

УДК 539.184; 539.22

© 1990

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ МЕТОДОМ ЯМР ${}^7\text{Li}$ И ${}^{11}\text{V}$

Ю. Н. Иванов, Я. В. Бурак, К. С. Александров

В температурном интервале 80—300 К изучены спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{11}\text{V}$  в монокристаллическом  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Определены тензоры ГЭП на исследуемых ядрах. Во всем исследованном температурном интервале не обнаружено аномального поведения квадрупольного взаимодействия, что ставит под вопрос вывод о наличии фазовых переходов и несоизмеримой фазы, сделанный в [1, 2] по результатам рентгеноструктурного анализа.

Кристалл тетрабората лития (ТБЛ) принадлежит тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4_1cd$ ,  $Z=8$ ,  $a=9.477 \text{ \AA}$ ,  $c=10.286 \text{ \AA}$  [1, 2]) и является пироэлектриком с полярной осью вдоль направления [001]. Недавно в работах [1, 3] сообщалось об обнаружении по результатам рентгенографических исследований структурных и сверхструктурных характеристик ТБЛ несоизмеримой фазы и удивительного каскада фазовых переходов: количество и величина скачков параметров решетки зависят от порядкового номера термоциклирования.

Для изучения микроскопических характеристик ТБЛ в настоящей работе были изучены спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  ${}^7\text{Li}$  ( $I_{\text{Li}}=3/2$ ) и  ${}^{11}\text{V}$  ( $I_{\text{V}}=3/2$ ). ЯМР на ядрах с квадрупольным моментом ( $I > 1/2$ ) чрезвычайно чувствителен к изменениям структуры кристаллов и позволяет получить данные о величине и симметрии градиентов электрического поля (ГЭП) в месте расположения исследуемых ядер. Особенно ценную информацию ЯМР квадрупольных ядер дает при исследовании несоизмеримых кристаллов [4]. В этом случае из-за модуляции ГЭП волной несоизмеримых смещений наблюдаются аномальные изменения в форме линий спектров ЯМР. По ориентационным и температурным зависимостям формы линий спектров ЯМР можно судить о характере искажений и симметрии несоизмеримой структуры.

Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{11}\text{V}$  кристалла ТБЛ размером  $7 \times 7 \times 7$  мм были записаны на мостовых датчиках спектрометра ЯМР-213М со сверхпроводящим соленоидом [5, 6] в поле 5 Тл в температурном интервале 80—300 К. Точность стабилизации температуры образца не хуже  $\pm 0.1$  К, а его ориентации в магнитном поле  $\pm 0.2^\circ$ .

Спектр ЯМР ядер со спином  $I=3/2$  ( ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{11}\text{V}$ ) в случае сильного внешнего магнитного поля, когда энергия зеемановского взаимодействия значительно больше энергии взаимодействия квадрупольного момента ядра с внутрискристаллическим полем, состоит из трех линий с отношением интенсивностей 3 : 4 : 3 [7]. Положение центральной компоненты, соответствующей переходу  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ , в первом порядке теории возмущений зависит только от энергии зеемановского взаимодействия, а тензор ГЭП полностью определяется из ориентационной зависимости квадрупольных расщеплений — разности частот переходов  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  и  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  [8]. Спектр ЯМР монокристалла представляет собой суперпозицию спектров магнитно-неэквивалентных ядер, и в общем случае количество линий в спектре определяется числом этих ядер. В элементарной ячейке

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  восемь формульных единиц, и в общей ориентации магнитного поля спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  состоит из центральной линии и 64 спутников. Однако спектры существенно упрощаются, если магнитное поле лежит в какой-либо из кристаллографических плоскостей. На рис. 1 приведены спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  при  $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$  (а) и  $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$  (б), они содержат только по 9 линий. Расщепление центральной компоненты спектра при  $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$  обусловлено квадрупольным сдвигом второго порядка.

Параметры тензоров ГЭП на ядрах  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$  в ТБЛ были определены из ориентационных зависимостей квадрупольного расщепления при вращении кристалла вокруг осей  $a$  и  $c$ . Для определения относительных знаков недиагональных компонент тензоров ГЭП дополнительно исследовалось вращение вокруг направления  $[110]$ .

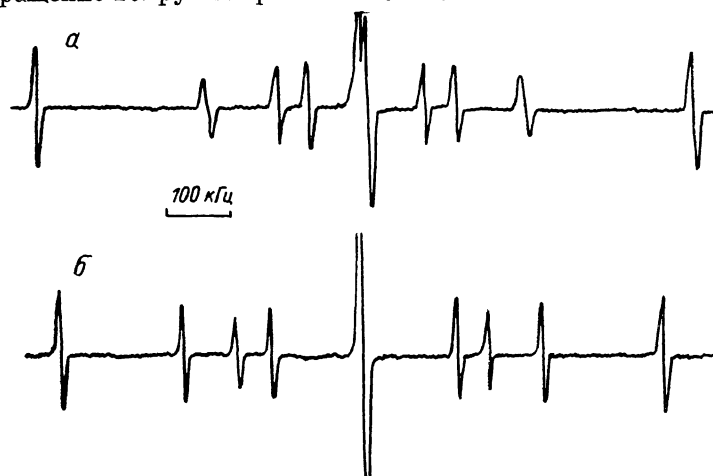


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  в монокристаллическом  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Основу структуры ТБЛ составляет группа из двух неплоских колец, состоящих из шести чередующихся атомов бора и кислорода, причем два атома бора и один атом кислорода принадлежат одновременно обоим кольцам (рис. 2) [2]. В соответствии с этим атомы бора занимают две структурно-неэквивалентные позиции [2]: один расположен в центре тетраэдра, а другой — в центре плоского треугольника из атомов кислорода. Най-

Главные значения  $\gamma_i$  и направляющие косинусы\*  $\mu$  относительно кристаллографических осей  $a=b, c$  ТБЛ тензоров квадрупольного взаимодействия ( $e^2q_{ii}Q/h$ )  $B_I, B_{II}, ^7\text{Li}$  (в обозначениях [2])

$\gamma_i, \text{кГц}$	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
		$B_I$	
$\gamma_z = 2550.8$	0.0952	0.5011	0.8601
$\gamma_x = -1046.2$	0.9934	0.0075	-0.1143
$\gamma_y = -1504.6$	0.0638	0.8653	-0.4971
		$B_{II}$	
$\gamma_z = 513.2$	-0.4288	0.8614	0.2723
$\gamma_x = -126.8$	0.4052	-0.0860	0.9101
$\gamma_y = -386.4$	0.8074	0.5007	-0.3122
		$^7\text{Li}$	
$\gamma_z = 104.4$	0.8434	0.4920	0.2158
$\gamma_x = -4.8$	-0.2190	-0.0519	0.9743
$\gamma_y = -99.6$	-0.4906	0.8690	-0.0640

\* Остальные 15 наборов значений направляющих косинусов для кристаллографически эквивалентных положений ядер бора получаются из приведенных в таблице операций вращения и отражения, принадлежащих точечной группе симметрии ТБЛ ( $4mm$ ).

денные из анализа ориентационных зависимостей спектров ЯМР (рис. 3) два типа тензоров ГЭП на ядрах бора (см. таблицу) — один с константой квадрупольной связи (ККС)  $K=e^2q_{zz}Q/h=513.2$  кГц и параметром асимметрии  $\eta=(q_{xx}-q_{yy})/q_{zz}=0.51$  и второй с  $K=2550.8$  кГц и  $\eta=0.18$  — могут быть однозначно соотнесены с соответствующими кристаллографическими позициями. Действительно, величина ГЭП на атомах бора, находящихся в слабоискаженных тетраэдрических позициях, должна быть значительно меньше, чем на ядрах, занимающих центр треугольника. Кроме того, в последнем случае в соответствии с локальной симметрией ядер бора тензор ГЭП имеет небольшой параметр асимметрии, а направление главной оси его совпадает с нормалью к плоскости  $O_I O_{II} O_{III}$  (в обозначениях работ [2], рис. 2) в пределах экспериментальной погрешности  $\sim 0.2^\circ$ . Такой высокой точности удалось достичь благодаря большой ККС для одного из структурно-неэквивалентных ядер  $^{11}\text{B}$ , которая определяет сильную анизотропию спектров ЯМР. Существенные изменения происходят в спектрах уже при изменении ориентации кристалла на доли углового градуса. Это накладывает жесткие требования на точность ориентации кристалла в магнитном поле.

Изучение формы линий спутников (переходы  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) и

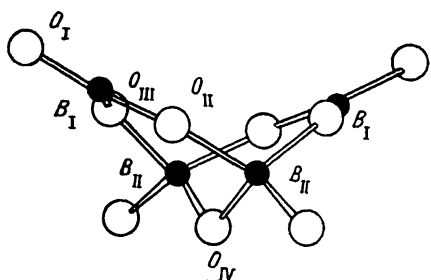


Рис. 2. Основная структурная единица бор-кислородного каркаса ТБЛ. Вид вдоль оси  $a$  [2].

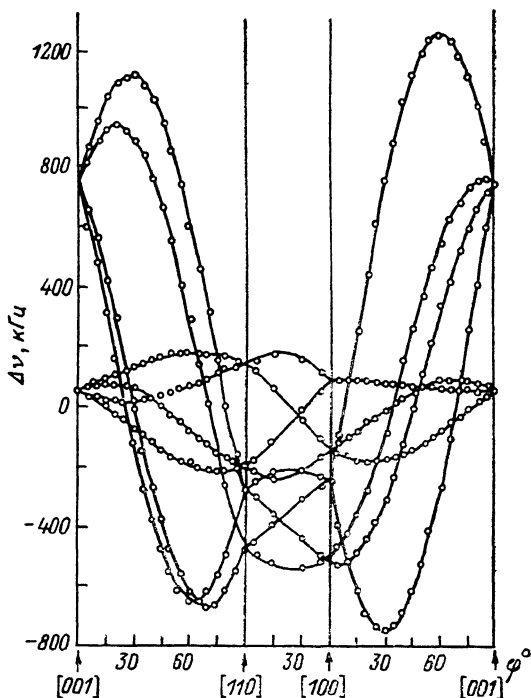


Рис. 3. Ориентационные зависимости квадрупольных расщеплений спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  в тетраборате лития (точки).

Сплошные кривые рассчитаны по методу [2].

центральной компоненты (переход  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) показывает, что ширина их одинакова, а отношение интенсивностей близко к теоретическому (рис. 1). Это обстоятельство с учетом сильно анизотропного характера спектров ЯМР не согласуется с выводом работ [1, 3] о существовании несоизмеримой фазы в ТБЛ и указывает также на отсутствие заметного количества примесей, дислокаций и других искажений решетки, приводящих к разбросу величин ГЭП на ядрах и сильному уширению спутников. Об отсутствии парамагнитных примесей в кристалле можно судить и по большому времени спин-решеточной релаксации как для ядер  $^7\text{Li}$ , так и  $^{11}\text{B}$  (десятки секунд). Во всем исследованном интервале температур (85—300 К) не обнаружено каких-либо изменений в ККС или ориентации главных осей тензоров ГЭП на ядрах бора в ТБЛ, что указывает на «жесткость» в указанном температурном интервале бор-кислородного каркаса.

Квадрупольные расщепления в спектрах ЯМР  $^7\text{Li}$  существенно меньше (максимальная величина около 50 кГц), и поэтому получить с такой же точностью, как и для ядер  $^{11}\text{B}$ , параметры тензора ГЭП в месте расположения ядер лития невозможно. Тем не менее, поскольку в структуре ТБЛ

все ядра лития занимают кристаллографически эквивалентные положения, спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  существенно проще и достаточно хорошо разрешены. Так же как и в спектрах бора, ширины боковых и центральной компонент линий ЯМР лития одинаковы.

Нами проведены тщательные исследования температурных зависимостей спектров ЯМР лития в ТБЛ. Особое внимание было уделено температурным интервалам 155—115 и 100—85 К, в которых в [1, 3] были обнаружены фазовые переходы. Эти области исследованы с температурным шагом  $\Delta T = 1$  К. В [1, 3] отмечалось, что количество фазовых переходов и величина скачков параметров решетки зависят от порядкового номера термоциклирования образца, а время релаксации кристаллов ТБЛ равно ~3 неделям. Для изучения влияния термоциклирования на спектры ЯМР температурные и ориентационные зависимости снимались сериями (до десяти в отдельных ориентациях), а затем после длительного перерыва (более месяца) были повторены. Заметного влияния порядкового номера тер-

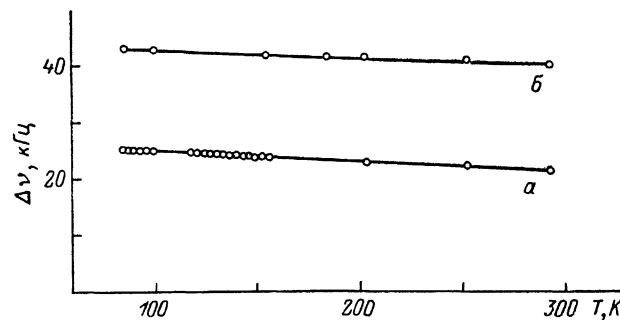


Рис. 4. Температурные зависимости квадрупольного расщепления спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в ТБЛ.

моциклирования на спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в ТБЛ обнаружено не было. В таблице приведены параметры тензора ГЭП на ядрах лития при 85 К, а на рис. 4 — температурные зависимости квадрупольного расщепления при  $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$  (а) и  $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$  (б). В этих ориентациях спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  имеют наиболее простой вид — они состоят из центральной и двух боковых компонент. Как видно из рис. 3, с ростом температуры ККС лития падает с  $K = 104.4$  кГц при  $T = 85$  К до  $K = 93.5$  кГц при  $T = 293$  К. Незначительно изменяются в этом температурном интервале ориентация главных осей тензора ГЭП и его параметр асимметрии. Небольшая величина и линейный по температуре характер этих изменений позволяют связать их не со структурной перестройкой ТБЛ, а с уменьшением амплитуды тепловых колебаний ионов лития.

Таким образом, приведенные выше данные по исследованию ЯМР квадрупольных ядер в ТБЛ с учетом высокой чувствительности метода к структурным изменениям позволяют исключить возможность существования несоизмеримой фазы в этом кристалле в интервале температур 80—300 К. Скачкообразный характер изменений параметров решетки ТБЛ достаточно убедительно был объяснен в работе [8] с позиций пироэлектрических свойств кристалла. С понижением температуры в ТБЛ быстро растет пироэлектрический коэффициент, поэтому изменение температуры приводит к возникновению сильных электрических полей. Эти поля в результате обратного пьезоэффекта приводят к деформации кристалла. Электрические разряды резко уменьшают величину электрического поля и вызывают скачкообразное изменение размеров образца. Существование электрических разрядов в ТБЛ было обнаружено в работе [10] по световым вспышкам, названным в [10] термосцинтилляциями. Если предположить, что упомянутые явления происходят в основном вблизи дислокаций, примесей и т. д., т. е. искажениям подвержена сравнительно небольшая часть кристалла, то возникающие электрические поля и де-

формации кристалла сильно неоднородны и приводят к большому разбросу ГЭП на ядрах в этих областях. Это в свою очередь вызывает столь значительное уширение спателлитов от указанных ядер, что интенсивность их падает практически до нуля и они не оказывают заметного влияния на спектры ЯМР.

#### Список литературы

- [1] Зарецкий В. В., Бурак Я. В. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 4. С. 198—201.
- [2] Krogh-Moe J. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 3. P. 190—193.
- [3] Зарецкий В. В., Бурак Я. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 80—84.
- [4] Aleksandrova I. P. (cap. V), Blinc R. e. a. (cap. IV). Incommensurate Phases in Dielectrics. 1. Fundamentals / Ed. R. Blinc a. A. P. Levanyuk. North—Holland, Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo, 1986. P. 143—308.
- [5] Макиевский И. Я., Меньшиков В. В., Лыбзиков Г. Ф., Зеер Э. П. // ЯМР и структура кристаллов. Красноярск, 1984. С. 135—151.
- [6] Иванов Ю. Н., Макиевский И. Я., Ширман А. Д. // Автоматизация физического эксперимента. Красноярск, 1987. С. 24—31.
- [7] Round R. V. // Phys. Rev. 1950. V. 79. N 4. P. 685—702.
- [8] Volkoff G. H., Petch H. E., Smellie D. W. L. // Can. J. Phys. 1952. V. 30. N 3. P. 270—289.
- [9] Борман К. Я., Бурак Я. В. // Изв. АН СССР, сер. неорг. матер. 1990. Т. 26 № 2. С. 440—442.
- [10] Антоняк О. Т., Бурак Я. В., Лысейко И. Т. и др. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61 № 3. С. 550—553.

Институт физики им. Л. В. Киренского  
СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
13 июня 1990 г.

