

УДК 548.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ  $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$  МЕТОДОМ ЯМР  $^{11}\text{B}$** **Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, Н.В. Волков**

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск*  
E-mail: yuni@iph.krasn.ru

*Статья поступила 25 января 2013 г.*

Методом ЯМР  $^{11}\text{B}$  исследованы кристаллы тригональных алюмоборатов  $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $x = 0, 0,5$  и  $1$ ). Получена информация о температурно-полевой эволюции квадрупольных и сверхтонких взаимодействий в этих соединениях.

**Ключевые слова:** ЯМР, мультиферроики, квадрупольное взаимодействие, сверхтонкое взаимодействие.

**ВВЕДЕНИЕ**

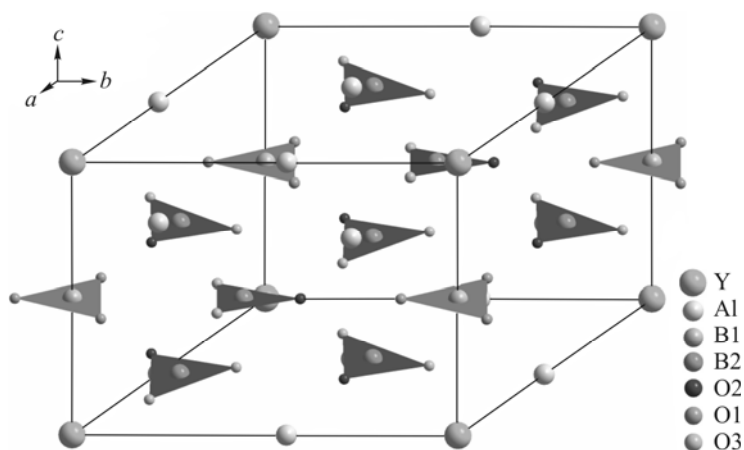
Нецетросимметричные кристаллы семейства  $\text{RAl}_3(\text{VO}_3)_4$  в последнее время вызывают большой интерес исследователей [1]. Это связано с тем, что ряд представителей этого семейства обладают ярко выраженными магнитоэлектрическими эффектами [2]. Такие свойства интересны не только из-за практических приложений в современной электронике, но и с точки зрения фундаментальной физики твердого тела как объекты изучения взаимодействия магнитной и электрической подсистем кристаллов. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) квадрупольных ядер весьма чувствителен к изменениям локальных электрических и магнитных полей в месте расположения исследуемых ядер и, таким образом, может быть полезен в установлении микромеханизмов возникновения мультиферроичных свойств в этих соединениях.

В настоящей работе измерены ЯМР спектры  $^{11}\text{B}$  в тригональных монокристаллах  $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $x = 0, 0,5$  и  $1$ ) и анализируются возможности методики ЯМР для получения данных об особенностях температурно-полевой эволюции локальных взаимодействий, в том числе связанных с изменениями электронного состояния редкоземельного иона.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Монокристаллы  $\text{RAl}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Ho}_{1/2}\text{Y}_{1/2}$ ) выращивали из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута и молибдата лития [3] по методике, подробно описанной в [4]. Кристаллы исследуемого семейства при комнатной температуре изоморфны минералу хантиту,  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ , и принадлежат тригональной системе, пространственная группа  $R32$  [5]. Основу структуры составляют спиральные цепочки из объединенных общими ребрами октаэдров  $\text{AlO}_6$ , вытянутые вдоль оси  $c$ . Каждый редкоземельный ион координирован шестью ионами кислорода, образующими треугольные призмы  $\text{RO}_6$ . Эти призмы отделены друг от друга треугольниками  $\text{VO}_3$ , не имеющими общих атомов кислорода. Как треугольники  $\text{VO}_3$ , так и призмы  $\text{RO}_6$  соединяют три цепи октаэдров  $\text{AlO}_6$ .

В структуре существует два структурно неэквивалентных положения бора, B1 и B2, причем B1 находится в частном положении на оси 3-го порядка, а B2 — в общем положении. Как ион B1, так и ион B2 лежат в плоскости кислородных треугольников (рис. 1), но соответствующий треугольник  $(\text{B2})\text{O}_3$  заметно искажен.

Рис. 1. Структура  $YAl_3(BO_3)_4$ 

Для целей настоящего исследования существенно, что два ближайших редкоземельных иона находятся на одинаковом расстоянии 3,622 Å от атома B1 (в направлении оси  $c$ ). Для иона B2 соответствующие расстояния составляют 2,989 Å, но в отличие от B1 три атома в этом случае не лежат на одной прямой (угол R—B2—R составляет  $\sim 160^\circ$ ). Расстояния до редкоземельных ионов, следующих за ближайшими, намного больше.

Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  были записаны на импульсном спектрометре ЯМР AVANCE-300 (ларморовская частота  $^{11}\text{B}$   $F = 96,3$  МГц) и на непрерывном ЯМР спектрометре с ларморовской частотой  $^{11}\text{B}$  в диапазоне 12—17 МГц. Следует отметить, что при исследовании импульсным методом ЯМР нецетросимметричных кристаллов, обладающих высокими пьезоэлектрическими свойствами, возникают специфические трудности, связанные с электроакустическим звоном образцов. Последний часто так маскирует сигнал ЯМР, что делает невозможным запись спектров. Существует целый ряд методов, позволяющих подавлять это явление, — применение электростатических экранов, демпфирование образца, специальные импульсные программы. Однако применение всех этих методик позволило записать импульсные спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  лишь в кристалле  $YAl_3(BO_3)_4$ . По этой причине основная часть представленной работы выполнена на непрерывном ЯМР спектрометре.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ядра  $^{11}\text{B}$  имеют спин  $I = 3/2$  и, следовательно, обладают электрическим квадрупольным моментом. Резонанс на ядрах с квадрупольным моментом дает информацию о величине и симметрии градиентов внутрикристаллических электрических полей в месте расположения исследуемого ядра.

В присутствии сильного внешнего магнитного поля  $H_0$ , когда энергия зеемановского взаимодействия значительно превышает энергию взаимодействия квадрупольного момента ядра с внутрикристаллическим полем, последнее приводит к возмущению эквидистантных зеемановских уровней и расщеплению линий ЯМР на  $2I$  компонент, расположенных симметрично относительно частоты ларморовской прецессии в поле. Следовательно, спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  состоят из триплетов с отношением интенсивностей 2:3:2, число которых для монокристаллического образца определяется в общем случае числом магнитно-неэквивалентных ядер  $^{11}\text{B}$ . Величина квадрупольных расщеплений зависит от ориентации кристалла в магнитном поле, и положение линий определяется соотношением [ 6 ]:

$$\omega_{m \leftrightarrow m-1} = \omega_0 + \frac{3e^2qQ(2m-1)}{8I(2I-1)\hbar} (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi), \quad (1)$$

где  $\omega_0$  — ларморовская частота;  $\theta$  — угол между  $H_0$  и главной осью  $z$  тензора градиента электрического поля (ГЭП);  $\phi$  — угол между главной осью  $x$  тензора ГЭП и линией пересечения плоскости, перпендикулярной  $H_0$ , и плоскости, перпендикулярной главной оси  $z$  тензора ГЭП;  $\eta$  — параметр асимметрии тензора ГЭП.

На рис. 2 приведена ориентационная зависимость квадрупольных расщеплений при вращении кристалла  $YAl_3(BO_3)_4$  вокруг оси  $b$ . Из зависимости рис. 2, с учетом симметрии кристалла, могут быть полностью определены параметры тензоров ГЭП для двух структурно неэквивалентных позиций атомов бора B1 и B2 (см. таблицу).

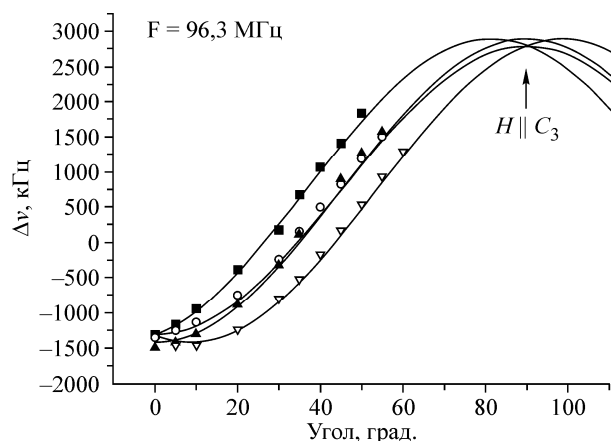
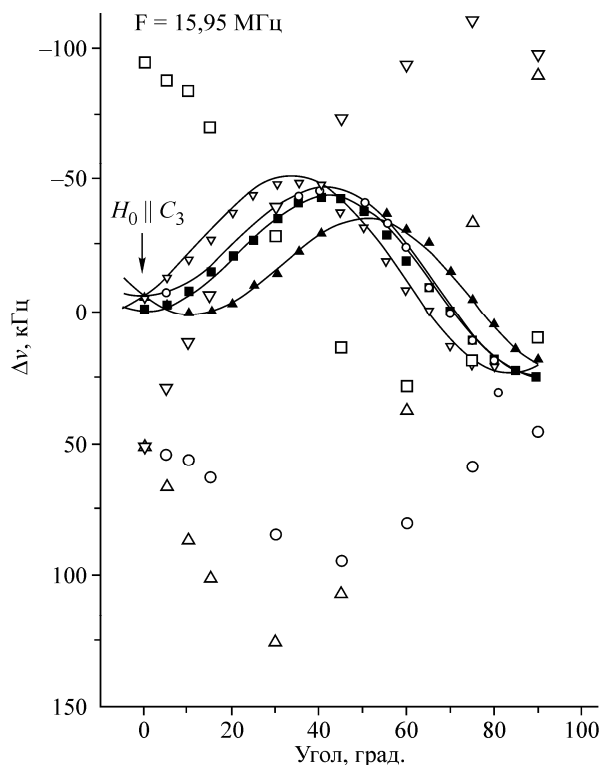


Рис. 2 (слева). Ориентационная зависимость квадрупольных расщеплений при вращении кристалла  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  вокруг оси  $b$

Рис. 3 (справа). Ориентационные зависимости квадрупольных сдвигов второго порядка  $^{11}\text{B}$  в  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (сплошные линии) и в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$



Как видно из таблицы, имеется два типа тензоров ГЭП: аксиально-симметричный и трехосный. Первый принадлежит атомам бора, расположенным на оси третьего порядка (позиция  $3b$ ), а второй — атомам бора, находящимся в общем положении (позиция  $9e$ ). Это полностью согласуется со структурой кристалла  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [5].

Отсутствие точек на части зависимости связано с большими величинами квадрупольных расщеплений (несколько мегагерц), что создает определенные экспериментальные трудности. Однако параметры тензоров ГЭП могут быть найдены также из ориентационной зависимости квадрупольных сдвигов второго порядка центральной компоненты. Величина этих сдвигов определяется соотношением [7]:

$$\omega_{1/2 \leftrightarrow -1/2} = \omega_0 - \frac{\omega_Q^2(I(I+1) - 3/4)}{6\omega_0} (A(\phi)\cos^4\theta + B(\phi)\cos^2\theta + C(\phi)), \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} A(\phi) &= -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta\cos 2\phi - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi; \\ B(\phi) &= \frac{30}{8} - 2\eta\cos 2\phi - \frac{1}{2}\eta^2 + \frac{3}{4}\eta^2\cos^2 2\phi; \\ C(\phi) &= -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{1}{4}\eta\cos 2\phi - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi; \\ \omega_Q &= \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar}. \end{aligned}$$

Как видно из выражения (2), величина сдвигов обратно пропорциональна ларморовской частоте. Как было установлено, в поле около 1 Т эти сдвиги значительно превышают ширину линии ЯМР  $^{11}\text{B}$ , и тензоры ГЭП могут быть найдены с достаточно высокой точностью. Таким образом, переход на более низкую рабочую частоту и измерение сдвигов второго порядка позволяет решить проблему слишком больших квадрупольных расщеплений, а использование непрерывного метода регистрации решает одновременно и вышеупомянутую проблему акустического звона. На рис. 3 (сплошные линии) приведена ориентационная зависимость квадрупольных сдви-

Параметры тензоров ГЭП для двух структурно неэквивалентных позиций атомов бора в  $YAl_3(BO_3)_4$

B1				B2			
Главное значение тензора ГЭП $\Phi_{ii}$ (кГц)	Направляющие косинусы (относительно взаимно ортогональных осей)			Главное значение тензора ГЭП $\Phi_{ii}$ (кГц)	Направляющие косинусы (относительно взаимно ортогональных осей)		
	X	Y	Z (с3)		X	Y	Z (с3)
-1445	1	0	0	-1376	0,9848	0	0,1733
-1445	0	1	0	-1547	0	1	0
2890	0	0	1	2923	-0,1733	0	0,9848

гов второго порядка центральной компоненты в кристалле  $YAl_3(BO_3)_4$ . Тензоры ГЭП, найденные из нее с помощью соотношения (2), совпадают с данными таблицы.

Как уже отмечалось выше, ЯМР спектры кристалла  $HoAl_3(BO_3)_4$  удалось записать только непрерывным методом. На рис. 3 приведена ориентационная зависимость квадрупольных сдвигов второго порядка центральной компоненты в кристалле  $HoAl_3(BO_3)_4$ , записанная в тех же условиях, что и зависимость  $YAl_3(BO_3)_4$ . Различие в ориентационных зависимостях спектров ЯМР двух изоструктурных кристаллов связано, очевидно, с наличием парамагнитных ионов в кристалле  $HoAl_3(BO_3)_4$ . Магнитные моменты парамагнитных ионов создают как на своих ядрах, так и на ядрах других ионов магнитные поля, постоянную составляющую которых называют локальным полем. Для ядер диамагнитных ионов основная часть локального поля определяется сверхтонкими взаимодействиями — раскомпенсацией их собственных электронных оболочек, происходящей под воздействием парамагнитных ионов. Основными причинами этой раскомпенсации являются перекрытие электронных оболочек пара- и диамагнитных ионов и ковалентность химической связи. При раскомпенсации *S*-оболочек величина сверхтонкого поля на диамагнитном ядре определяется так называемым контактным взаимодействием Ферми. Эта часть сверхтонкого поля не зависит от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле и, следовательно, не может объяснить различие ориентационных зависимостей спектров ЯМР кристаллов  $HoAl_3(BO_3)_4$  и  $YAl_3(BO_3)_4$ . В случае раскомпенсации оболочки с орбитальным квантовым числом, не равным нулю, величина сверхтонкого поля зависит от ориентации этих орбиталей относительно направления внешнего магнитного поля. Если распределение электронной плотности симметрично относительно линии, соединяющей пара- и диамагнитный ионы, то величина сверхтонкого магнитного поля зависит от угла  $\gamma$  между внешним магнитным полем и осью симметрии распределения электронной плотности по закону:

$$H_{\text{лок}}^{(p)} = \frac{1}{g\mu_0} \sum_i (A_{\sigma i} - A_{\pi i})(1 - \cos^2 \gamma) \bar{S}_{zi}, \quad \bar{S}_z = \frac{CH_0}{T}, \quad (3)$$

где  $g$  — ядерный *g*-фактор;  $\mu_0$  — магнетон Бора;  $C$  — константа;  $\bar{S}_{zi}$  — среднее значение проекции спина на  $H_0$ ;  $A_{\sigma}$ ,  $A_{\pi}$  — параметры анизотропного косвенного сверхтонкого взаимодействия.

В предположении, что вклад в локальное поле на атомах бора дают только ближайшие атомы гольмия, можно вычислить из структурных данных [8] зависимости углов  $\gamma_i$  для всех структурных позиций атомов бора от направления внешнего магнитного поля, а из ориентационных зависимостей спектров ЯМР  $^{11}B$  определить не только параметры тензоров ГЭП на ядрах бора, но и параметры сверхтонкого взаимодействия. Как и в кристалле  $YAl_3(BO_3)_4$ , в  $HoAl_3(BO_3)_4$  два типа тензоров ГЭП на ядрах бора, причем их параметры совпадают с хорошей точностью с приведенными в таблице. Из соотношений (2) и (3) следует, что с увеличением внешнего магнитного поля локальные поля растут пропорционально полю, а квадрупольные сдвиги второго порядка уменьшаются обратно пропорционально полю. Это позволяет независимо проверить правильность сделанного предположения и точность определения всех параметров. На рис. 4 приведены экспериментальные ориентационные зависимости спектров ЯМР

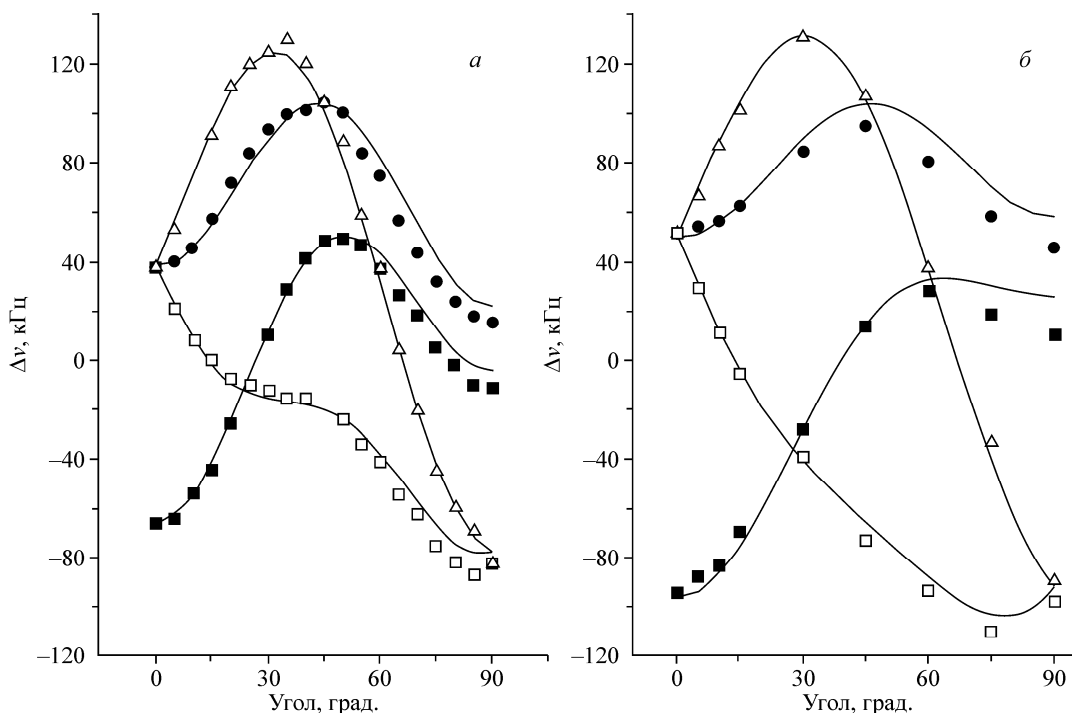
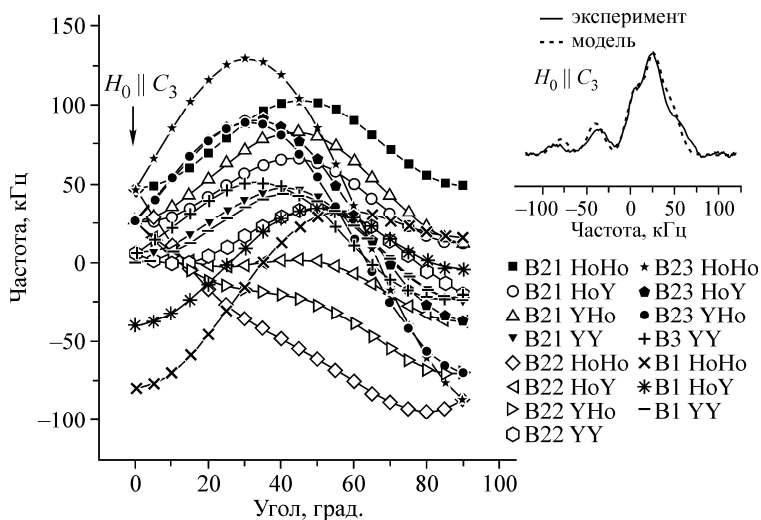


Рис. 4. Ориентационные зависимости спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$  в магнитных полях 0,87 (а) и 1,31 Т (б)

$^{11}\text{B}$  в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$  (точки) в магнитных полях 0,87 и 1,31 Т соответственно. Вычисленные по найденным параметрам ориентационные зависимости (сплошные линии) хорошо совпадают с соответствующими экспериментальными значениями.

Одним из дискуссионных вопросов структуры смешанного кристалла  $\text{Ho}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)$  является способ распределения атомов иттрия и гольмия по кристаллу. Решить подобную задачу традиционными дифракционными методами, как правило, очень сложно. Однако очевидно, что вид спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  в смешанном кристалле будет зависеть от деталей такого распределения, что дает возможность получить соответствующую информацию. Как уже было упомянуто, параметры тензоров ГЭП на ядрах бора при замене соседних ионов гольмия на иттрий изменяются незначительно, поскольку распределение зарядов в кристалле сохраняется (поэтому тензоры ГЭП на соответствующих ядрах бора в кристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)$  и  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$  совпадают). Локальные поля при замене парамагнитного иона гольмия на диамагнитный иттрий меняются радикально. В ближайшем окружении каждого атома бора два редкоземельных иона. Если оба иона — диамагнитный иттрий, то локальное поле на соответствующем атоме бора равно нулю и положение линии в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  определяется только квадрупольным взаимодействием. Если оба иона — парамагнитный гольмий, то локальное поле совпадает с соответствующим полем в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$ . В случае, когда ионы различные в выражении (3) для вычисления локального поля суммирование необходимо проводить только по позициям, занимаемым ионами гольмия. Таким образом, могут быть рассчитаны положения линий в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  для всех возможных конфигураций ближайшего окружения четырех магнитно-неэквивалентных атомов бора (рис. 5). Всего в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  должно наблюдаться в общей ориентации кристалла  $\text{Ho}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)$  15 линий: 3 линии от атома бора в частном положении и 12 линий от атомов бора, занимающих общее положение. Интенсивность каждой из линий пропорциональна числу атомов бора, имеющих соответствующее окружение. Даже в частной ориентации магнитного поля вдоль оси  $C_3$  кристалла наблюдается 6 линий в спектре и точно определить положение и интенсивность отдельных линий невозможно. Для получения количественной информации об интенсивности компонент спектра мы синтезировали спектр ЯМР, используя расчетные положения компонент и ширину такую же, как в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  в кри-

Рис. 5. Положение центральных линий ЯМР спектров  $^{11}\text{B}$  в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$  при вращении вокруг оси  $b$ . На вставке экспериментальный и рассчитанный спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  в ориентации магнитного поля вдоль оси  $C_3$



сталле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$ . Наилучшее согласие синтезированных спектров с экспериментальными для всех ориентаций кристалла в магнитном поле достигнуто для случая равновероятного распределения ионов иттрия и гольмия по соответствующим позициям. В качестве примера на рис. 5 (вставка) приведено сравнение экспериментального и рассчитанного спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  в ориентации магнитного поля вдоль оси  $C_3$  кристалла  $\text{Ho}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)$ .

Изучение температурных зависимостей спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  в кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)$  показало, что в интервале температур 300—100 К положение линий не изменяется. Следовательно, параметры тензоров ГЭП на ядрах бора сохраняются, что свидетельствует об отсутствии смещения атомов в решетке кристалла  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)$  в исследованном интервале температур. В кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$  с понижением температуры увеличивается расщепление линий в спектрах ЯМР бора. Чтобы установить, с увеличением какого из взаимодействий — квадрупольного или сверхтонкого — происходят эти изменения, измерены температурные зависимости спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  при ориентации магнитного поля под углом  $70^\circ$  к оси  $C_3$  кристалла. В этой ориентации линии от структурно- и магнитно-неэквивалентных позиций бора хорошо разрешены, причем для одного из атомов (B22) положение линии определяется только сверхтонким взаимодействием, а для другого (B23) — почти полностью квадрупольным взаимодействием. Из анализа положений всех линий ЯМР  $^{11}\text{B}$  в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$  было установлено, что в интервале температур 300—100 К изменяется только косвенное сверхтонкое взаимодействие, причем это изменение полностью определяется ростом  $\bar{S}_{zi}$  с понижением температуры.

## ВЫВОДЫ

Во всех исследованных соединениях  $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0, 0,5$  и  $1$ ) тензоры ГЭП на ядрах бора в соответствующих позициях совпадают. Параметры этих тензоров не изменяются в пределах экспериментальной точности во всем изученном интервале температур и магнитных полей. Этот результат ставит под сомнение сделанное ранее предположение [2], что причиной сильного магнитоэлектрического эффекта в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)$  является смещение атомов в элементарной ячейке. В кристаллах  $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0,5$  и  $1$ ) не обнаружено и изменения параметров косвенного сверхтонкого взаимодействия в интервале температур 300—100 К. Установлено, что в смешанном кристалле  $\text{Ho}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)$  распределение ионов иттрия и гольмия по соответствующим позициям близко к равновероятному.

Авторы благодарны Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим и В.Л. Темерову за представленный образец и полезные обсуждения.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 8365.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P., Pyatakov A.P., Krotov S.S., Kamilov K.I., Ivanov V.Yu., Mukhin A.A., Zvezdin A.K., Kuz'menko A.M., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L.* // *Low Temp. Phys.* – 2010. – **36**. – P. 511.
2. *Liang K-C., Chaudhury R.P., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L., Chu C.W.* // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2012. – **400**. – P. 032046.
3. *Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A., Stolbovaya N.L.* // *Cryst. Rep.* – 2005. – **50**, Suppl. 1. – P. 97.
4. *Temerov V.L., Sokolov A.E., Sukhachev A.E., Bovina A.F., Edel'man I.S., Malakhovskii A.V.* // *Cryst. Rep.* – 2008. – **53**. – P. 1157.
5. *Belokoneva E.L., Azizov A.V., Leonjuk Y.B., Simonov M.A., Belov N.B.* // *Zh. Struct. Khim.* – 1981. – **22**, N 3. – P. 196.
6. *Abragam A.* *The Principles of Nuclear Magnetism* – UK, Oxford: Clarendon Press, 1961.
7. *Koziro Narita, Jun-ichi Umeda, Hazime Kusumoto.* // *J. Chem. Phys.* – 1966. – **44**. – P. 2719.
8. *Mills A.D.* // *Inorg. Chem.* – 1962. – **1**. – P. 960.