

Влияние порядка замещения на релаксацию ядер алюминия в смешанных кристаллах гранатов $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$

© Е.В. Чарная, С. Тien*, Т.У. Нер*, С.Н. Иванов**, Е.Н. Хазанов**

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

* Department of Physics, National Cheng Kung University, 701 Tainan, Taiwan

** Институт радиотехники и электроники Российской академии наук, 101999 Москва, Россия

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2003 г.)

Методом ЯМР проведены измерения времени спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al , находящихся в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении, в смешанных алюмо-иттриевых гранатах $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ при $0 \leq x \leq 3$. Для обеих кристаллографических позиций обнаружен максимум на концентрационной зависимости времени релаксации при $x = 0.75$, коррелирующий с минимумом ширины линии ЯМР, соответствующим упорядочению при замещении ионами иттрия и лютеция додекаэдрических позиций в решетке гранатов.

Работа поддерживалась программой Интеграция (грант № А0147) и Госкомитетом по науке Тайваня (грант № 91-2112-М-006-017).

Одной из наиболее сложных и важных в практическом плане задач физики смешанных кристаллов является выявление характера замещения решеточных позиций ионами различного сорта, а также влияние характера замещения на различные свойства твердых растворов [1,2]. В зависимости от соотношения энергии взаимодействия ионов смешиваемых компонентов и их радиусов возможно случайное распределение ионов по узлам кристаллической решетки или установление упорядочения во взаимном расположении ионов различного сорта. Возникающий при этом ближний порядок выражается либо в кластеризации твердого раствора, либо в некоторой регулярности в чередовании ионов смешиваемых компонент, которая в случае сильных коореляций приводит к появлению дальнего порядка, в частности к формированию сверхрешетки при определенных концентрациях. Известно, что порядок замещения существенно сказывается на многих физических свойствах смешанных кристаллов, определяя, например, особенности на концентрационных зависимостях электропроводности в сплавах [2,3], длин химических связей (см. работу [4] и ссылки в ней), люминесценции [5], а также электропроводности и затухания ультразвука в диэлектрических и полупроводниковых твердых растворах [6].

Выявление упорядоченности в смешанных кристаллах представляет собой достаточно сложную задачу. Рентгеновские методы и рассеяние нейтронов позволяют получить однозначную информацию в основном относительно формирования сверхрешетки, хотя методы диффузного рассеяния нейтронов и являются полезными при частичном упорядочении твердых растворов [1]. С другой стороны, поскольку основные параметры ядерного магнитного резонанса (ЯМР), такие как форма линии, химический сдвиг и времена релаксации, очень чувствительны к локальным изменениям структуры кристаллов,

можно предположить, что ЯМР должен давать полезную информацию о характере взаимного расположения ионов в смешанных кристаллах, особенно в случае неполного упорядочения. Действительно, ЯМР использовался для изучения порядка замещения в ряде смешанных гранатов и алюминатов [7,8], а также в двойных и тройных полупроводниковых твердых растворах [9,10]. В этих работах для установления характера замещения ионами узлов кристаллической решетки использовался анализ формы линии ЯМР и химического сдвига. Однако до сих пор не рассматривался вопрос о влиянии упорядочения в диэлектрических смешанных кристаллах на ядерные релаксационные процессы, и в частности на ядерную спин-решеточную релаксацию.

В настоящей работе исследуется спин-решеточная релаксация ядер ^{27}Al в смешанных кристаллах алюмо-иттрий-лютециевых гранатов $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$, при $0 \leq x \leq 3$ и анализируется взаимосвязь времени спин-решеточной релаксации ядер алюминия с порядком замещения в этих твердых растворах.

Несмотря на то, что алюмо-иттриевые и алюмо-лютециевые гранаты, $Y_3Al_5O_{12}$ и $Lu_3Al_5O_{12}$, соответствующие крайним концентрациям $x = 0$ и 3, хорошо исследованы в связи с их широким практическим применением [11], их твердые растворы изучены в значительно меньшей степени. На возможность частичного упорядочения в смешанных кристаллах $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ впервые указывалось в [7] на основании проведенных исследований концентрационной зависимости времени релаксации тепловых фононов, коэффициента затухания ультразвука и ширины линии ЯМР. Позднее в [12] методом многоквантового ЯМР при вращении под магическим углом было выявлено упорядочение в замещении узлов кристаллической решетки ионами Y и Lu при концентрациях x , близких к $x = 0.75$.

Постоянная решетки a и константы квадрупольного взаимодействия для ядер ^{27}Al в октаэдрическом $(e^2qQ/h)_{\text{oct}}$ и тетраэдрическом $(e^2qQ/h)_{\text{tet}}$ окружении в исследованных смешанных гранатах

| x | $a, \text{\AA}$ | $(e^2qQ/h)_{\text{oct}}, \text{MHz}$ | $(e^2qQ/h)_{\text{tet}}, \text{MHz}$ |
|------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 12.008 | 0.65 ± 0.01 | 6.05 ± 0.01 |
| 0.2 | 12.002 | 0.82 ± 0.03 | 6.07 ± 0.03 |
| 0.6 | 11.989 | 0.91 ± 0.03 | 6.09 ± 0.03 |
| 0.75 | 11.984 | 0.92 ± 0.02 | 5.98 ± 0.03 |
| 1 | 11.976 | 1.04 ± 0.03 | 6.07 ± 0.04 |
| 2 | 11.945 | 1.16 ± 0.03 | 6.17 ± 0.05 |
| 3 | 11.914 | 1.20 ± 0.02 | 6.24 ± 0.02 |

1. Эксперимент

Монокристаллы смешанных гранатов $\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с $x = 0, 0.2, 0.6, 0.75, 1, 2$ и 3 были выращены методом Чохральского. Согласно исследованиям, проведенным методом дифракции рентгеновских лучей, смешанные гранаты имеют ту же структуру, что и чистые алюмо-иттриевый и алюмо-лютециевый гранаты: кубическая симметрия, пространственная группа $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$. При этом постоянная решетки меняется от 12.008\AA для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ до 11.914\AA для $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (см. таблицу). В одной элементарной ячейке решетки гранатов находится 40 ядер алюминия, расположенных в двух различных кристаллографических позициях, соответствующих октаэдрическому (16 ядер) и тетраэдрическому (24 ядра) кислородному окружению [13]. Кислородные октаэдры и тетраэдры искажены таким образом, что внутрикристаллическое электрическое поле на ядрах алюминия имеет аксиальную симметрию и направлено вдоль диагоналей элементарной ячейки для октаэдрической позиции и вдоль кубических осей для тетраэдрической позиции. В соответствии с решеткой гранатов статический спектр ЯМР ^{27}Al (спин $I = 5/2$) для произвольной ориентации монокристаллических образцов относительно внешнего квантующего магнитного поля представляет собой совокупность 25 линий. При вращении под магическим углом спектр состоит из двух наборов линий, соответствующих октаэдрической и тетраэдрической кристаллографическим позициям, положение и форма которых определяются химическим сдвигом и квадрупольным взаимодействием с параметром асимметрии η_Q , равным нулю [14].

В настоящей работе измерения спектров ЯМР и времени спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al производились на импульсном спектрометре Avance 400 фирмы Bruker при вращении под магическим углом с частотой 12 kHz при комнатной температуре. Ларморовская частота прецессии равнялась 104.3 MHz . Положение линий спектра определялось относительно сигнала ЯМР от одномолярного водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Времена спин-решеточной релаксации измерялись по восстановлению центральных линий спектра, соответствующих

октаэдрической и тетраэдрической позициям, после инвертирующего 180° импульса.

2. Результаты и обсуждение

Центральная часть спектра ЯМР ^{27}Al при вращении под магическим углом для всех исследованных образцов состоит из узкой линии, соответствующей октаэдрической позиции алюминия, и уширенной линии, отвечающей тетраэдрической позиции. Центральная часть спектра для состава с $x = 2$ показана на рис. 1. Такой вид спектра полностью согласуется с данными исследований как номинально чистых, так и смешанных гранатов [12,14]. Различие в ширинах линий, отвечающих двум позициям алюминия, обусловлено различием констант квадрупольного взаимодействия на порядок величины. Значения квадрупольных констант для всех исследованных смешанных кристаллов, найденные по форме центральной линии для тетраэдрической позиции и по форме полного спектра для октаэдрической позиции, приведены в таблице. Кроме того, по результатам измерений спектров были определены ширины центральных линий ЯМР, относящихся к октаэдрической позиции. Зависимость ширины от состава гранатов приведена на рис. 2.

Времена спин-решеточной релаксации для обеих кристаллографических позиций в зависимости от состава гранатов также представлены на рис. 2. Для всех исследованных гранатов время релаксации ядер в тетраэдрической позиции было больше, чем в октаэдрической. Как видно, на концентрационной зависимости времен релаксации наблюдается максимум в области $x \sim 0.75$. Этот максимум коррелирует с минимумом ширины линии ядер алюминия в октаэдрической позиции.

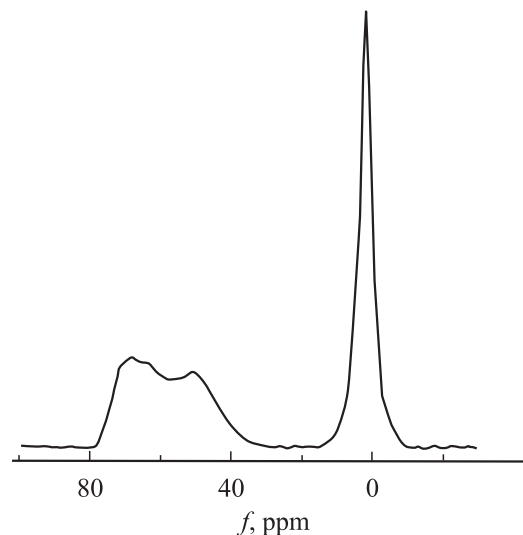


Рис. 1. Центральная часть спектра ЯМР ^{27}Al при вращении под магическим углом для состава с $x = 2$. Широкая и узкая линии обусловлены ядрами алюминия в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении соответственно.

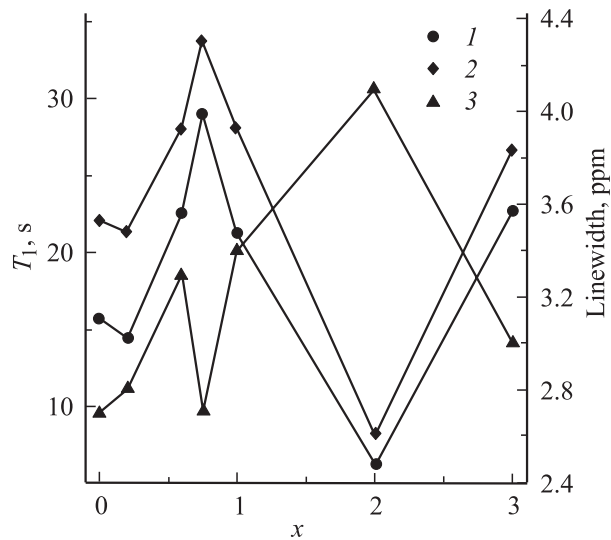


Рис. 2. Зависимость времен спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al в октаэдрической (1) и тетраэдрической (2) позициях и ширины линии ЯМР для октаэдрической позиции (3) от состава смешанных гранатов. Сплошные линии, соединяющие экспериментальные точки, проведены для наглядности.

В работах [7,12] методами тепловых импульсов, акустики, стационарного ЯМР и в особенности импульсного многоквантового ЯМР было показано, что структура смешанных алюмо-иттрий-лютециевых гранатов около концентрации $x = 0.75$ характеризуется значительной степенью упорядочения в расположении ионов иттрия и лютеция по узлам кристаллической решетки, следствием чего является, в частности, сужение линий ЯМР для этого состава по сравнению с другими смешанными гранатами. Обнаруженная корреляция ширины линии ЯМР ^{27}Al с временами спин-решеточной релаксации позволяет предположить, что порядок замещения сказывается также на скорости ядерной релаксации.

В диэлектрических кристаллах спин-решеточная релаксация ядер, обладающих квадрупольным моментом, преимущественно идет за счет взаимодействия ядерных квадруполь с динамическими градиентами электрических полей, возникающих при тепловых колебаниях кристаллической решетки [15]. При температурах выше долей градуса Кельвина основной вклад в релаксацию вносят двухфононные рамановские процессы. В приближении Дебая для спектра тепловых колебаний выражение для времени спин-решеточной релаксации приводится к виду

$$T_1^{-1} = A_2 I_6 / \rho^2 v^5, \quad (1)$$

где I_6 — интеграл Дебая, ρ — плотность, v — скорость звука, а множитель A_2 пропорционален квадрату константы квадрупольной связи [15]. Таким образом, на концентрационную зависимость времени спин-решеточной релаксации в основном влияет изменение константы квадрупольного взаимодействия, а также фононного спектра.

В решетке чистых иттриевых гранатов ионы алюминия как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом кислородном окружении имеют шесть соседних ионов иттрия, расположенных в додекаэдрических позициях [11]. В смешанных гранатах ионы иттрия и лютеция распределены по додекаэдрическим позициям, так что алюминий оказывается в окружении, которое определяется характером замещения. Для разупорядоченного твердого раствора с концентрацией x вероятность $P(n, x)$ того, что Al имеет в окружении n ионов Y и $6-n$ ионов Lu, дается биномиальным распределением

$$P(n, x) = \left\{ \frac{6!}{n!(6-n)!} \right\} \left(\frac{x}{3} \right) \left(1 - \frac{x}{3} \right)^{6-n}. \quad (2)$$

В частично упорядоченных твердых растворах распределение ионов изменяется, приводя к более высокой вероятности для некоторых n .

Изменения в характере окружения алюминия могут влиять на распределение внутрикристаллических электрических полей и на величину константы антиэкранирования и, следовательно, приводят к зависимости динамических градиентов электрических полей от порядка замещения. Однако экспериментальные данные, представленные в таблице, показывают, что для константы квадрупольного взаимодействия влияние упорядочения слабо проявляется в отклонении от монотонной концентрационной зависимости только для алюминия в тетраэдрических позициях и не может обеспечить наблюдаемое значительное возрастание времени релаксации в области упорядочения в смешанных гранатах. Таким образом, следует предположить, что характер замещения в твердых растворах приводит к значительному изменению в спектре тепловых колебаний кристаллической решетки по сравнению с фоннным спектром для неупорядоченных смешанных кристаллов. Такого рода изменения должны сказываться на величине температуры Дебая, однако в настоящее время данные о температуре Дебая в смешанных гранатах в литературе отсутствуют.

Таким образом, в настоящей работе впервые проведены измерения скорости спин-решеточной релаксации для ядер алюминия во всем ряду смешанных алюмо-иттрий-лютециевых гранатов и выявлена корреляция времени релаксации с шириной линии ЯМР для ионов в октаэдрической позиции. Показано, что максимум на концентрационной зависимости T_1 соответствует составу с $x = 0.75$, которому по данным метода многоквантового ЯМР при вращении под магическим углом отвечает максимальная степень порядка замещения. Влияние упорядочения в смешанных гранатах на спин-решеточную релаксацию интерпретируется на основании предположения об изменении спектра тепловых колебаний решетки. Полученные в работе результаты показывают принципиальную возможность использования измерений времен ядерной спин-решеточной релаксации для получения информации о порядке замещения в смешанных диэлектрических кристаллах.

Список литературы

- [1] Дж. Займан. Модели беспорядка. М. (1982). 592 с.
- [2] А.И. Китайгородский. Смешанные кристаллы. М. (1983).
- [3] С.В. Козырев, А.Ю. Маслов. ФТП **22**, 433 (1988).
- [4] H.M. Vieth, S. Vega, N. Yellin, D. Zamir. J. Phys. Chem. **95**, 1420 (1991).
- [5] Л.Г. Григорьева, Д.К. Миллерс, А.В. Номоев, И.С. Лисицкий, Т.Л. Лихолетова. Изв. АН Латв. ССР **3**, 46 (1988).
- [6] Ю.П. Ефищенко, Е.В. Чарная. ФТТ **32**, 2436 (1990).
- [7] P.Y. Efitsenko, E.N. Khazanov, S.N. Ivanov, V.V. Medved, E.V. Charnaya. Phys. Lett. A **147**, 135 (1990).
- [8] E.V. Charnaya, N.A. Grigorieva, S.N. Ivanov, V.S. Kasperovich, E.N. Khazanov. Phys. Stat. Sol. (b) **213**, 433 (1999).
- [9] K. Beshah, D. Zamir, P. Becla, P.A. Wolff, R.G. Griffin. Phys. Rev. B **36**, 6420 (1987).
- [10] L. Frydman, J.S. Harwood. J. Am. Chem. Soc. **117**, 5367 (1995).
- [11] А.А. Каминский, Л.К. Аминов, В.Л. Ермолаев. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М. (1986). 272 с.
- [12] E.V. Charnaya, C. Tien, J.J. Lu, R.R. Wu, S.N. Ivanov, E.N. Khazanov. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 8775 (2001).
- [13] R.Z. Menzer. Z. Kristallogr. **69**, 300 (1929).
- [14] N. Gautier, M. Gervais, C. Landron, D. Massiot, J.-P. Coutures. Phys. Stat. Sol. (a) **165**, 329 (1998).
- [15] А.Р. Кессель. Ядерный акустический резонанс. М. (1969). 216 с.