

# Исследования лангатата методом ядерного магнитного резонанса

© О.А. Бузанов\*, Е.В. Чарная\*\*,\*\*\*, Cheng Tien\*\*\*, М.К. Lee\*\*\*

\* ОАО „Фомос-Материалс“,  
107023 Москва, Россия

\*\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

\*\*\* Department of Physics, National Cheng Kung University,  
71001 Tainan, Taiwan

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 11 июля 2007 г.)

Проведены исследования кристалла методом ЯМР. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^{71}\text{Ga}$  измерялась в монокристаллическом образце в диапазоне 294–500 К. Показано, что скорость релаксации линейно зависит от квадрата температуры. Форма порошкового спектра в статических условиях соответствует большим значениям константы квадрупольной связи ядер галлия. Измерения порошковых спектров при вращении под магическим углом позволили оценить величины константы квадрупольной связи галлия в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении.

Работа поддержана РФФИ (грант № 07-02-00108) и Министерством по науке Тайваня (грант OUA 95-21Т-2-017).

PACS: 61.82.Ns, 76.60.-k

## 1. Введение

Лантан галлиевый танталат,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (лангатат, LGT), представляет собой пьезоэлектрический кристалл, принадлежащий, как и кристаллический кварц, к тригональному классу 32 (пространственная группа  $P321$ ). Подобно лангаситу, изоморфный ему кристалл лангатата обладает уникальным сочетанием физических свойств, обеспечивающим его применение в пьезотехнике [1]. По сравнению с традиционными материалами (пьезокерамикой и кварцем), применяемыми в датчиках физических величин, лангатат имеет ряд преимуществ, к которым относится отсутствие пирозлеткрического эффекта и структурных фазовых переходов вплоть до температуры плавления 1450°C. LGT обладает более упорядоченной структурой по сравнению с лангаситом и, следовательно, имеет более высокую добротность, превосходящую добротность кварца [1–3]. Кроме того, LGT имеет значительно больший, чем у кварца, коэффициент электромеханической связи и кристаллографические ориентации с взаимной компенсацией положительных и отрицательных температурных зависимостей упругих модулей. Существование таких срезов позволяет реализовать акустоэлектронные устройства с параболической зависимостью частоты упругих колебаний от температуры. Это обеспечивает высокую температурную стабильность параметров устройств. Дополнительным достоинством является уникально малое поглощение акустических волн и низкая скорость поперечных объемных и поверхностных акустических волн. Перечисленные свойства лангатата обусловили большой интерес к проведению физических исследований этого кристалла. Однако исследования LGT методом ЯМР, насколько нам известно, до последнего времени не

проводились. В настоящей работе представлены результаты ЯМР-исследований температурной зависимости спин-решеточной релаксации ядер  $^{71}\text{Ga}$  в монокристаллах LGT и измерений порошковых спектров в статических условиях и при вращении под магическим углом.

## 2. Образцы и эксперимент

Для выращивания монокристаллических образцов лангатата предварительно приготавливалась шихта методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Суть этого метода описана в [4]. Исходными компонентами для получения шихты служили оксид лантана, пентаоксид тантала и металлический галлий. Состав шихты соответствовал стехиометрическому составу лангатата. Кристаллы лангатата выращивались методом Чохральского с индукционным способом нагрева тигля. В качестве тигельного материала был выбран иридий. Образцы для исследований вырезались из цилиндрических частей выращенных кристаллов. Монокристаллический образец представлял собой параллелепипед со сторонами, ориентированными вдоль кристаллографических осей. Длинная ось параллелепипеда была направлена вдоль оси  $x$ . Для проведения исследований методом вращения под магическим углом образец измельчался в порошок.

Измерения спектров ЯМР и времен спин-решеточной релаксации ядер  $^{71}\text{Ga}$  (спин  $I = 3/2$ ) для кристалла лангатата проводились на импульсном спектрометре Avance400 фирмы Bruker. Ларморовская частота прецессии составляла 122 МГц в поле 9.4 Т. Исследования проводились в температурном интервале от 294 до 500 К. Температурная стабилизация была не хуже 0.5 К. Скорость спин-решеточной релаксации определялась по вос-

становлению ядерной намагниченности после инверсии  $180^\circ$  импульсом. Положение линий ЯМР определялось относительно положения линии  $^{71}\text{Ga}$  в 1М-водном растворе  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  при 294 К.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Ионы галлия в кристалле лангатата находятся в трех различных кристаллографических позициях [5]. По позициям с октаэдрическим кислородным окружением с равной вероятностью распределены ионы тантала и галлия. Остальные пять ионов галлия находятся в двух различных тетраэдрических позициях (3 + 2). Кислородные тетраэдры и октаэдры искажены, вследствие чего градиенты внутрикристаллических электрических полей на всех ядрах галлия отличны от нуля. Большой квадрупольный момент ядер галлия ( $Q = 0.107 \text{ barn}$  для изотопа  $^{71}\text{Ga}$ ) приводит к квадрупольному расщеплению, уширению и сдвигу линий ЯМР в монокристаллических образцах и к значительному уширению порошковых ЯМР-спектров.

Сильное квадрупольное взаимодействие делает невозможным наблюдение сигналов ЯМР  $^{71}\text{Ga}$ , обусловленных сателлитными переходами  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ , даже в монокристаллических образцах LGT. Линии ЯМР, соответствующие центральному переходу  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ , также сильно уширены и перекрываются, и их положение на частотной шкале существенно зависит от ориентации кристалла в магнитном поле за счет квадрупольных эффектов второго порядка.

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^{71}\text{Ga}$  измерялась нами в монокристаллическом образце лангатата при ориентации, в которой кристаллографические оси  $x$  и  $z$  были направлены перпендикулярно квантовому магнитному полю и под углом  $45^\circ$  к нему соответственно. В такой ориентации центральные линии ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  (переход  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ), находящегося в тетраэдрическом и октаэдрическом положениях, полностью перекрывались, давая одну линию с центром на частоте около 138 ppm. Таким образом, наблюдался релаксационный процесс, усредненный по всем положениям галлия в решетке. Восстановление линии ЯМР после инвертирующего импульса хорошо описывалось экспоненциальной зависимостью вида  $1 - a \exp(-t/T_1)$ , где  $a$  — относительная интенсивность линии непосредственно после инвертирующего импульса и  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации. Зависимость времени релаксации  $T_1$  от температуры представлена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что  $T_1$  уменьшается с ростом температуры, причем, как следует из вставки, скорость релаксации  $R_1 = 1/T_1$  линейно зависит от квадрата температуры.

Квадратичная зависимость от температуры характерна для механизма ядерной спин-решеточной релаксации,

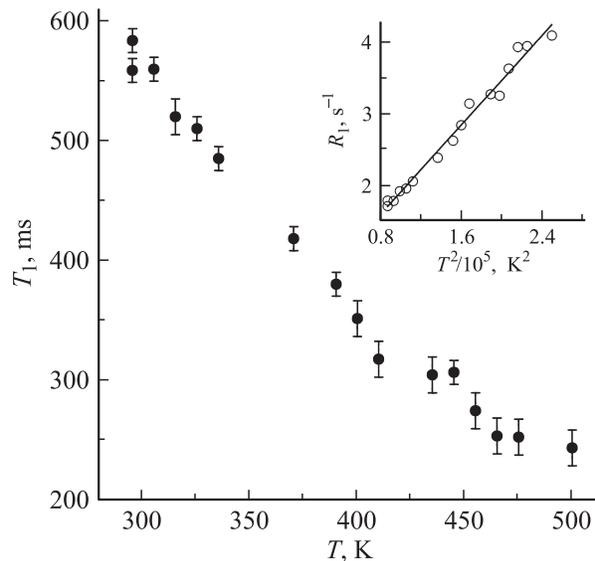
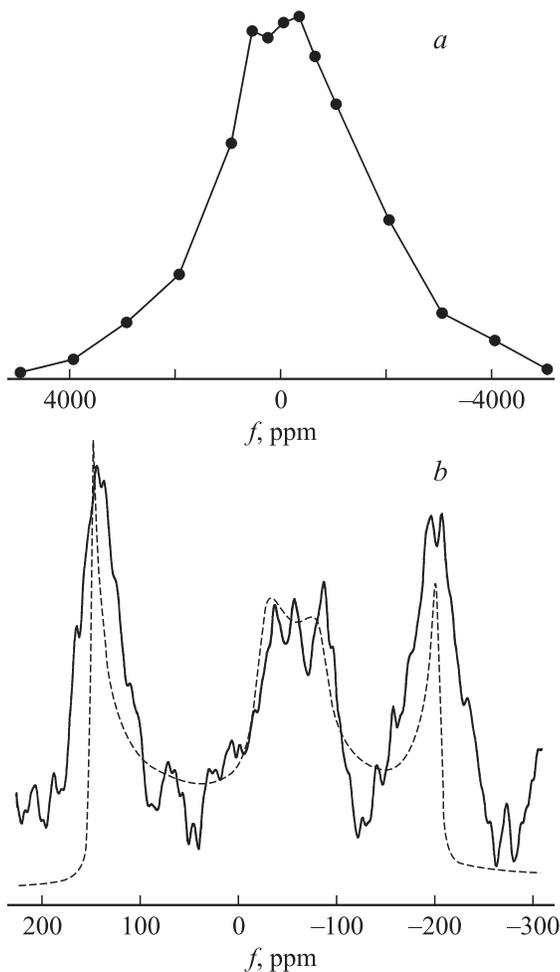


Рис. 1. Температурная зависимость времени релаксации  $T_1$  ядер  $^{71}\text{Ga}$  в монокристалле лангатата. На вставке показана зависимость скорости релаксации от квадрата температуры.

обусловленной взаимодействием ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, которые возникают при тепловых колебаниях кристаллической решетки, в диапазоне температур, близких или превышающих температуру Дебая [6]. Причем основной вклад вносят комбинационные (рамановские) процессы, осуществляемые с участием двух фононов. Квадрупольное спин-фононное взаимодействие играет доминирующую роль в релаксации ядер со спином  $I > 1/2$  для кристаллов с жесткой кристаллической решеткой и при наличии малого количества парамагнитных центров, в частности парамагнитных примесей [7]. Таким образом, проведенные исследования спиновой релаксации в кристаллах лангатата продемонстрировали отсутствие заметной ионной подвижности вплоть до температуры 500 К.

Статический спектр ЯМР изотопа  $^{71}\text{Ga}$  в порошке лангатата представлен на рис. 2, а. Наблюдаемый спектр соответствует только центральному переходу  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ . Он получен с помощью измерения интенсивности сигнала эха Хана [7] при изменении частоты заполнения импульсов. Каждому такому измерению соответствует экспериментальная точка на рис. 2, а. Использование эха Хана обусловлено тем, что в условиях сильного квадрупольного уширения поведение ядерных магнитных моментов с полуцелым спином описывается эффективным спином  $1/2$  [8]. Представленный на рис. 2, а спектр представляет собой наложение сигналов от ядер, находящихся в обеих тетраэдрических и в октаэдрических позициях. Отсутствие в порошковом спектре ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  узких линий указывает на большую величину константы квадрупольной связи как для тетраэдрического, так и для октаэдрического окружения галлия. Форма



**Рис. 2.** Порошковые спектры ЯМР  $^{71}\text{Ga}$ : *a* — статический, *b* — при вращении под магическим углом. Штриховая линия на части *b* — теоретическая аппроксимация.

спектра указывает на квадрупольную константу, превышающую 10 МГц. Большая константа квадрупольной связи означает сильное искажение симметрии кислородного окружения галлия, что согласуется с данными рентгеновских исследований [9].

Ширина спектра ЯМР на рис. 2, *a* намного превышает максимально достижимую скорость вращения ротора под магическим углом, составляющую 12 кГц, что соответствует приблизительно 98 ppm на частотной шкале. Таким образом, спектр при вращении под магическим углом (ВМУ) плохо разрешен (рис. 2, *b*). Тем не менее на нем явно выделяются три компонента спектра на частотах 150,  $-60$  и  $-200$  ppm. В соответствии с известными экспериментальными формами линий и их химическим и квадрупольным сдвигами для ядер галлия в различном кислородном окружении, а также с их теоретическими оценками [8] можно предположить, что максимумы в спектре ВМУ на частоте 150 и  $-200$  ppm отвечают галлию в тетраэдрическом положении, а максимум на частоте около  $-60$  ppm соответствует галлию в октаэдрическом окружении. Центральная часть спек-

тра ВМУ в этом предположении хорошо аппроксимируется (рис. 2, *b*) двумя линиями с изотопными химическими сдвигами  $\delta_1 = 260$  ppm и  $\delta_2 = 0$  ppm и константами квадрупольного взаимодействия  $C_{q1} = 13\,200$  МГц и  $C_{q2} = 5500$  МГц. Аппроксимация проводилась с помощью программы Dm [10]. Большие химический сдвиг и константа квадрупольной связи соответствуют галлию в тетраэдрическом окружении. При этом линии, отвечающие двум различным тетраэдрическим позициям, перекрываются друг с другом. Результаты аппроксимации согласуются с обычно наблюдаемыми величинами изотропного сдвига линии ЯМР галлия в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении, лежащими около 200 и 0 ppm соответственно [8].

## 4. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты исследований кристаллического лангата методами ЯМР показали, что спин-решеточная релаксация ядер  $^{71}\text{Ga}$  осуществляется за счет квадрупольного спин-фононного взаимодействия, характерного для кристаллов с жесткой кристаллической решеткой и содержащих малое количество парамагнитных центров. Порошковые спектры выявили большую величину констант квадрупольной связи, что соответствует сильному искажению симметрии кислородного окружения ионов галлия. Наблюдения ЯМР при вращении под магическим углом позволили оценить изотропный химический сдвиг и константу квадрупольной связи для ядер галлия в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении.

## Список литературы

- [1] И.А. Андреев. ЖТФ **76**, 80 (2006).
- [2] М.Ф. Дубовик, И.А. Андреев, Т.И. Коршикова, Е.К. Салейчук, С.А. Лебедев. А.с. № 1506951 (СССР). Бюл. **45**, 177 (1992).
- [3] R.S. Smythe. Proc. of the 1998 IEEE Int. Freq. Contr. Symp. Pasadena, California, USA (1998). IEEE, Piscataway, New Jersey (1998). P. 761.
- [4] H. Takeda, K. Sugiyama, K. Inaba, K. Shimamura, T. Fukuda. Jpn. J. Appl. Phys. (Pt 2) **36**, L919 (1997).
- [5] S. Uda, O. Buzanov. J. Cryst. Growth **211**, 318 (2000).
- [6] А.Р. Кессель. Акустический ядерный резонанс. Наука, М. (1969). 215 с.
- [7] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Мир, М. (1963). 551 с.
- [8] D. Massiot, T. Vosegaard, N. Magneron, D. Trumeau, V. Mantouillout, P. Berthet, T. Loiseau, B. Bujoli. Solid State Nucl. Magn. Res. **15**, 159 (1999).
- [9] Г.М. Кузмичева, Е.А. Тюнина, Е.Н. Доморошина, В.Б. Рыбаков, А.Б. Дубовский. Неорган. материалы **41**, 485 (2005).
- [10] D. Massiot, F. Fayon, M. Caprou, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-D. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson. Magn. Res. Chem. **40**, 70 (2002).