

Квадрупольное и парамагнитное взаимодействия ядер ^{27}Al в смешанных алюмо-иттрий-диспрозиевых гранатах $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$

© А.А. Воробьев, Н.А. Григорьева, С.Н. Иванов, В.С. Касперович, Е.Н. Хазанов, Е.В. Чарная

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 19 декабря 1997 г.)

Методом ЯМР ядер ^{27}Al исследованы смешанные алюмо-иттрий-диспрозиевые гранаты $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при концентрациях $x = 0, 0.15, 0.50, 0.64$ и 1.00 . Определены параметры квадрупольного взаимодействия для a - и d -позиций алюминия. Теоретически рассчитан вид спектров с учетом парамагнитного сдвига, индуцируемого ионами Dy^{3+} . Проанализирована форма линий ЯМР, что позволило сделать вывод об отсутствии упорядочения замещения в исследованных смешанных кристаллах.

Твердые монокристаллические растворы на основе иттриевого граната $\text{Y}_{3-x}\text{Re}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Re — ионы редкоземельных элементов и лютеция) широко используются в современной лазерной технике и акустоэлектронике [1]. В частности, большое распространение получили кристаллы алюмо-иттрий-диспрозиевых гранатов $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Эти кристаллы исследовались различными методами, в том числе акустическими [2], методом тепловых импульсов [3,4] и методами оптической спектроскопии [5].

Однако, несмотря на практическую важность смешанных гранатов $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$, величина и характер распределения внутрикристаллических полей в них остались невыясненными. Ответ на эти вопросы могут дать методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР), обладающие высокой чувствительностью при определении микроструктуры твердых материалов. Ранее метод ЯМР применялся нами при изучении смешанных гранатов других составов, а также смешанных алюминатов [3,6–9]. Проведенные исследования позволили найти концентрационные зависимости распределения внутрикристаллических полей и выявить степень упорядочения замещения редкоземельных ионов в подрешетке иттрия. В работах [3,6–9] было отмечено, что найденные закономерности отражаются на важных для практических применений свойствах этих кристаллов.

В настоящей работе представлены результаты исследований ЯМР ^{27}Al в кристаллах $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $x = 0, 0.15, 0.50, 0.64$ и 1.00 . В литературе имеются данные только по ЯМР ^{27}Al для номинально чистых алюмо-иттриевого $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [3,6,9,10] и алюмо-диспрозијевого $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [11] гранатов, что соответствует $x = 0$ и 3 . Измерения производились на стационарном спектрометре ЯМР РЯ-2301 в магнитных полях с индукцией 0.6 и 1 Т при комнатной температуре. 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 в плоскости (a, b) . Положение образца задавалось углом θ между направлением вектора магнитной индукции и кристаллографической осью a .

Как известно, исследуемые гранаты относятся к кубической сингонии с пространственной группой I_{a3c} [12]. В одной элементарной ячейке граната находятся 40 ионов алюминия, 16 из которых расположены в октаэдрическом (a -позиция), а 24 — в тетраэдрическом (d -позиции) окружении ионов кислорода [12]. Кислородные октаэдры и тетраэдры искажены таким образом, что внутрикристаллическое 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). Вследствие этого в кристалле в общем случае имеются три магнитонезквивалентных положения ядер ^{27}Al в d -позициях и четыре магнитонезквивалентных положения ядер ^{27}Al в a -позициях. Ядра ^{27}Al обладают квадрупольным моментом, так как спин ядер алюминия равен $5/2$. Взаимодействие квадрупольного момента ядра ^{27}Al с градиентами электрических внутрикристаллических полей в гранатах приводит к расщеплению линии ЯМР. При этом сдвиги отдельных компонент описываются во втором порядке теории возмущения следующими соотношениями [13]:

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

где Q — квадрупольный момент ядра, e — заряд электрона eq — zz -компонента тензора градиентов электрического поля (ГЭП), ϕ — угол между главной осью ГЭП и внешним постоянным магнитным полем, ν_0 — ларморовская частота. В выражениях (1) учтено, что

Значения параметров квадрупольной связи и постоянных решетки для смешанных алюмо-иттрий-диспрозиевых гранатов, исследуемых в настоящей работе, и для чистого алюмо-диспрозиевого граната

	x					
	0	0.15	0.50	0.64	1.00	3.00
$\frac{e^2qQ}{h}(d)$, kHz	$6020 \pm 20^*$	6020 ± 10	6000 ± 10	5910 ± 15	5850 ± 15	$5873 \pm 20^{**}$
$\frac{e^2qQ}{h}(a)$, kHz	$630 \pm 6^*$	630 ± 10	630 ± 10	630 ± 15	600 ± 10	$447 \pm 30^{**}$
Постоянная решетки, Å	12.008	12.010	12.014	12.015	12.019	12.041

* Данные [10].

** Данные [11].

параметр асимметрии для гранатов равен нулю. Как следует из (1), спектр ЯМР ^{27}Al в алюмо-иттриевом гранате ($x = 0$) при произвольной ориентации образца в магнитном поле состоит из 20 линий для a -позиций и из 15 линий для d -позиций, отвечающих переходам $\pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$, $\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ и расщепленных за счет квадрупольных сдвигов первого и второго порядков (пропорциональных $\frac{e^2qQ}{h}$ и $(\frac{e^2qQ}{h})^2$ соответственно). Однако ввиду того, что сдвиг второго порядка для ^{27}Al в a -позиции значительно меньше, чем ширина линии ЯМР, все четыре линии, соответствующие переходам $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, сливаются в одну [6,9].

Когда часть ионов Y^{3+} замещается парамагнитными ионами Dy^{3+} , резонансные частоты ядер ^{27}Al испытывают парамагнитный сдвиг [14], зависящий от числа ионов диспрозия в ближайшем окружении ионов алюминия. Поскольку расстояние между соседними ионами алюминия и диспрозия больше, чем протяженность волновых функций Dy^{3+} , основной вклад в парамагнитный сдвиг вносит диполь-дипольное взаимодействие [15]. В этом случае парамагнитный сдвиг описывается выражением

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

где γ — гиромагнитное отношение ядер ^{27}Al , $\langle\mu_i\rangle$ — средний магнитный момент ионов Dy^{3+} , индекс i нумерует ионы Dy^{3+} в окружении ^{27}Al , r_i — расстояние между ядром ^{27}Al и i -м ионом диспрозия, χ_i — угол между вектором \mathbf{r}_i и внешним магнитным полем \mathbf{B}_0 .

Для комнатной температуры средний дипольный момент Dy^{3+} может быть рассчитан из выражения [15]

$$\langle\mu_i\rangle = \frac{\mu_\beta^2 g^2 J(J+1)B_0}{3kT}, \quad (3)$$

где g — фактор Ланде, μ_β — магнетон Бора, J — полный угловой момент иона Dy^{3+} , k — константа Больцмана, T — температура. Рассчитанная таким образом величина среднего магнитного момента $\text{Dy}^{3+} \langle\mu_i\rangle$ совпадает с экспериментальным значением, полученным в работе [11] для номинально чистого алюмо-диспрозиевого граната.

Найденные в настоящей работе по зависимостям спектров ЯМР от угла θ значения параметра квадрупольной связи $\frac{e^2qQ}{h}$ в алюмо-иттриевом гранате ($x = 0$) для a - и d -позиций полностью совпадают с величинами, определенными в работах [6,9], и в пределах погрешности совпадают с данными других авторов [10]. Эти значения приведены в таблице.

В смешанных гранатах квадрупольные и парамагнитные сдвиги в совокупности должны приводить к очень сложному виду спектров ЯМР.

При расшифровке спектров следует учитывать, что в смешанных алюмо-иттрий-диспрозиевых гранатах, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, отсутствует полное упорядочение во взаимном расположении ионов Y^{3+} и Dy^{3+} с образованием сверхрешетки. Вследствие этого для любой концентрации твердых растворов существует определенная вероятность нахождения в ближайшем окружении ионов Al^{3+} различного числа n ионов Dy^{3+} . Для полностью неупорядоченного твердого раствора эта вероятность дается биномиальным распределением [7]

$$\frac{p!}{(p-n)!} \frac{x^n(1-x)^{p-n}}{n!}, \quad (4)$$

где p — общее число позиций, занимаемых Y^{3+} и Dy^{3+} в ближайшем окружении алюминия.

При наличии частичного упорядочения в замещении ионов Y^{3+} ионами Dy^{3+} распределение вероятности в локальном окружении ионов Al^{3+} может существенно измениться [7,16].

В качестве примера влияния парамагнитного взаимодействия на спектр ЯМР ^{27}Al на рис. 1 показаны угловые зависимости сдвигов компонент линии ЯМР, соответствующих центральному переходу $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ для d -позиций алюминия, рассчитанные нами для концентрации $x = 0.15$ в случае замещения одного из шести ионов иттрия в ближайшем окружении алюминия ионами диспрозия с использованием измеренной квадрупольной константы (см. далее). Аналогичные зависимости были получены нами для всех исследованных концентраций и различного числа ионов диспрозия в ближайшем

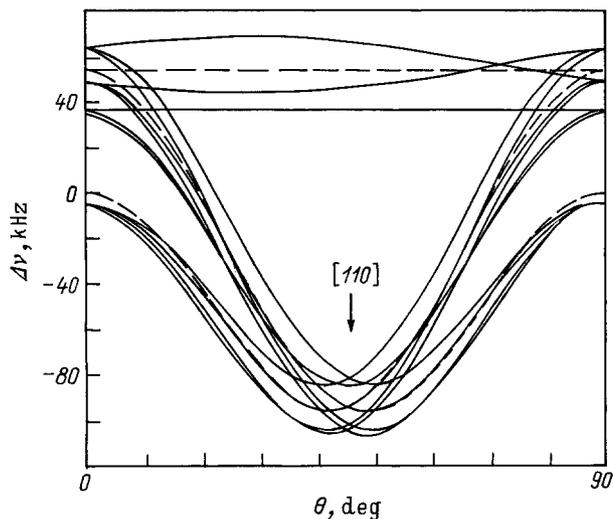


Рис. 1. Теоретическая зависимость компонент спектра ЯМР ядер ^{27}Al в d -позиции, соответствующих центральным переходам $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, с учетом квадрупольного сдвига второго порядка и парамагнитного сдвига при $x = 0.15$ для случая, когда в ближайшем окружении алюминия находится один ион Dy^{3+} . Штриховыми линиями показаны ориентационные зависимости без учета парамагнитного сдвига. Индукция внешнего магнитного поля $B_0 = 0.678$ Т. Степень вырождения отдельных компонент не указана.

окружении ионов алюминия как для d -позиций, так и для a -позиций. Следует, однако, отметить, что не все теоретически возможные компоненты линии ЯМР будут экспериментально проявляться на уровне шума из-за своей маленькой интенсивности и из-за наложения различных компонент друг на друга. При этом идентификации различных компонент способствует тот факт, что величина парамагнитного сдвига, согласно (2), прямо пропорциональна внешнему магнитному полю, тогда как квадрупольный сдвиг первого порядка от поля не зависит, а сдвиг второго порядка изменяется обратно пропорционально внешнему полю в соответствии с соотношениями [1].

Для всех образцов с $x > 0$ при экспериментальном наблюдении угловых зависимостей положений d -компонент спектра ЯМР, соответствующих центральному переходу, нами было обнаружено, что отчетливо регистрируются только те компоненты линий, сдвиг которых уменьшался в 1.67 раза при изменении индукции внешнего поля от 0.6 до 1 Т, что указывает на доминирующую роль квадрупольного сдвига второго порядка. Для частного случае образца с $x = 0.15$ на рис. 2 приведены угловые зависимости наблюдаемых центральных компонент при ориентации магнитного поля в плоскости (a, b) . Такие компоненты в силу сказанного выше могут возникать прежде всего от ядер ^{27}Al , находящихся в чисто иттриевом окружении. Кроме того, в них вносят вклад ядра алюминия, для которых из-за геометрических факторов парамагнитный сдвиг мал и не превышает ширины линий центральных d -компонент, имеющих для исследованных

кристаллов величины от 7 kHz ($x = 0.15$) до 19.5 kHz ($x = 1$) в поле 0.6 Т. Однако, как показал детальный анализ парамагнитных сдвигов (см., например, рис. 1), роль таких компонент мала и их суммарный вклад не превышает 5% даже для максимальной концентрации диспрозия.

Из вышесказанного следует, что наблюдаемые сдвиги центральных d -компонент можно использовать для вычисления константы квадрупольного взаимодействия. Найденные таким способом значения $\frac{e^2qQ}{h}(d)$ приведены в таблице. При расчете использовались постоянные решетки смешанных кристаллов, определенные по дифракции рентгеновских лучей. Эти постоянные решетки удовлетворяли правилу Вегарда [17], установившего линейную зависимость многих параметров смешанных кристаллов от концентрации. Аналогичным образом по угловой зависимости a -спутников, положение которых преимущественно определялось квадрупольным сдвигом первого порядка, были рассчитаны значения $\frac{e^2qQ}{h}(a)$, также приведенные в таблице. Из таблицы можно видеть, что квадрупольные константы для обеих позиций алюминия меняются монотонно с изменением концентрации диспрозия. При этом квадрупольная константа для d -позиции Al меняется сильнее, чем предсказывает правило Вегарда. В то же время изменения квадрупольной константы для a -позиции заметно слабее.

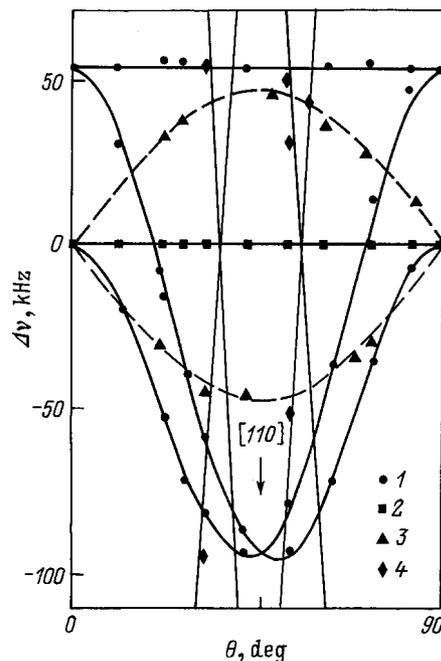


Рис. 2. Экспериментальная угловая зависимость компонент центральной части спектра ЯМР ядер ^{27}Al в поле $B_0 = 0.678$ Т для образца с $x = 0.15$. 1 — d -компоненты, соответствующие переходу $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, 2 — a -компонента, соответствующая переходу $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, 3 — a -компоненты, соответствующие переходу $\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$, 4 — d -спутники, соответствующие переходу $\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$. Сплошными линиями показаны теоретические зависимости без учета парамагнитных сдвигов.

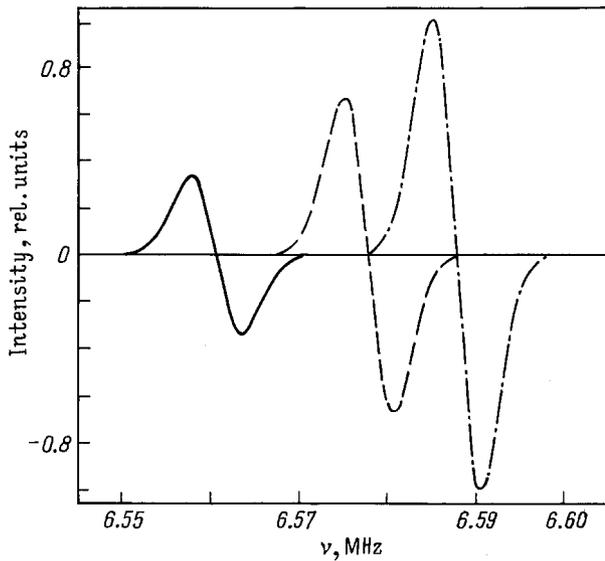


Рис. 3. Спиновые пакеты, вносящие вклад в центральную a -компоненту спектра ЯМР ядер ^{27}Al , соответствующие одному иону Dy^{3+} в ближайшем окружении ионов алюминия, находящихся в a -позициях, при $\mathbf{B}_0 \parallel [110]$. Индукция внешнего поля $B_0 = 0.593$ Т. Параметры решетки соответствуют $x = 0.15$.

Парамагнитное взаимодействие, практически не влияющее на положение видимых d -компонент и a -спутников, существенно сказывается на форме центральной a -компоненты, отвечающей переходам $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$. При этом центральная a -компонента представляет собой совокупность отдельных спиновых пакетов, соответствующих не только определенному числу парамагнитных ионов Dy^{3+} в окружении ядер Al , но и, как следует из соотношения (2), конкретным позициям ионов диспрозия. Это позволяет на основе анализа формы центральной a -компоненты получать информацию о характере взаимного расположения ионов Y^{3+} и Dy^{3+} в редкоземельной подрешетке гранатов и, следовательно, о наличии или отсутствии частичного порядка замещения [18]. В качестве примера на рис. 3 показаны спиновые пакеты, появляющиеся от одного иона Dy^{3+} в шести различных узлах октаэдрического окружения алюминия при ориентации кристалла, в которой внешнее поле параллельно кристаллографическому направлению $[110]$. Общий анализ формы центральной a -компоненты для всех исследованных смешанных гранатов проводился нами в такой же ориентации, так как в этой геометрии d - и остальные a -компоненты максимально отстоят от центральной a -компоненты. Интенсивность отдельных спиновых пакетов рассчитывалась нами, исходя из соотношения (4) для абсолютно неупорядоченного твердого раствора. Оказалось, что теоретически рассчитанные на основе соотношения (4) формы линий для всех образцов прекрасно согласовывались с наблюдаемыми экспериментально. В качестве примера на рис. 4 приведены рассчитанная и экспериментальная формы центральной a -компоненты для смешанного граната с

$x = 1.00$ и 0.15 . Полученный результат дает основания утверждать, что смешанные алюмо-иттрий-диспрозиевые гранаты представляют собой неупорядоченные твердые растворы в отличие от, например, смешанных алюмо-иттрий-лютециевых гранатов [3,6]. Следует отметить, что этот вывод согласуется с результатами исследований смешанных алюмо-иттрий-диспрозиевых гранатов методом тепловых импульсов [3,4]. Предположение об отсутствии упорядочения в исследуемых алюмо-иттрий-диспрозиевых гранатах согласуется также с монотонным изменением констант квадрупольного взаимодействия в зависимости от концентрации диспрозия (см. таблицу). В то же время в смешанных алюмо-иттрий-лютециевых

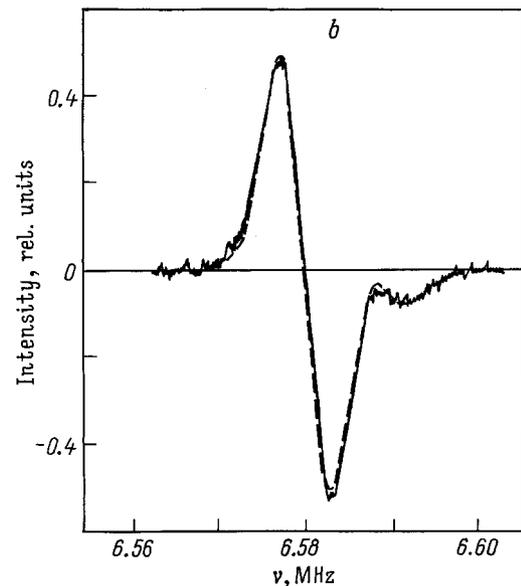
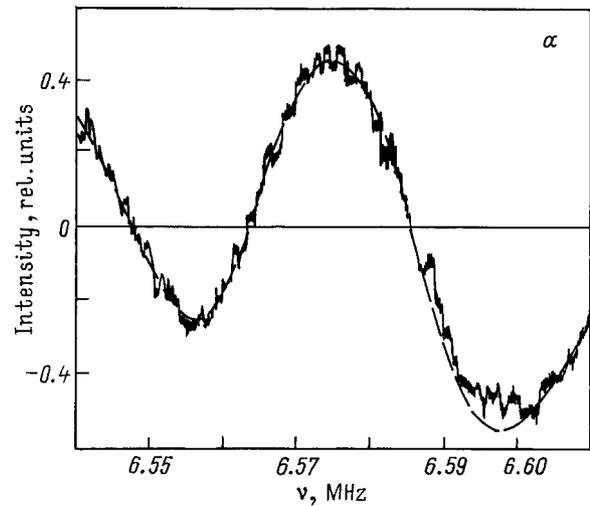


Рис. 4. Теоретическая (штриховая линия) и экспериментальная после десяти накоплений (сплошная линия) производные формы центральной компоненты спектра ЯМР ядер ^{27}Al , соответствующей a -позициям алюминия при ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel [110]$ для образцов с $x = 1.00$ (а) и 0.15 (б). Индукция внешнего поля $B_0 = 0.593$ Т.

гранатах [6] наблюдался резкий минимум $\frac{e^2qQ}{h}(d)$ при концентрации $x = 0.75$, при которой в этих твердых растворах было обнаружено структурное упорядочение [3,6].

Настоящее исследование финансировалось Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 96-02-19523 и 97-02-16810) и Госкомвузом (грант 95-0-7.1-160).

Список литературы

- [1] А.А. Каминский, Л.К. Аминов, В.Л. Ермолаев. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М. (1986). 272 с.
- [2] С.Н. Иванов, А.Н. Маклецов, В.В. Медведь. ФТТ **26**, 6, 1832 (1984).
- [3] P.Yu. Efitsenko, E.N. Khazanov, S.N. Ivanov, V.V. Medved, E.V. Charnaya. Phys. Lett. **A147**, 2, 3, 135 (1990).
- [4] С.Н. Иванов, Е.Н. Хазанов, А.В. Таранов. ЖЭТФ **89**, 11, 1824 (1985).
- [5] Ю.К. Воронько, С.Б. Гессен, А.Б. Кудрявцев. Тр. ИОФАН **29**, 3 (1991).
- [6] П.Ю. Ефищенко, В.С. Касперович, А.А. Кулешов, Е.В. Чарная. ФТТ **31**, 9, 170 (1989).
- [7] E.V. Charnaya, N.A. Grigor'eva, S.N. Ivanov, V.S. Kasperovich, E.N. Khazanov, A.V. Taranov. Phys. Stat. Sol. (a) **147**, 313 (1995).
- [8] Л.С. Воротилова, В.С. Касперович, Е.В. Чарная, Е.Н. Хазанов. ФТТ **34**, 9, 2911 (1992).
- [9] Н.А. Григорьева, С.Н. Иванов, В.С. Касперович, Е.Н. Хазанов, Е.В. Чарная. ФТТ **37**, 11, 3360 (1995).
- [10] D.T. Edmonds, A.J. Lindop. J. Appl. Phys. **39**, 2, 1008 (1968).
- [11] K.C. Brog, W.H. Jones, Jr., C.M. Verber. Phys. Lett. **20**, 3, 258 (1966).
- [12] G. Menzer. Z. für-Kristallografie. **69**, 2, 300 (1928).
- [13] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М. (1973). 262 с.
- [14] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. М. (1963). 552 с.
- [15] J.S. Smart. Effective Field Theories of Magnetism. Saunders W.B., London (1966). 393 p.
- [16] Дж. Займан. Модели беспорядка. М. (1982). 592 с.
- [17] L. Vegard. Z. Phys. **17**, 558 (1921).
- [18] E.V. Charnaya, N.A. Grigor'eva, V.S. Kasperovich. European Experimental NMR Conference. Paris (1996). Abstracts. P. 298.