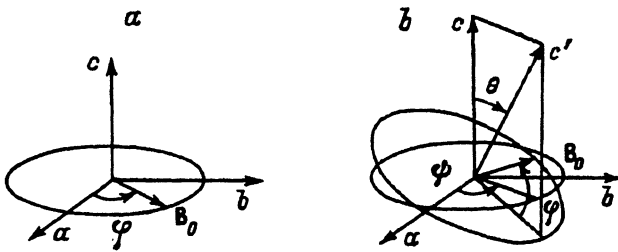


Рис. 1. Углы θ , ψ и φ , задающие направление магнитного поля относительно кристаллографических осей при отклонении оси вращения кристалла c' от оси c .

Ядра Al^{27} обладают квадрупольным моментом, так как спин ядер Al^{27} равен $5/2$. В одной элементарной ячейке граната $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (R — редкоземельный ион) находятся 40 ионов алюминия, 16 из которых расположены в октаэдрическом (a) и 24 в тетраэдрическом (d) окружении ионов кислорода [3]. Кислородные октаэдры и тетраэдры искажены таким образом, что кристаллическое электрическое поле в месте расположения ионов алюминия имеет аксиальную симметрию с осями, направленными вдоль кубических осей a, b, c (d -позиции) и вдоль пространственных диагоналей куба (a -позиции) [3]. Вследствие этого в кристалле в общем случае имеются три магнитонеэквивалентных положения ядер Al^{27} в d -позициях (по восемь эквивалентных ядер в элементарной ячейке) и четыре магнитонеэквивалентных положения ядер Al^{27} в a -позициях (по четыре эквивалентных ядра в элементарной ячейке).

В отсутствие парамагнитных ионов, т.е. для чистого алюмоиттриевого граната ($x = 0$), спектр ЯМР Al^{27} при произвольной ориентации образца в магнитном поле состоит из 20 линий для a -позиций и из 15 линий для d -позиций, отвечающих переходам $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ и $1/2 \leftrightarrow -1/2$ и расщепленных за счет квадрупольных сдвигов первого и второго порядков (пропорциональных e^2qQ и $(e^2qQ)^2$ соответственно),

$$\begin{aligned} \nu_{\pm 5/2, \pm 3/2} &= \nu_0 \pm (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{3e^2qQ}{20} + \frac{1}{4\nu_0} \sin^2 \theta (33 \cos^2 \theta - 1) \left(\frac{3e^2qQ}{20} \right)^2, \\ \nu_{\pm 3/2, \pm 1/2} &= \nu_0 \pm (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{3e^2qQ}{40} + \frac{1}{16\nu_0} \sin^2 \theta (5 - 21 \cos^2 \theta) \left(\frac{3e^2qQ}{20} \right)^2, \\ \nu_{+1/2, -1/2} &= \nu_0 + \frac{1}{2\nu_0} \sin^2 \theta (1 - 9 \cos^2 \theta) \left(\frac{3e^2qQ}{20} \right)^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где Q — квадрупольный момент ядра, e — заряд электрона, eq — компонента V_{zz} тензора градиентов внутрикристаллического электрического поля, ν_0 — ларморовская частота, θ — угол между осью симметрии кристаллического поля на ядре и внешним постоянным магнитным полем. Однако ввиду того, что сдвиг второго порядка для Al^{27}

в a -позиции значительно меньше, чем ширина линии ЯМР, все четыре линии, соответствующие переходам $1/2 \leftrightarrow -1/2$, сливаются в одну. Когда часть ионов Y^{3+} замещается ионами Er^{3+} , то резонансные частоты ближайших к ионам эрбия ядер Al^{27} испытывают парамагнитный сдвиг, описываемый выражением

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \sum_i \frac{\langle \mu_i \rangle (1 - 3 \cos^2 \theta_i)}{r_i^3}, \quad (2)$$

где γ — гиромагнитное отношение ядер Al^{27} , индекс i нумерует ионы Er^{3+} в окружении Al , $\langle \mu_i \rangle$ — эффективный магнитный момент ионов Er^{3+} , r_i — расстояние между ядром Al^{27} и i -м ионом эрбия, θ_i — угол между вектором \mathbf{r}_i и внешним магнитным полем B_0 . Поскольку расстояние между соседними ионами алюминия и эрбия больше, чем протяженность волновых функций Er^{3+} [4], то следует предположить, что эффективный момент $\langle \mu_i \rangle$ ионов Er^{3+} в исследуемых смешанных гранатах равен среднему дипольному моменту и может быть рассчитан из выражения [5]

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\mu_B g J(J+1) B_0}{3kT}, \quad (3)$$

где g — электронный g -фактор, μ_B — магнетон Бора, J — полный угловой момент иона Er^{3+} , k — константа Больцмана, T — температура. Таким образом, $\langle \mu_i \rangle$, а также индуцируемый им парамагнитный сдвиг обратно пропорциональны температуре и прямо пропорциональны B_0 . Для ядер алюминия, удаленных от ионов эрбия, наличие нескомпенсированного магнитного момента у эрбия при отсутствии дальнего порядка замещения должно сказаться на уширениях линии ЯМР.

Квадрупольное расщепление и парамагнитный сдвиг в совокупности приводят к очень сложному виду спектра ЯМР для смешанных алюмо-эрбий-иттриевых гранатов. Однако в частном случае, соответствующем ориентации B_0 в плоскости (a, b) , спектр существенно упрощается за счет того, что все четыре различные a -позиции в элементарной ячейке становятся магнитоэквивалентными. В результате основной спектр ЯМР, отвечающий a -позиции, вырождается в пять линий (центральную, квазинесмещенную, компоненту и четыре симметрично расположенных сателлита).

Согласно нашим измерениям, в образцах гранатов $Y_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$ основной (т.е. не затронутый парамагнитным сдвигом) спектр ЯМР Al^{27} в смешанных кристаллах полностью подобен спектру в алюмоиттриевом гранате и описывается соотношениями (1), что соответствует сохранению в этих твердых растворах структуры гранатов «в среднем». По угловой зависимости спектров ЯМР нами были рассчитаны значения параметров квадрупольного взаимодействия e^2qQ для a и d -позиций. При этом для d -позиций параметр e^2qQ определялся по сдвигу второго порядка центральных компонент спектра (отвечающих переходу $1/2 \leftrightarrow -1/2$). Величина e^2qQ для a -позиций измерялась по сдвигу первого порядка. При этом оказалось, что в пределах экспериментальной ошибки параметры e^2qQ для обеих позиций не изменялись при введении в решетку ионов эрбия и были равны $e^2qQ(a) = 0.628$ МГц и $e^2qQ(d) = 6.018$ МГц (параметр асимметрии $\eta = 0$).

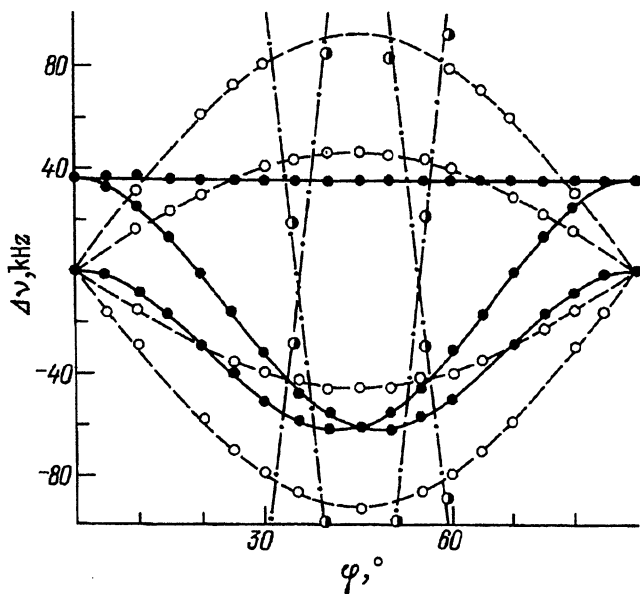


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические угловые зависимости сдвигов частот спектра ЯМР Al^{27} в $\text{Y}_{2.73}\text{Er}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при направлении оси вращения кристалла вдоль оси c .

Сплошные линии — зависимости $\Delta\nu(\varphi)$ центральных компонент спектра для d -позиции во втором порядке теории возмущений, пунктирные — зависимости $\Delta\nu(\varphi)$ спутников для a -позиции, штрихпунктирные — зависимости $\Delta\nu(\varphi)$ спутников для d -позиции.

На рис. 2 в качестве примера приведены теоретические угловые зависимости компонент спектра, соответствующих a -позициям, и трех центральных компонент спектра, соответствующих трем магнитноэквивалентным d -позициям, с нанесенными экспериментальными данными для образца с $x = 0.27$. Экспериментальные точки означают положение максимума линий ЯМР, погрешность определения которого не превышала 1 kHz. Магнитное поле было при этом ориентировано в плоскости (a, b) и индукция равнялась $B_0 = 1.030$ Т. Поскольку спектр полностью повторяется с периодом $\Delta\varphi = \pi/2$, то на рис. 2 показаны результаты только для $0 \leq \varphi \leq \pi/2$.

Ошибка определения e^2qQ была практически одинаковой для всех исследованных кристаллов и составляла 0.2% для d -позиции и 0.3% для a -позиции. Полученные нами значения параметров e^2qQ для обеих позиций алюминия совпадали в пределах погрешности измерений с известными данными для чистого алюмоиттриевого граната, приведенными в [2,6], что свидетельствует, в частности, о малом влиянии замещения иттрия эрбием на величину внутрискристаллического электрического поля в смешанных кристаллах. Предполагая, согласно известному правилу Вегарда для смешанных кристаллов [7], линейную зависимость от x для параметра e^2qQ , отражающего изменения структуры и химической связи при переходе от иттриевого к эрбиевому гранату, можно по полученным данным оценить интервалы, в которых должны находиться параметры e^2qQ для чистого алюмоэрбиевого граната: для a -позиции $e^2qQ(a) \in (0.61, 0.65)$ МГц и для d -позиции $e^2qQ(d) \in (5.88, 6.15)$ МГц. Такая оценка показывает, что максималь-

но возможное изменение параметров квадрупольного взаимодействия при полном замещении ионами эрбия ионов иттрия значительно меньше, чем при введении других редкоземельных ионов [1]. Проведенная оценка менее существенна при рассмотрении зависимости от состава гранатов величины $e^2qQ(d)$, поскольку для d -позиции параметр квадрупольного взаимодействия при замене иттрия в известных материалах [1] меняется незначительно. Тем не менее из оценки следует, что $e^2qQ(d)$ может изменяться не более, чем в случае замены Y^{3+} на Dy^{3+} , вызывающей минимальное изменение $e^2qQ(d)$ [1,8]. Для a -позиции изменения величины $e^2qQ(d)$ в зависимости от состава гранатов значительно больше, чем для d -позиции. В частности, при полной замене иттрия на лутеций параметр $e^2qQ(a)$ увеличивается приблизительно в два раза [2]. Однако в эрбиевом гранате сделанная оценка показывает, что возможное изменение $e^2qQ(a)$ на порядок меньше, чем даже в случае диспрозиевого граната [8]. Возможно, что слабая зависимость квадрупольного взаимодействия от соотношения числа ионов Er^{3+} и Y^{3+} в твердых растворах присуща не только гранатам и отражает общую закономерность встраивания ионов Er^{3+} в решетку смешанных кристаллов при замещении ионов Y^{3+} . Так, например, в смешанных иттрий-эрбиевых алюминатах, согласно [9], квадрупольный сдвиг вообще не изменялся в пределах точности измерения при изменении соотношения эрбия и иттрия.

Кроме линий основного спектра в образцах с $x = 0.27$ наблюдались дополнительные линии, обусловленные парамагнитным сдвигом, индуцированным ионами эрбия. Тот факт, что дополнительные линии не наблюдались при меньших значениях x , по-видимому, связан с их малой интенсивностью. Угловая зависимость дополнительных линий в образце с $x = 0.27$ описывалась формулой (2), а величина парамагнитного сдвига соответствовала значению, равному магнитному моменту свободного иона $6.35 \cdot 10^{-25}$ J/T, рассчитываемому из (2) для комнатной температуры. Кроме того, в соответствии с выражением (2) парамагнитный сдвиг изменялся линейно с индукцией внешнего магнитного поля и увеличивался приблизительно в 3.5 раза при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота.

Ширины линий ЯМР, как хорошо известно, отражают степень неоднородности кристаллов на микроскопическом уровне [10]. В этом плане представляет интерес сравнить уширение линий ЯМР Al^{27} для a - и d -компонент спектра в исследованных нами смешанных гранатах. В процессе измерений оказалось, однако, что ширины линий ЯМР для всех исследованных образцов оставались в пределах погрешности неизменными. В частности, ширины линий peak-to-peak для центральных a - и d -компонент основного спектра составляли 4.4 ± 0.3 kHz. Отметим, что ширины линий не изменялись в пределах погрешности при изменении внешнего поля, что указывает на малость вклада неоднородности парамагнитного сдвига в общую форму линии. Тот факт, что линии ЯМР не уширились при введении примесей эрбия, возможно, свидетельствует о кластеризации твердого раствора в исследуемом диапазоне концентраций, как и в случае иттрий-эрбиевых алюминатов [9]. При этом регистрируемые сигналы основного спектра обусловлены преимущественно областями смешанного граната, обедненными эрби-

ем. С этим согласуются малая относительная интенсивность дополнительных компонент спектра, смещенных из-за парамагнитного сдвига, и монотонное убывание интенсивности линий наблюдаемого спектра ЯМР с увеличением концентрации x . Однако вопрос о кластеризации смешанных алюмо-иттрий-эрбиевых гранатов нуждается в дополнительном изучении.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены спектры ЯМР Al^{27} в смешанных гранатах $\text{Y}_{3-x}\text{Er}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Показано, что замещение ионов иттрия ионами эрбия слабо сказывается на структуре и химической связи. По парамагнитному сдвигу определена величина среднего магнитного момента ионов Er^{3+} .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 94-02-05504 и 93-02-16204), Международным научным фондом (грант M9V000), а также Государственным комитетом по высшему образованию (грант «ЯМР в упорядоченных твердых телах»).

Список литературы

- [1] Schmidt V.H., Jones E.D. Phys. Rev. **В1**, 5, 1978 (1970).
- [2] Ефиценко П.Ю., Касперович В.С., Кулешов А.А., Чарная Е.В. ФТТ **31**, 9, 170 (1989).
- [3] Menzer G. Fur Kristallografie. **69**, 2, 300 (1928).
- [4] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л. (1978). 392 с.
- [5] Smart J.S. Effective Field Theories of Magnetism. London. W.B.Sauders (1966).
- [6] Brog K.S., Jones W.H.Jr., Verber C.M. Phys. Lett. **20**, 3, 258 (1986).
- [7] Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. М. (1983).
- [8] Edmonds D.T., Lipdon A.J. J. Appl. Phys. **39**, 3, 1008 (1968).
- [9] Charnaya E.V., Grigor'eva N.A., Ivanov S.N., Kasperovich V.S., Khazanov E.N., Taranov A.V. Phys. St. Sol. (a) **147**, 2, 313 (1995).
- [10] Абрагам. Ядерный магнетизм. М. (1963). 551 с.