

Угловая зависимость сдвига Найта, градиента электрического поля и времени спин-решеточной релаксации ЯМР ${}^9\text{Be}$ в металлическом бериллии

© В.П. Тарасов, Ю.Б. Муравлёв, Г.А. Киракосян

Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: tarasov@igic.ras.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2007 г.)

Измерены угловые зависимости частот переходов $(\pm 1/2)$ и $(\pm 1/2 \Leftrightarrow \pm 3/2)$ ЯМР ${}^9\text{Be}$ в поле 7.04 Т для монокристаллической пластинки металлического бериллия. Определены изотропная K_{iso} и анизотропная K_{aniso} составляющие сдвига Найта. Измеренные значения K_{iso} и T_1 рассмотрены в рамках контактного, поляризованного и орбитального вкладов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-00252).

PACS: 76.60.Cq, 76.60.Es, 76.60.Gv

1. Введение

Металлический бериллий Ве является диамагнетиком и характеризуется такими необычными для металлов свойствами, как длинное время спин-решеточной релаксации ($T_1 T$) = $1.86 \cdot 10^4 \text{ s} \cdot \text{K}$ и отрицательная величина сдвига Найта ЯМР ${}^9\text{Be}$. Изотропные значения K_{iso} сдвига Найта ЯМР ${}^9\text{Be}$, измеренные на порошках, имеют значительный разброс по величине — от 0 до -35 ppm [1–4]. Анизотропная составляющая сдвига Найта K_{aniso} , ожидаемая для гексагональной плотной упаковки (ГПУ), для металлического бериллия неизвестна. Для монокристаллического образца бериллия в спектрах ЯМР ${}^9\text{Be}$ (спин $I = 3/2$, $\mu = -0.532 \mu_{\text{B}}$, $eQ = 0.053 \text{ b}$) можно ожидать угловую зависимость частоты центрального перехода $(\pm 1/2)$, отражающую изотропную и анизотропную составляющие сдвига Найта, и угловую зависимость сателлитных частот $(\pm 1/2 \Leftrightarrow \pm 3/2)$, определяющих тензор градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ${}^9\text{Be}$. С целью определения K_{iso} и K_{aniso} , а также относительной ориентации главных компонент тензора магнитного экранирования и ГЭП, мы впервые сообщаем результаты измерения угловых зависимостей частот переходов $(\pm 1/2)$ и $(\pm 1/2 \Leftrightarrow \pm 3/2)$ ЯМР ${}^9\text{Be}$. Измерения проводились на пластине монокристаллического бериллия в поле $H_0 = 7.04 \text{ T}$ [5].

2. Эксперимент

Образец металлического Ве представлял собой монокристаллическую пластину размером $40 \times 4 \times 0.2 \text{ mm}$. Решеточная ось c перпендикулярна плоскости пластины. Чистота образца 97.35%, основные примеси (at.%): Р (0.28), Са (0.14), Fe (0.45), Cu (1.40). Глубина скин-слоя на частоте 42.16 МГц при комнатной температуре и удельном сопротивлении $3.5\text{--}4.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ составляла $15\text{--}17 \mu\text{m}$, что много больше толщины поверхностного оксидного слоя из ВеО. Амплитуда

ВЧ-поля H_1 направлена вдоль плоскости пластины, варьировался угол θ между H_0 и нормалью n ($n \parallel c$) к плоскости пластины. За нулевое положение θ принята ориентация $c \parallel H_0$. Возбуждение спин-системы ${}^9\text{Be}$ осуществляли по одноимпульсной программе с коротким импульсом $4 \mu\text{s}$ и периодом повторения 30 s. Длительность 90° импульса $9.5 \mu\text{s}$. Число усреднений — 900–1600. Положение сигналов в спектре определяли относительно сигнала водного раствора $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$. Время спин-решеточной релаксации T_1 было измерено для двух ориентаций образца ($c \parallel H_0$ и $c \perp H_0$) с использованием двухимпульсной программы инверсия–восстановление $(\phi - \tau - \phi/2)$, где $\phi = 4.75 \mu\text{s}$. Все измерения были выполнены при комнатной температуре ($\sim 295 \text{ K}$). После завершения измерений из образца вырезали кусочек размером $4 \times 4 \times 0.2 \text{ mm}$, который затем подвергали отжигу в вакууме 10^{-7} Torr при 850°C в течение часа. Для отожженного образца были записаны спектры ЯМР ${}^9\text{Be}$ в зависимости от ориентации с шагом 10° . Никаких принципиальных различий в ориентационных зависимостях спектров ЯМР ${}^9\text{Be}$ для отожженного и неотожженного образцов не обнаружено.

3. Результаты

На рис. 1 приведены спектры ЯМР ${}^9\text{Be}$ в зависимости от ориентации образца относительно H_0 ($-90 \leq \theta \leq 90^\circ$). Спектр состоит из центрального сигнала, соответствующего переходу $(\pm 1/2)$, и двух сателлитов, отвечающих переходам $(\pm 1/2 \Leftrightarrow \pm 3/2)$. Форма сигнала каждого перехода описывается контуром Лоренца. Полная ширина линии на полувысоте центрального перехода монотонно зависит от ориентации образца, проявляя максимум $3.7 \pm 0.1 \text{ kHz}$ при $\theta = 0^\circ$ и минимум $2.8 \pm 0.1 \text{ kHz}$ при $\theta = \pm 90^\circ$. Этот результат свидетельствует скорее о том, что ширина линии в основном определяется прямым диполь-дипольным взаимодействием, а вклад косвенного диполь-дипольного

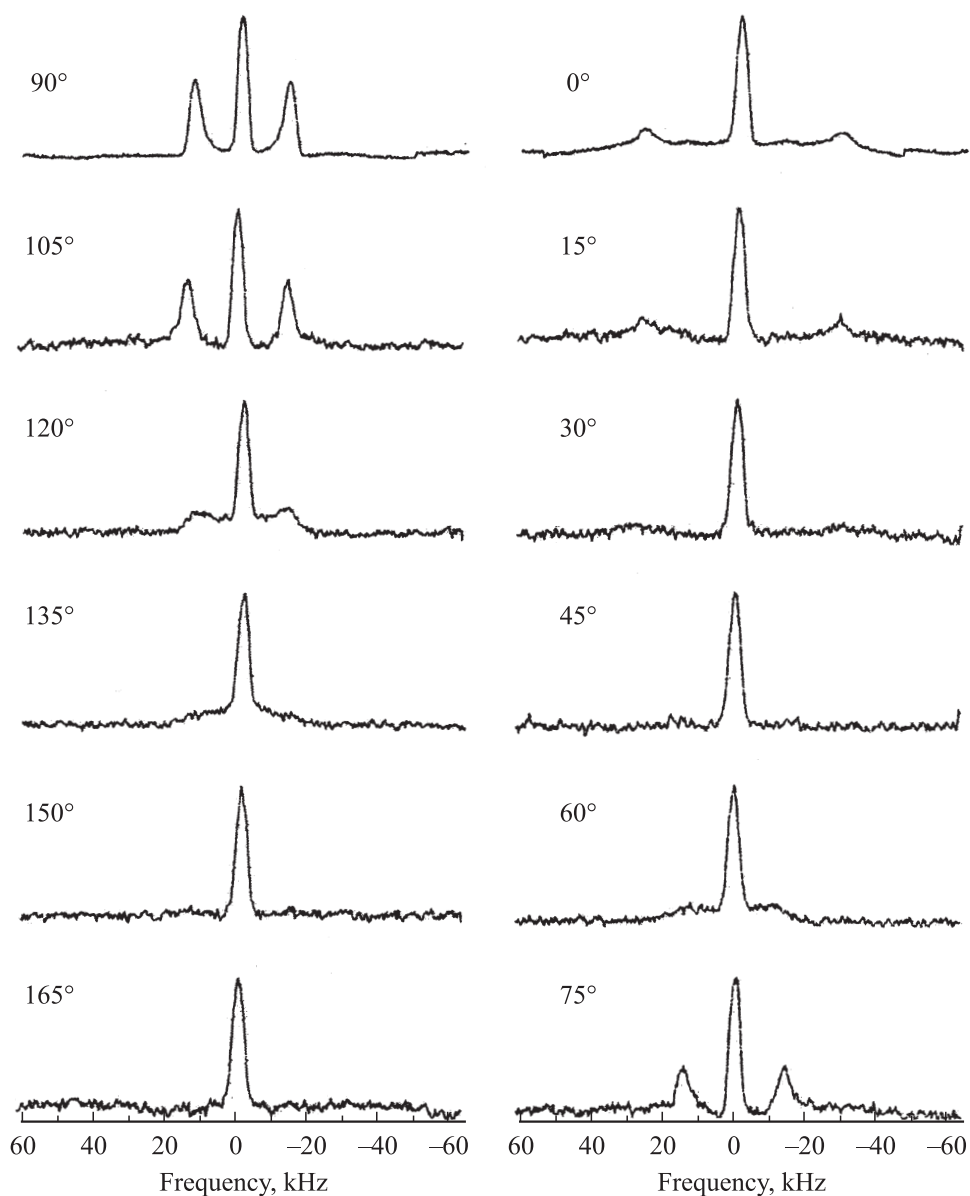


Рис. 1. Спектры ЯМР ${}^9\text{Be}$ (42.16 МГц) монокристаллической пластинки бериллия при различных значениях угла θ между нормалью n к плоскости пластины и направлением магнитного поля H_0 . При $n \parallel H_0$ угол $\theta = 0$.

взаимодействия спинов Ве ничтожно мал [2]. Следует отметить, что при углах, близких к $\theta = \pm 90^\circ$, соотношение измеренных интегральных интенсивностей сигналов составляет 2.6:4:2.5, в то время как для совершенного монокристалла это соотношение 3:4:3, а для порошка — 0.45:4:0.45 [6]. Таким образом, угловая зависимость спектров ЯМР ${}^9\text{Be}$ показывает изменение положения и ширины линий центрального перехода и спутников, а также заметное уменьшение интенсивности спутниковых переходов. Последнее обстоятельство свидетельствует о наличии в образце квадрупольных неоднородностей, обусловленных структурными искажениями за счет примесей и механических дислокаций (как результат прокатки образца Ве).

Положение центрального сигнала и спутников в частотной шкале в зависимости от угла θ приведено на рис. 2 и 3. При $\theta = \pm 90^\circ$ величина сдвига Найта $K_\perp = +100$ Hz (2.4 ppm), при $\theta = 0^\circ$ значение $K_\parallel = -500$ Hz (-11.9 ppm). Угловая зависимость частоты перехода ($\pm 1/2$) описывается выражением $\nu_{\pm 1/2}(\theta)$ [Hz] = $-83 - 180(3 \cos^2 \theta - 1)$ (рис. 2). Из этой зависимости следует, что $K_{\text{iso}} = -83$ Hz (-2 ppm) и $K_{\text{aniso}} = -180$ Hz (-4.3 ppm). Полученное значение $K_{\text{aniso}} = -4.3$ ppm согласуется с независимой оценкой из данных магнитной восприимчивости для металлического Ве: $\chi_{\parallel}^{\text{orb}} = -4.524 \cdot 10^{-6}$ CGS, $\chi_{\perp}^{\text{orb}} = -1.565 \cdot 10^{-6}$ CGS [7]. Действительно, $K_{\text{aniso}}^{\text{orb}} = 1/3(\mu_B A)^{-1} H_{\text{orb}}(\chi_{\parallel}^{\text{orb}} - \chi_{\perp}^{\text{orb}}) = -3.8$ ppm, где μ_B —

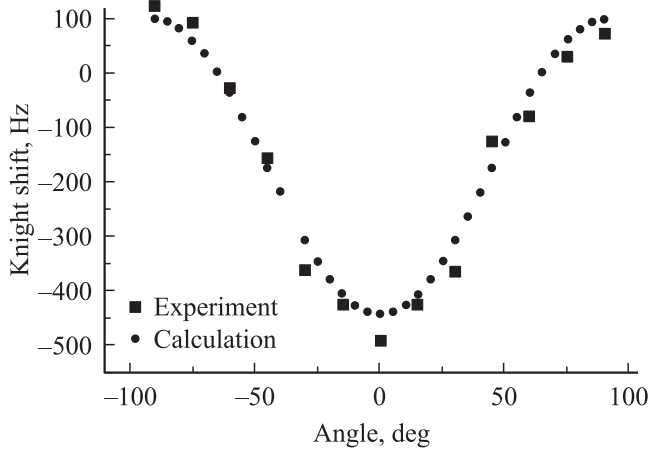


Рис. 2. Угловая зависимость частоты центрального перехода ($\pm 1/2$) ЯМР ${}^9\text{Be}$, соответствующей сдвигу Найта. Рассчитанные точки соответствуют уравнению $\nu(\pm 1/2) = -83 - 180(3 \cos^2 \theta - 1)$.

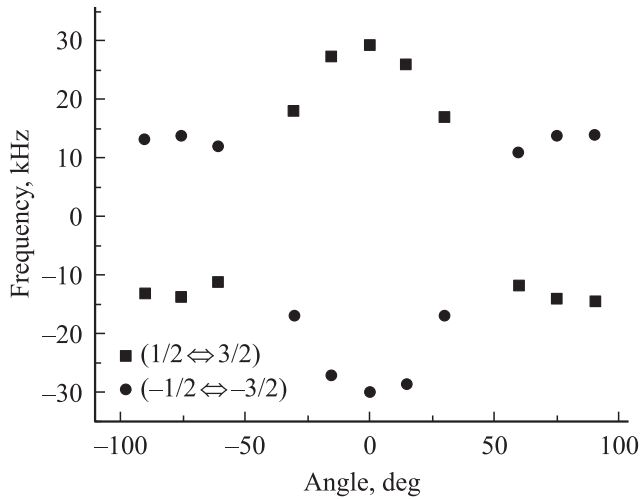


Рис. 3. Угловые зависимости частот переходов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) ЯМР ${}^9\text{Be}$ (kHz), отражающих квадрупольное взаимодействие.

магнетон Бора, A — число Авогадро, $H_{\text{orb}} = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle_{2p} = 2.15 \cdot 10^4 \text{ Oe}$, $\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 1.16 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ [4]. Угловые зависимости спутных переходов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) описываются как $\nu_Q(\theta)$ [kHz] = $\pm 1/2 \nu_Q^0 (3 \cos^2 \theta - 1)$, где $\nu_Q^0 = 29.8 \text{ kHz}$ и соответствует константе квадрупольного взаимодействия (ККВ) ${}^9\text{Be}$ 59.6 kHz (рис. 3). Полученное значение ККВ хорошо согласуется с данными [3,4]. При данной ККВ сдвиг сигнала центрального компонента за счет квадрупольного взаимодействия второго порядка не превышает 10 Hz (0.25 ppm), что меньше погрешности измерений.

Измеренные значения времени спин-решеточной релаксации при 295 К составляли для параллельной ориентации $T_{1\parallel} = 19.2 \pm 1.7 \text{ s}$ и для перпендикулярной ориентации $T_{1\perp} = 16.3 \pm 1.5 \text{ s}$. Столь близкие значения T_1

для двух крайних ориентаций образца показывают, что анизотропный вклад в релаксацию чрезвычайно мал.

4. Обсуждение

4.1. ГЭП ${}^9\text{Be}$. В металлах ГЭП представляется в виде суммы решеточного вклада и вклада электронов проводимости $eq = (1 - \gamma_\infty)eq^{\text{lat}} + eq^{\text{el}}$ [8]. Решеточный вклад, вычисленный по методу [9], составляет $eq^{\text{lat}} = 0.2928Za^{-3}$, где параметр решетки $a = 2.2859 \text{ \AA}$. При $Z = 2$, $eQ = 0.053 \text{ b}$ и $\gamma_\infty = +0.185$ величина $(1 - \gamma_\infty)eq^{\text{lat}} = 1.98 \cdot 10^{13} \text{ CGS/cm}^3$, что превышает измеренную величину $eq^{\text{exp}} = 1.38 \cdot 10^{13} \chi^{\text{exp}} (\text{MHz})/Q(\text{b}) = [1.55] \cdot 10^{13} \text{ CGS/cm}^3$ и подтверждает сделанный ранее в [4] вывод о наличии отрицательного вклада в ГЭП от свободных электронов. Действительно, электронный вклад в ГЭП, вычисленный в [8], является отрицательным и составляет $eq^{\text{el}} = -2.64 \cdot 10^{13} \text{ CGS/cm}^3$. Однако суммарная величина вычисленного ($eq^{\text{calc}} = -0.66 \cdot 10^{13} \text{ CGS/cm}^3$) и измеренного ГЭП ($eq^{\text{exp}} = -1.55 \cdot 10^{13} \text{ CGS/cm}^3$) различается более чем в 2 раза.

С учетом данных по квадрупольным взаимодействиям для других металлов взаимная компенсация решеточного и электронного вкладов является достаточно общим свойством для металлов с ГПУ-решеткой [10].

4.2. Спин-решеточная релаксация и сдвиг Найта. В металлическом бериллии $(T_1 T)^{-1} = \text{const}$ в диапазоне 1.5–400 К [1,2], что свидетельствует о магнитном механизме спин-решеточной релаксации за счет взаимодействия спина Be с проводящими электронами на уровне Ферми. В этом случае вклады в T_1^{-1} и в сдвиг Найта K могут возникать от четырех видов магнитных взаимодействий [4]:

- 1) Ферми-контактное взаимодействие с электронами в частично заполненных $2s$ -состояниях ($K_s, (T_1 T)_s^{-1}$).
- 2) Контактное взаимодействие с электронами в заполненных $1s^2$ -состояниях за счет их поляризации ($K_{\text{cp}}, (T_1 T)_{\text{cp}}^{-1}$).
- 3) Орбитальное взаимодействие с частично заполненными $2p$ -состояниями ($K_{\text{orb}}, (T_1 T)_{\text{orb}}^{-1}$).
- 4) Спин-дипольное взаимодействие с $2p$ -электронами.

Взаимодействия 1) и 2) отвечают положительному и отрицательному вкладам в K , что может приводить к их взаимному уничтожению и является объяснением чрезвычайно малых значений K [4]. Взаимодействия 3) и 4) приводят к анизотропии сдвига Найта. Для оценки отдельных вкладов в изотропный сдвиг Найта $K_{\text{iso}} = -2 \text{ ppm}$ и скорость спин-решеточной релаксации в $(T_1 T)_{\text{exp}}^{-1}$ представим эти величины в виде суммы

$$K_{\text{iso}}^{\text{exp}} = K_s + K_{\text{cp}} + K_{\text{orb}}^{\text{iso}},$$

$$(T_1 T)_{\text{exp}}^{-1} = (T_1 T)_s^{-1} + (T_1 T)_{\text{cp}}^{-1} + (T_1 T)_{\text{orb}}^{-1}, \quad (1)$$

где $K_{\text{orb}}^{\text{iso}} = 1/3K_{\parallel} + 2/3K_{\perp} = -2.37 \text{ ppm}$; орбитальным вкладом в релаксацию $(T_1 T)_{\text{orb}}^{-1}$ можно пренебречь, поскольку измеренные T_1 слабо зависят от ориентации, а

Константы квадрупольного взаимодействия χ , сдвиг Найта K и времена спин-решеточной релаксации T_1 в металлическом бериллии*

Вид образца, чистота, %	ККВ, kHz	K_{iso} , ppm	K_{aniso} , ppm	T_1 , s	Литературная ссылка
Порошок, 99.9	61.8	-25	-	55	[4]
Порошок**	56.4	-25 ± 6	-3	-	[3]
Порошок, 99.9	57 ± 1	-	-	50	[2]
Порошок**	60.4	-	-	-	[6]
Порошок***, 99.0	-	-7	-	46	[1]
98.4	-	12	-	37	
97.3	-	8	-	23.9	
95.95	-	34	-	12.9	
Монокристалл, 97.37	59.6 ± 2.5	-2.0 ± 0.4	-4.3 ± 0.4	$16.3 \pm 1.5 (\perp H_0)$ $19.3 \pm 1.7 (\parallel H_0)$	Наст. раб.

* Все данные при комнатной температуре.

** Чистота образца и размер частиц не указаны.

*** Различия в чистоте образца определяются содержанием Ni.

прямое вычисление этого вклада дает значение меньше, чем погрешность измерения:

$$(T_1 T)_{\text{orb}}^{-1} = 2h\gamma_{\text{Be}}^2 k_B [N(E_F) H_{\text{orb}}]^2 \cong 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

где h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, γ_{Be} — гиромагнитное отношение спина Be ($2\pi \cdot 598 \text{ Hz} \cdot \text{G}^{-1}$), $N(E_F) = 0.077 \cdot 10^{11} \text{ CGS/atom}$ — плотность состояний на уровне Ферми [1]. Величины $(T_1 T)_s^{-1}$ и $(T_1 T)_{\text{cp}}^{-1}$ связаны с K_s и K_{cp} соотношениями Корринги

$$(T_1 T)_s^{-1} = 4\pi k_B \hbar^{-1} (\gamma_{\text{Be}}/\gamma_e)^2 K_s^2,$$

$$(T_1 T)_{\text{cp}}^{-1} = 4\pi k_B \hbar^{-1} (\gamma_{\text{Be}}/\gamma_e)^2 K_{\text{cp}}^2 q, \quad (2)$$

где $q = 1/3$ — фактор орбитального вырождения для чистой $2p$ -орбитали [4]. При $(T_1 T)_{\text{exp}}^{-1} = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (среднее значение T_1 для двух ориентаций) из решения системы (1) и (2) находим $K_s = 26.47 \text{ ppm}$, $K_{\text{cp}} = -26.1 \text{ ppm}$, $(T_1 T)_s^{-1} = 0.52 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $(T_1 T)_{\text{cp}}^{-1} = 1.52 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Следует подчеркнуть, что измеренные значения сдвига Найта K и времени спин-решеточной релаксации T_1 заметно зависят от чистоты образца, о чем свидетельствует сводка данных по значениям K и T_1 , полученных разными авторами (см. таблицу). Наличие примесей сокращает значение T_1 и смещает величину K в область положительных значений. Изученный в настоящей работе образец Be содержал примеси Fe и Cu, что, по-видимому, и явилось причиной относительно короткого T_1 и малого отрицательного K .

5. Заключение

В изученном монокристаллическом образце металлического Be определены изотропный $K_{\text{iso}} = -83 \text{ Hz}$ (-2 ppm) и анизотропный $K_{\text{aniso}} = -180 \text{ Hz}$ (-4.3 ppm) вклады в сдвиг Найта ЯМР ^9Be . Из сопоставления угловых зависимостей $\nu(\theta)$ переходов ($\pm 1/2$) и ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) следует, что направление главных значений тензора магнитного экранирования и ГЭП совпадает. Определены контактный, поляризационный и орбитальный вклады в сдвиг Найта и скорость спин-решеточной релаксации. Полученные значения вкладов свидетельствуют о значительной доле $2p$ -электронов на поверхности Ферми для бериллия.

Список литературы

- [1] M.N. Alexander, P.L. Sagalyn, J.A. Hofmann, W.J. Croft. Phys. Rev. B **22**, 32 (1980).
- [2] H. Alloul, C. Froidevaux. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1623 (1968).
- [3] W.T. Anderson, M. Ruhlig, R.R. Hawitt. Phys. Rev. **161**, 293 (1967).
- [4] D.E. Barnaal, R.G. Barnes, R.B.R. Mc Cart, L.W. Mohn, D.R. Torgeson. Phys. Rev. **157**, 510 (1967).
- [5] V.P. Tarasov, Yu.B. Muravlev, G.A. Kirakosyan. Abstr. of Int. Symp. NMRCM. St. Petersburg, Russia (2007). P. 125.
- [6] B.R. Mc Cart, R.G. Barnes. J. Chem. Phys. **48**, 127 (1968).
- [7] C.S. Bowring, V.T. Wynn. Phys. Lett. A **33**, 401 (1970).
- [8] T.P. Das, P.C. Schmidt. Z. Naturforsch. A **41**, 47 (1986).
- [9] F.W. de Wette. Phys. Rev. **123**, 103 (1961).
- [10] V.P. Tarasov, Yu.B. Muravlev, K.E. Guerman. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 11 041 (2001).