

Исследование ЯМР ${}^6\text{Li}$ в LiNbO_3

© А.В. Яценко

Симферопольский государственный университет,
333036 Симферополь, Украина

(Поступила в Редакцию 18 августа 1997 г.)

Проведено экспериментальное исследование ЯМР ${}^6\text{Li}$ в монокристаллах ниобата лития, а также компьютерное моделирование спектров ЯМР ${}^6\text{Li}$ в кристалле конгруэнтного состава — при наличии дефектов в катионной подрешетке. Установлено, что среднее значение главной компоненты тензора градиента электрического поля на ядрах ${}^6\text{Li}$ в 1.48 раза больше, чем на ядрах ${}^7\text{Li}$. Делается предположение о существенно различном характере подвижности ядер ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в октаэдрах LiO_6 при комнатной температуре.

Известно, что исследование ЯМР квадрупольных ядер в сегнетоэлектриках дает очень существенную информацию о структуре изучаемых объектов [1]. Это наглядно видно на примере кислородно-октаэдрического сегнетоэлектрика LiNbO_3 , в котором исследовался как ЯМР ${}^{93}\text{Nb}$, так и ${}^7\text{Li}$. В частности, особенностям ЯМР ${}^7\text{Li}$ в этом кристалле было посвящено достаточно большое количество работ [2–7]. Тем не менее, и это относится не только к ниобату лития, но и к другим Li-содержащим сегнетоэлектрикам, обычно совершенно игнорируется существование второго стабильного изотопа Li — ${}^6\text{Li}$ с естественной распространенностью 7.5%, который также обладает электрическим квадрупольным моментом. Основными причинами, по которым ЯМР ${}^6\text{Li}$ практически не исследуется, являются малое гироманнитное отношение, небольшая чувствительность, почти на два порядка меньший, чем у ${}^7\text{Li}$ квадрупольный момент ядра eQ и, как следствие, низкая информативность эксперимента. Действительно, ранние эксперименты по ЯМР ${}^6\text{Li}$ в LiNbO_3 показали лишь принципиальную возможность наблюдения соответствующих сигналов [8], однако попытки сопоставить результаты по исследованию ЯМР ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ сделано не было.

В настоящее время неявно подразумевается, что ядра ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в LiNbO_3 структурно эквивалентны [9]. Поэтому, пользуясь результатами экспериментов по ЯМР ${}^7\text{Li}$ для определения градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах Li, можно промоделировать спектр ЯМР ${}^6\text{Li}$.

Действительно, общее выражение для квадрупольного сдвига частоты перехода $(m - 1) \leftrightarrow m$ относительно ларморовской частоты в первом порядке теории возмущений (при аксиальной симметрии тензора ГЭП) имеют вид

$$\Delta\nu = \frac{3e^2q_{zz}Q}{8I(2I - 1)h}(3\cos^2\theta - 1)(2m - 1), \quad (1)$$

где I — спин ядра, $e q_{zz}$ — главная компонента тензора ГЭП, θ — угол между осью Z тензора ГЭП и внешним магнитным полем \mathbf{B}_0 , m — магнитное квантовое число [10]. Отношение сдвигов частот переходов ЯМР $(+3/2 \leftrightarrow +1/2)$ для ${}^7\text{Li}$ $\Delta\nu_7$ (спин $I = 3/2$) и $(+1 \leftrightarrow 0)$ для ${}^6\text{Li}$ $\Delta\nu_6$ (спин $I = 1$) при произвольной ориентации

монокристалла будет следующим

$$\Delta\nu_6 = 1.5\Delta\nu_7 \frac{(eQ)_6}{(eQ)_7}, \quad (2)$$

где $(eQ)_6 = -0.064 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2 \cdot /e/$ и $(eQ)_7 = -4 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2 \cdot /e/$ — квадрупольные моменты ядер ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ [11], e — заряд электрона.

Таким образом, для произвольной ориентации монокристалла спектр ЯМР ${}^6\text{Li}$ будет состоять из двух линий, сдвинутых на $\mp\Delta\nu_6$ относительно ларморовской частоты. В первом приближении можно считать, что форма этих линий определяется только магнитными диполь-дипольными взаимодействиями. Расчет ориентационной зависимости вклада диполь-дипольных взаимодействий во второй момент линии ЯМР ${}^6\text{Li}$ S_{2d-d} проводился на основе структурных данных, приводимых в [12], и результаты представлены на рис. 1. Поскольку квадрупольное расщепление спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ невелико, в качестве основного анализируемого параметра был выбран второй момент всего спектра ЯМР, определяемый относительно центра тяжести. Зависимость $S_2(\theta)$ спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$, промоделированная согласно (2) с учетом $S_{2d-d}(\theta)$ в предположении, что линии спектра имеют гауссову форму, также изображена на рис. 1. На этом же рисунке представлены экспериментальные данные для конгруэнтного монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (0.07 mass.%) с поправкой на влияние амплитуды модуляции магнитного поля. Эксперименты проводились на спектрометре ЯМР широких линий с автодинным датчиком при $B_0 = 1.5 \text{ Т}$. Для повышения отношения сигнал/шум (ОСШ) использовалось многократное накопление сигналов и Фурье-фильтрация спектров, позволяющая улучшить ОСШ еще в 1.5 раза без внесения дополнительных погрешностей в форму линии [13]. Указанная на рис. 1 среднеквадратичная погрешность экспериментальных данных учитывает также и взаимный дрейф магнитного поля относительно частоты генерации датчика. Парамагнитные примеси в данном случае не приводят к дополнительному уширению спектра — выборочная проверка на номинально беспримесном конгруэнтном монокристалле показала совпадение в пределах погрешности результатам экспериментов, приводимых на рис. 1 и 2.

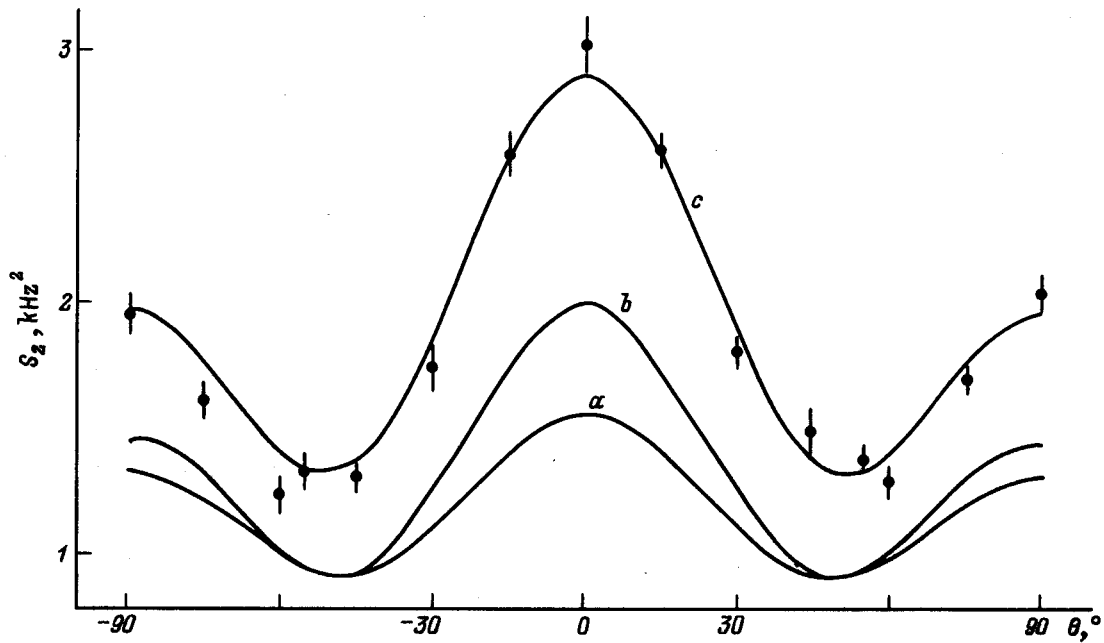


Рис. 1. Ориентационные зависимости второго момента спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ в монокристалле LiNbO_3 . *a* — определяемый только магнитными диполь-дипольными взаимодействиями, *b* — рассчитанная по (2) с учетом диполь-дипольного уширения, *c* — оптимальная аппроксимация. Точки — экспериментальные данные для монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (0.07 mass.%).

На рис. 1 видно, что между расчетной и экспериментальной зависимостью $S_2(\theta)$ имеются весьма существенные различия. Особо необходимо отметить несоответствие S_2 при "магическом угле" $\theta = 55^\circ$, что однозначно свидетельствует о существовании других механизмов уширения линии, кроме диполь-дипольных взаимодействий. Не конкретизируя причины дополнительного уширения, можно предположить, что соответствующий вклад в S_2 аддитивен диполь-дипольному и в первом приближении ориентационно независим. Однако даже в случае учета такого дополнительного вклада ($\approx 0.40 \text{ kHz}^2$) аппроксимация при помощи (2) из-за значительных расхождений с экспериментальными данными практически при любых θ , кроме $\theta \approx 55^\circ$, совершенно неудовлетворительна.

Представляется маловероятным, чтобы фактор анти-экранирования ионов ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^7\text{Li}^+$ сильно различался вследствие одинаковой конфигурации электронной оболочки, поэтому расхождение между экспериментальными и расчетными данными можно устранить лишь при предположении, что среднее значение ГЭП на ядрах ${}^6\text{Li}$ больше среднего значения ГЭП на ядрах ${}^7\text{Li}$. Соответственно аппроксимацию экспериментальных данных необходимо проводить как с учетом дополнительного уширения линии ΔS_2 , так и с учетом увеличения главного значения тензора ГЭП в K раз. Проверка различных вариантов аппроксимации по методу наименьших квадратов показала, что минимальное расхождение с экспериментальными данными имеет место, если $K = 1.48 \pm 0.02$, $\Delta S_2 = (0.40 \pm 0.02) \text{ kHz}^2$. Оптимальный

вариант аппроксимации также представлен зависимостью на рис. 1. Экспериментальные спектры для некоторых характерных ориентаций кристалла в магнитном поле изображены на рис. 2.

В связи с полученными результатами необходимо отметить, что в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ монокристаллов LiNbO_3 присутствуют слабые дополнительные квадрупольные сателлиты [6], которые могли бы соответствовать позициям ядер ${}^7\text{Li}$ со значением константы квадрупольной связи $C_z = 82 \pm 2 \text{ kHz}$, т.е. в 1.49 раз больше, чем общепринятое значение $C_z = 55 \text{ kHz}$ [2–5].

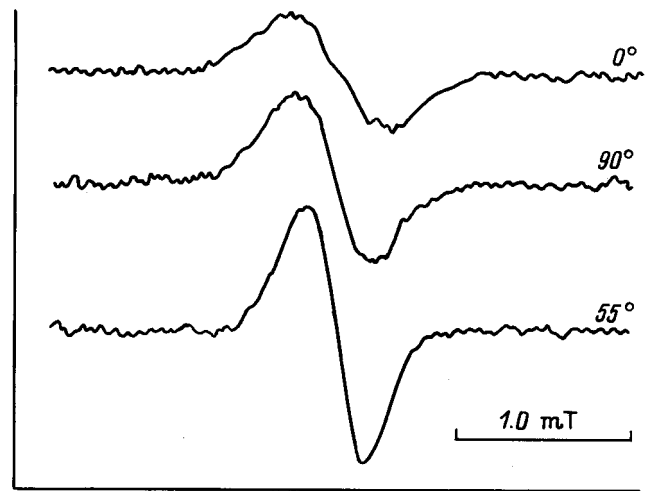


Рис. 2. Вид спектров ЯМР ${}^6\text{Li}$ для некоторых ориентаций монокристалла. $B_0 = 1.5 \text{ T}$.

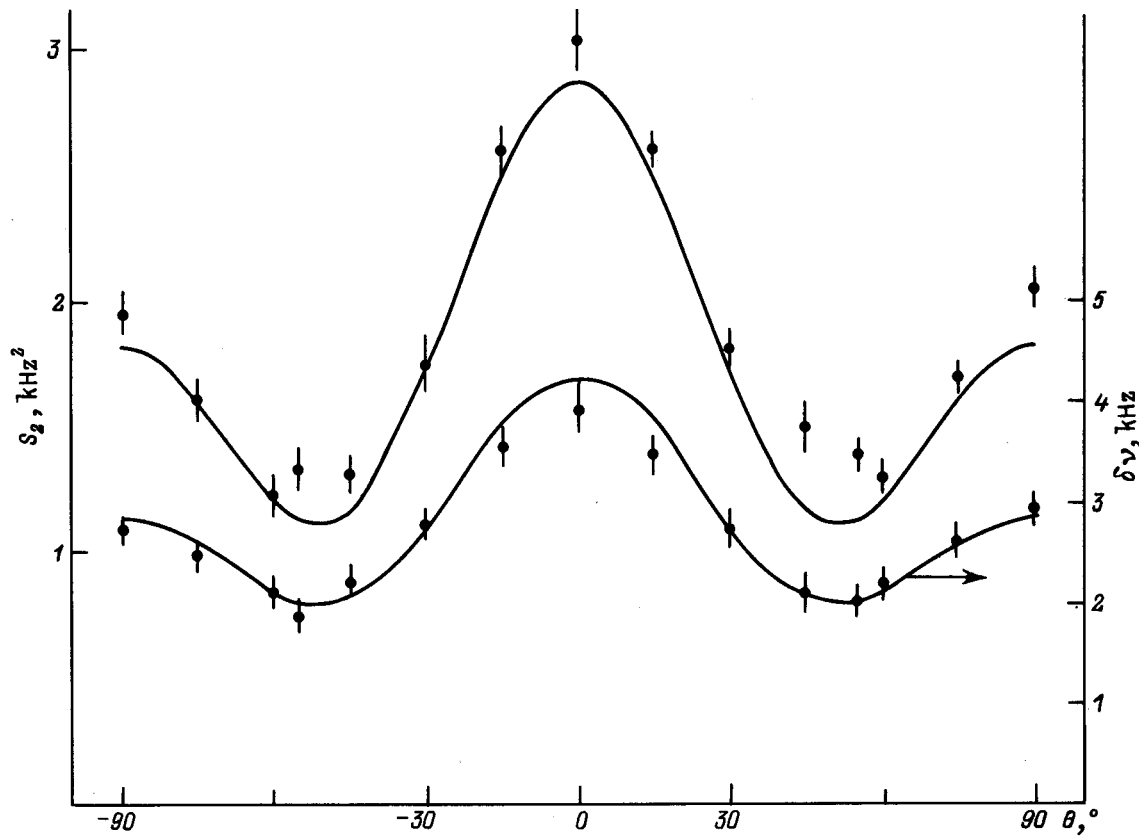


Рис. 3. Ориентационные зависимости S_2 и $\delta\nu$ спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ в монокристалле LiNbO_3 , рассчитанные по модели случайно локализованных дефектных комплексов ($\text{Nb}_{\text{Li}} + 3\text{V}_{\text{Li}}$) и независимых V_{Li} . Точки — экспериментальные данные.

Для объяснения сложного вида спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ в [6] предполагалось, что внутри октаэдра LiO_6 существует несколько локальных минимумов потенциала внутрикристаллического электрического поля, которые с определенной вероятностью могут занимать ядрами ${}^7\text{Li}$. Действительно, расчеты пространственного распределения потенциала вблизи "классической" позиции ионов Li^+ , определенной рентгено- и нейтронографическим анализом [12], показали наличие четырех минимумов, один из которых практически совпадает с "классической" позицией, а три других расположены симметрично оси C кристалла на расстоянии 0.026 нм от нее [14]. Так как ядра ${}^7\text{Li}$ очень подвижны, то, если время обмена позициями $\tau \ll (C_z)^{-1}$, внесосевые ядра будут "чувствовать" усредненный ГЭП с аксиальной симметрией. Подобная задача быстрой реориентации была решена для случая чистого ЯМР [15].

Дальнейший анализ показал [14], что "классической" позиции ядер ${}^7\text{Li}$ соответствует значение $C_z \approx 76$ kHz при относительной интегральной интенсивности линии 0.04 (экспериментальные значения — 82 ± 2 kHz и 0.06 соответственно), а усредненное значение C_z для "боковых" позиций составляет величину 54 kHz.

Таким образом, экспериментальные результаты по ЯМР ${}^6\text{Li}$ получают удовлетворительное объяснение в случае, если ядра ${}^6\text{Li}$ преимущественно занимают "клас-

сическую" позицию на оси симметрии C кристалла, а дополнительное уширение линий спектра связано с влиянием собственных дефектов, возникающих из-за нестехиометрии кристаллов LiNbO_3 .

Для проверки такого предположения нами было проведено компьютерное моделирование ориентационной зависимости формы спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ на основании расчетов ГЭП в неидеальной структуре LiNbO_3 . Расчеты проводились по ионной модели при учете случайного пространственного распределения наиболее вероятных дефектов — комплексов ($\text{Nb}_{\text{Li}} + 3\text{V}_{\text{Li}}$ на ближайших расстояниях от Nb_{Li}) и пространственно независимых V_{Li} — где V_{Li} — вакансия Li^+ , Nb_{Li} — ион Nb^{5+} на месте Li^+ [16]. В расчетах ГЭП использовались значения эффективных зарядов ионов Li , Nb и кислорода, полученные в [17] методом ЛКАО: 0.98/e/, 3.67/e/ и -1.55/e/ соответственно. При восстановлении формы спектра учитывалось около 10 000 случайных реализаций тензора ГЭП. Ориентационные зависимости S_2 моделированного спектра ЯМР ${}^6\text{Li}$ и ширины результирующей линии $\delta\nu$ (по максимумам производной) представлены на рис. 3. Там же приведены и соответствующие экспериментальные данные. Небольшие отклонения ориентационной зависимости S_2 от экспериментальных данных объясняются по-видимому отсутствием учета локальных искажений структуры дефектами.

Предварительный анализ искажений структуры дефектом Nb_{Li} показывает, например, наличие "стягивания" ближайших трех ионов кислорода, смещение с оси C кристалла трех ближайших ядер ${}^{93}\text{Nb}$ и т.д. Расчеты ГЭП на ядрах ${}^{93}\text{Nb}$ и ${}^7\text{Li}$ в ближайшей окрестности (1.5 nm) от дефекта указывают при этом на увеличение разброса как главного значения тензора ГЭП, так и ориентации его главных осей по сравнению с данными расчетов ГЭП в пространственно неискаженной структуре.

Таким образом, представляется весьма вероятным, что при температуре 293 К динамика ядер ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в структуре LiNbO_3 существенно различна. Одной из причин "избирательного" заселения ядрами ${}^6\text{Li}$ позиций на оси C кристалла может быть большая объемная разбавленность этого изотопа и, как следствие, отсутствие коллективных взаимодействий ядер ${}^6\text{Li}$. Более определенные выводы, очевидно, можно сделать только после изучения ЯМР ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в LiNbO_3 в достаточно широком температурном интервале.

Список литературы

- [1] В.М. Бузник. Ядерный магнитный резонанс в ионных кристаллах. Наука, Новосибирск (1981). 223 с.
- [2] G.E. Pererson, P.M. Bridenbaugh, P. Green. *J. Chem. Phys.* **46**, 10, 4009 (1967).
- [3] В.А. Голенищев-Кутузов, У.Х. Ковпиллем, Л.Н. Рашкович, Н.Ф. Евланова. *ФТТ* **10**, 3, 759 (1968).
- [4] В.Л. Богданов, В.В. Леманов, В.П. Клюев, С.А. Федулов. *ФТТ* **10**, 4, 1118 (1968).
- [5] T.K. Halstead. *J. Chem. Phys.* **53**, 9, 3427 (1970).
- [6] А.В. Яценко, Н.А. Сергеев. *УФЖ* **30**, 1, 118 (1985).
- [7] А.В. Яценко. *ФТТ* **37**, 7, 2203 (1995).
- [8] А.В. Яценко. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л. (1985). 16 с.
- [9] J.E. Riley, Jr. *Ferroelectrics* **75**, 1–2, 59 (1987).
- [10] А.Г. Лундин, Э.И. Федин. *ЯМР-спектроскопия*. М. (1986). 224 с.
- [11] Bruker Almanac. Tables (1991). 140 p.
- [12] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М. (1987). 264 с.
- [13] А.В. Яценко, В.Ю. Корниенко. *УФЖ* **41**, 5–6, 636 (1996).
- [14] A.V. Vatsenko, N.A. Sergeev. *Ext. Abstracts of 28th Congress AMPERE*. Canterbury. Eng. (1996). P. 279.
- [15] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. ИЛ, М. (1963). 551 с.
- [16] Е.М. Иванова, Н.А. Сергеев, А.В. Яценко. *УФЖ* **42**, 1, 47 (1997).
- [17] W. Ching, Gu Zong-Quan, Xu Yong-Nian. *Phys. Rev.* **B50**, 3, 1992 (1994).