

УДК 532.783 : 548.14

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРЯДКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Y_xLu_{3-x}Al_5O_{12}$ МЕТОДАМИ ЯМР

П. Ю. Ефещенко, В. С. Касперович, А. А. Кулешов, Е. В. Чарная

Исследованы концентрационные зависимости величин квадрупольного расщепления и ширины линий ЯМР  $Al^{27}$  в смешанных гранатах  $Y_xLu_{3-x}Al_5O_{12}$  при  $x=3, 2.8, 2.4, 2.25, 2.0, 1.0, 0$ . По сужению линии ЯМР установлено частичное упорядочение твердого раствора с  $x=2.25$ , что коррелирует с результатами измерений концентрационных зависимостей времени фоновой релаксации в алюмоиттрий-лютециевых гранатах.

Разупорядоченность кристаллических твердых растворов или тенденция к упорядочению при определенном соотношении компонент твердого раствора должна сказываться на форме линии ЯМР ядер решетки, приводя для неупорядоченного твердого раствора к ее уширению по сравнению с монокомпонентными или упорядоченными смешанными кристаллами [1]. Причиной такого уширения являются отклонения локальной концентрации компонент  $x'$  от средней по объему величины  $x$ , входящей в химическую формулу смешанного кристалла. Пространственные флуктуации концентрации сопровождаются флуктуациями межатомных расстояний, что в сумме вызывает дополнительный разброс локальных магнитных и электрических полей на исследуемых ядрах, определяющий ширину линии ЯМР [2]. Таким образом, анализ концентрационных зависимостей формы линии ЯМР позволяет судить о степени упорядочения смешанных кристаллов.

В настоящей работе приведены результаты исследований ЯМР  $Al^{27}$  в твердых растворах  $Y_xLu_{3-x}Al_5O_{12}$ , широко используемых в современном приборостроении, при  $x=3, 2.8, 2.4, 2.25, 2.0, 1.0, 0$ . Основные измерения производились на стационарном спектрометре ЯМР РЯ-2301 при комнатной температуре. Отдельные данные получены на импульсном спектрометре MSL-300 фирмы Bruker.

Известно, что в гранатах со структурой  $R_3Al_5O_{12}$  ( $R$  — редкоземельный ион), обладающих точечной симметрией  $O_h$ , атомы Al расположены в октаэдрической ( $a$ -положения) и тетраэдрической ( $d$ -положения) позиции относительно атомов кислорода. Кислородные октаэдры и тетраэдры искажены таким образом, что кристаллическое поле в месте расположения Al имеет аксиальную симметрию с осями симметрии, направленными вдоль кубических осей ( $d$ -положения) и вдоль пространственных диагоналей куба элементарной ячейки ( $a$ -положения) [3]. В соответствии со структурой спектр ЯМР ядер  $Al^{27}$ , спин  $I$  которых равен  $5/2$ , в гранатах должен состоять в общем случае из 15 линий для  $d$ -положения и 20 линий для  $a$ -положения, отвечающих переходам  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  и  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  и расщепленных за счет квадрупольных сдвигов 1-го и 2-го порядков (т. е. пропорциональных  $e^2qQ$  и  $(e^2qQ)^2$ )

$$\nu_{\pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}} = \nu_0 \pm (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{3e^2qQ}{20} + \frac{1}{4\nu_0} \sin^2 \theta (33 \cos^2 \theta - 1) \left( \frac{3e^2qQ}{20} \right)^2,$$

$$\nu_{\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}} = \nu_0 \pm \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{3e^2qQ}{20} + \frac{1}{16\nu_0} \sin^2 \theta (5 - 21 \cos^2 \theta) \left( \frac{3e^2qQ}{20} \right)^2,$$

$$\nu \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} = \nu_0 + \frac{1}{2\nu_0} \sin^2\theta (1 - 9 \cos^2\theta) \left( \frac{3e^2qQ}{20} \right)^2,$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра,  $e$  — заряд электрона,  $eq$  — компонента  $V_{zz}$  тензора градиентов электрического поля,  $\nu_0$  — ларморовская частота,  $\theta$  — угол между осью симметрии кристаллического поля на ядре и внешним магнитным полем  $H_0$ .

Спектры ЯМР  $Al^{27}$  в чистом алюмоиттриевом гранате исследовались в работе [4], в которой определены параметры кристаллического поля для двух неэквивалентных позиций алюминия  $e^2qQ(a)$  и  $e^2qQ(d)$ . ЯМР в алюмолютециевом гранате и в смешанных кристаллах до настоящего времени не исследовался.

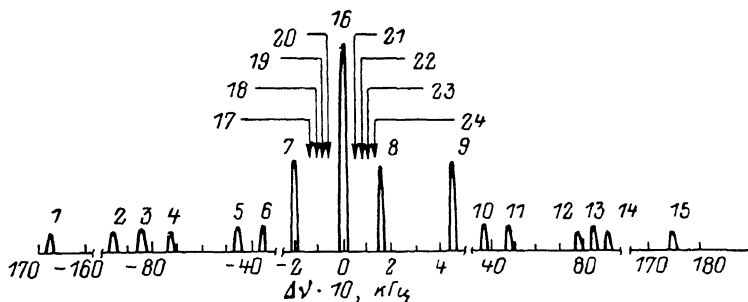


Рис. 1. Вид спектра ЯМР  $Al^{27}$  в кристалле  $Lu_3Al_5O_{12}$ .

Индексы 1—15 и 16—24 относятся к  $a_{\pm m}^{\theta}$ - и  $a_{\pm m}^{\theta}$ -компонентам линии ЯМР;  $\theta$  — углы между главными осями тензора градиентов электрического поля и  $H_0$ ;  $\pm m$  соответствуют переходам  $\pm m \leftrightarrow \pm (m-1)$ . 1 —  $d_{3/2}^{15^\circ}$ ; 2 —  $d_{3/2}^{90^\circ}$ ; 3 —  $d_{3/2}^{45^\circ}$ ; 4 —  $d_{3/2}^{75^\circ}$ ; 5 —  $d_{3/2}^{90^\circ}$ ; 6 —  $d_{3/2}^{45^\circ}$ ; 7 —  $d_{3/2}^{15^\circ}$ ; 8 —  $d_{3/2}^{75^\circ}$ ; 9 —  $d_{3/2}^{90^\circ}$ ; 10 —  $d_{3/2}^{75^\circ}$ ; 11 —  $d_{3/2}^{90^\circ}$ ; 12 —  $d_{3/2}^{45^\circ}$ ; 13 —  $d_{3/2}^{15^\circ}$ ; 14 —  $a_{3/2}^{90^\circ}$ ; 15 —  $a_{3/2}^{15^\circ}$ ; 16 — центральные компоненты, соответствующие  $a$ -позиции Al; 17 —  $a_{3/2}^{53.3^\circ}$ ; 18 —  $a_{3/2}^{65.9^\circ}$ ; 19 —  $a_{3/2}^{53.3^\circ}$ ; 20 —  $a_{3/2}^{65.9^\circ}$ ; 21 —  $a_{3/2}^{53.3^\circ}$ ; 22 —  $a_{3/2}^{65.9^\circ}$ ; 23 —  $a_{3/2}^{53.3^\circ}$ ; 24 —  $a_{3/2}^{53.3^\circ}$ .

Согласно нашим измерениям, спектр ЯМР  $Al^{27}$  в кристаллах  $Y_xLu_{3-x}Al_5O_{12}$  подобен спектру в алюмоиттриевых гранатах и некоторых родственных ему по структуре гранатах [4, 5], что соответствует сохранению в этих твердых растворах структуры гранатов «в среднем». Однако линии ЯМР в большинстве смешанных кристаллов значительно уширены по сравнению с  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Lu_3Al_5O_{12}$ . По угловой зависимости спектров ЯМР нами были рассчитаны значения  $e^2qQ(d)$  для всех исследованных образцов и  $e^2qQ(a)$  для чистых иттриевого и лютециевого гранатов. Причем для  $d$ -положений из-за уширения спутных линий (отвечающих переходам  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) в смешанных кристаллах  $e^2qQ(d)$  для повышения точности определялись по сдвигу 2-го порядка центральных компонент спектра ЯМР (переход  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ), уширенных только за счет квадрупольных эффектов 2-го порядка. Величины  $e^2qQ(a)$  измерялись по сдвигу 1-го порядка. В смешанных гранатах из-за уширения  $a$ -спутников можно было только оценить значения  $e^2qQ(a)$ , которые, как и в чистых гранатах, на порядок слабее  $e^2qQ(d)$ .

$x$	$e^2qQ(d)$ , МГц	$e^2qQ(a)$ , МГц	$\Delta$ , кГц
0	$6.40 \pm 0.03$	$1.15 \pm 0.03$	$3.25 \pm 0.15$
1	$6.23 \pm 0.05$		$5.4 \pm 0.2$
2	$5.90 \pm 0.05$		$5.5 \pm 0.4$
2.25	$5.80 \pm 0.04$		$2.9 \pm 0.2$
2.4	$5.97 \pm 0.03$		$4.4 \pm 0.2$
2.8	$6.09 \pm 0.03$		$3.2 \pm 0.2$
3	$6.04 \pm 0.03$	$0.62 \pm 0.03$	$2.60 \pm 0.15$

Полученные результаты сведены в таблицу. Отметим, что данные для  $e^2gQ$  в иттриевом гранате в пределах погрешности совпадают с данными [4]. В таблице приведены также значения ширины трех центральных компонент  $d$ -линий при ориентации образцов во внешнем магнитном поле, когда кристаллографическая ось [100] была перпендикулярна  $H_0$  ( $\theta=90^\circ$ ), а оси [010] и [001] составляли с  $H_0$  углы соответственно  $\theta=15$  и  $75^\circ$ .

На рис. 1 в качестве примера изображен вид спектра ЯМР  $Al^{27}$  в кристалле  $Lu_3Al_5O_{12}$  для этой ориентации в поле  $H_0=0.957$  Тл:  $d$ -линии, отвечающие центральному переходу, расщеплены; центральная же линия для  $a$ -положения только незначительно уширена из-за сдвига второго порядка (спутники для  $a$ -положения указаны стрелками, так как в данном масштабе они не видны).

Мы не привели в таблице данные по ширинам  $a$ -линий ЯМР и  $d$ -спутников, поскольку на форме центральной  $a$ -компоненты может сказаться сдвиг 2-го порядка, а интенсивность спутников очень мала, что не позволило надежно измерить ширину. Отметим, однако, что концентрационная зависимость ширины центральной  $a$ -линии в целом повторяла концентрационную зависимость ширины центральных  $d$ -компонент. Ширина  $d$ -са-

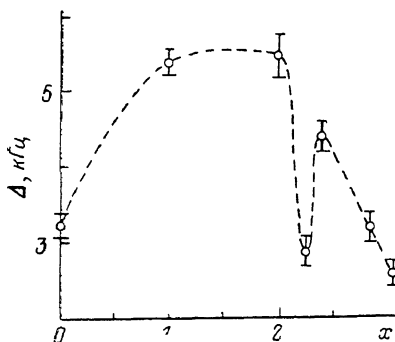


Рис. 2. Зависимость ширины  $\Delta$  центральных компонент  $d$ -линий ЯМР  $Al^{27}$  от концентрации иттрия  $x$ .

теллитов в большинстве смешанных кристаллов составляла величину порядка 100 кГц (тогда как в чистых гранатах  $\sim 10$  кГц), а ширина  $a$ -спутников — величину порядка 10 кГц. Ориентационная зависимость ширины линий ЯМР незначительна.

На рис. 2 для наглядности показана зависимость от  $x$  приведенной в таблице ширины  $\Delta$  центральных компонент  $d$ -линии. Как следует из таблицы и рис. 2, на концентрационной зависимости  $\Delta$  имеется узкий минимум при  $x=2.25$ . Значение  $\Delta$  в минимуме близко к  $\Delta$  для монокомпонентных гранатов  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Lu_3Al_5O_{12}$ , тогда как при  $x=2.4$  и  $2.0$   $\Delta$  приблизительно в два раза больше. Максимальной величины  $\Delta$  достигает при  $x=2.0$  и  $1.0$ . Полагая, что уширение линий ЯМР в смешанных кристаллах обусловлено их разупорядоченностью, можно сделать вывод, что пространственные флуктуации параметра  $x$  в  $Y_xLu_{3-x}Al_5O_{12}$  максимальны вблизи  $x/3 \simeq 1/2$ , как и должно быть для неупорядоченных твердых растворов. Минимум для  $x=2.25$  ( $x/3=3/4$ ) соответствует упорядочению кристалла  $Y_{2.25}Lu_{0.75}Al_5O_{12}$ , т. е. особой точке на диаграмме состояний, с образованием кубической сверхрешетки [6]. Однако это упорядочение носит, по-видимому, частичный характер, так как спутники в кристалле  $Y_{2.25}Lu_{0.75}Al_5O_{12}$  уширены сильнее (до 40 кГц), чем в монокомпонентных гранатах, хотя и значительно слабее, чем в других смешанных кристаллах.

Следует отметить, что возникновение на фоне отсутствия дальнего порядка некоторых элементов ближнего порядка (кластеризации) может за счет квадрупольных сдвигов приводить к дополнительному уширению линии ЯМР, вплоть до ее расщепления при высокой степени кластеризации. Пространственные флуктуации концентрации могут также служить дополнительными центрами рассеяния высокочастотных акустических фононов и вследствие этого вызывать ускорение фононной релаксации и уменьшение ахизеровского поглощения ультразвука в смешанных кристаллах. В таком случае при  $x=2.25$  для частично упорядоченного твердого раствора должен иметься максимум на концентрационных за-

висимостях времени фоновой релаксации и коэффициента ахиэзеровского поглощения, что и наблюдалось в работе [7].

Таким образом, в настоящей работе впервые метод ЯМР применен для установления упорядоченности смешанных кристаллов и показано, что ЯМР может служить для исследования степени порядка в смешанных кристаллах, дополняя распространенные методы структурного анализа. Отметим, что в электронном парамагнитном резонансе эффекты сужения резонансной линии при упорядочении наблюдались в [8].

В заключение авторы выражают благодарность С. Н. Иванову, Е. Н. Хазанову и В. В. Медведю за стимулирование работы и предоставление кристаллов и В. А. Ацаркину за обсуждение полученных результатов.

#### Список литературы

- [1] Микушев В. М., Чарная Е. В., Шутилов В. А., Гранде Э. // Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 73—76.
- [2] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [3] Menzer G. // Z. für Kristallografie. 1928. V. 69. N 2. P. 300—396.
- [4] Brog K. C., Jones W. H., Verber C. M. // Phys. Lett. 1966. V. 20. N 3. P. 258—260.
- [5] V. H. Schmidt, E. D. Jones // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 5. P. 1978—1986.
- [6] Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М.: Наука, 1983. 277 с.
- [7] Иванов С. Н., Хазанов Е. Н., Таранов А. В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 1. С. 20—22.
- [8] Ацаркин В. А. // ЖЭТФ. 1962. Т. 43. № 3 (9). С. 839—840.

Ленинградский государственный университет  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 апреля 1989 г.