

PACS: 75.50.Gg
УДК 537.9+537.6

Ядерный магнитный резонанс и намагниченность подрешеток гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, К.А. Мозуль

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Украина, 61077, пл. Свободы, 4*

Проведены исследования намагниченности и ЯМР ядер железа в гексаферрите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ стационарной методикой в интервале температуры 77–295 К. По данным катионного распределения и результатам измерения намагниченности феррита при 77 К определены намагниченности подрешеток. На основе результатов исследований температурных зависимостей частот ЯМР подрешеток проведен расчет намагниченностей подрешеток и намагниченности феррита при температуре 295 К. Расчетное значение намагниченности феррита при 295 К совпадает с экспериментальным в пределах погрешности проведенных измерений.

Проведені дослідження намагніченості та ЯМР ядер заліза в гексафериті $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ стаціонарною методикою в інтервалі температури 77–295 К. За даними катіонного розподілу і результатам вимірювань намагніченості фериту при 77 К визначені намагніченості підрешіток. На основі результатів досліджень температурних залежностей частот ЯМР підрешіток проведено розрахунок намагніченостей підрешіток та намагніченості фериту при температурі 295 К. Обчислене значення намагніченості фериту при 295 К співпадає з експериментальним у межах похибки проведених вимірювань.

The researches of magnetization and a NMR of iron kernels in hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by a stationary technique in the range of temperature 77–295 K are carried out. The sublattices magnetizations were defined by data of kation distributions and results of measurement of magnetizations of ferrite at 77 K. On the basis of results of researches of temperature dependences of frequencies of sublattices NMR the calculation of sublattice magnetizations and magnetization of ferrite at temperature 295 K were carried out. The settlement value of magnetization of ferrite at 295 K coincides with experimental one within an error of the spent measurements.

Высокоанизотропные гексаферриты М-типа $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{Me}=\text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) имеют только один тип магнитоактивных ионов – Fe^{3+} . Высокое значение энергии магнитной кристаллографической анизотропии этих ферритов определяет их широкое техническое применение в качестве постоянных магнитов, носителей информации при высокоплотной магнитной записи, а также как функциональных элементов СВЧ устройств. Эти ферриты имеют многоподрешеточную структуру, что дает возможность широкой вариации состава и, соответственно, магнитных свойств при изоморфных замещениях. Поэтому определение намагниченности подрешеток и их температурных изменений представляет не только научный, но и большой практический интерес.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Монокристаллические образцы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) были выращены методом раствора в расплаве

флюса $\text{SrO} \times \text{B}_2\text{O}_3$. Синтез кристаллов проводился в интервале температур 1050–1180 С. Образцы имели 95% обогащение изотопом ^{57}Fe . Фазовый состав контролировался рентгенографическим методом. Постоянные кристаллической решетки при комнатной температуре составляют: $a=0,588$ нм, $c=2,299$ нм.

При изучении ЯМР ядер ^{57}Fe в доменных границах использовалась стационарная методика наблюдения. Выбор такого способа наблюдения определялся тем обстоятельством, что для исследований использовали монокристаллические образцы с высоким содержанием изотопа ^{57}Fe , а также с высокой подвижностью доменных границ (ДГ), что обуславливает большие значения коэффициента усиления как радиочастотного поля, так и сигнала ЯМР [1], и позволяет работать с малыми значениями радиочастотной мощности для возбуждения ЯМР. Для предотвращения проявления эффектов насыщения сигнала ЯМР амплитуда ВЧ напряжения на контуре с образцом устанавливалась не больше 10^{-3} – 10^{-4} В. Функциональная схема спектрометра приведена на рис. 1.

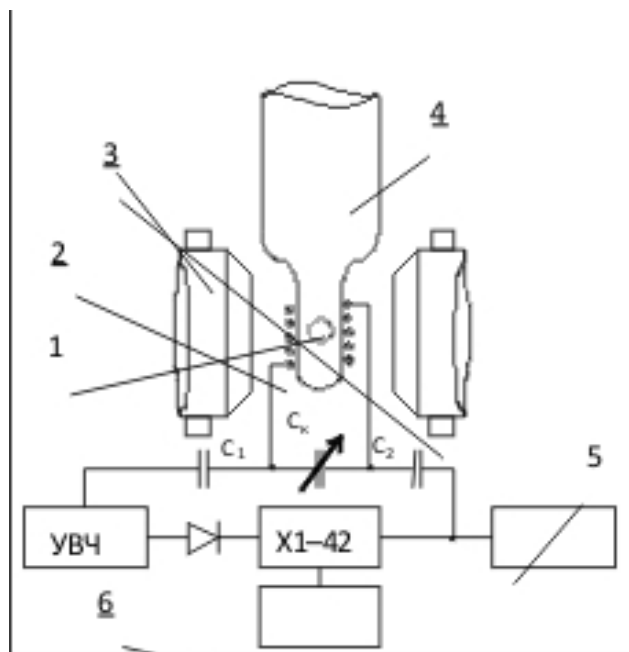


Рис. 1. Схема спектрометра для наблюдения стационарного ЯМР в доменных стенках феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$:

1 – образец; 2 – катушка индуктивности LC-контура; 3 – полюсные наконечники электромагнита; 4 – криостат с образцом; 5 – частотомер; 6 – самописец.

Спектрометр содержит пассивный LC контур, в катушке индуктивности которого помещается исследуемый образец, ориентированный гексагональной осью вдоль оси катушки. Контур через емкость связи C_2 подключен к выходу генератора качающейся частоты. В качестве генератора использовали генератор измерителя амплитудно-частотных характеристик Х1-42. LC-контур через емкость C_1 подключен ко входу усилителя с рабочей полосой 50–100 МГц. Выход усилителя нагружен на детекторную секцию прибора Х1-42. Генератор вырабатывает стабильное по амплитуде напряжение, частота которого линейно изменяется со временем в задаваемом диапазоне. При совпадении частоты переменного поля в катушке контура с частотой ЯМР изменяется напряжение на контуре. Напряжение и его изменения усиливаются усилителем, детектируются и подаются на индикаторный блок прибора Х1-42. На экране индикаторного блока наблюдается резонансная кривая контура, на которой сигналы ЯМР имеют вид пиков. Контур перестраивается конденсатором переменной емкости C_k .

Величина напряжения, подаваемого на контур, может ослабляться от значения 10^{-1} В на 70 дБ с дискретностью 1 дБ. При необходимости спектры записывались с помощью самописца 6, на вход которого подается продетектированное напряжение с выхода усилителя сигнала ЯМР. Частота измерялась частотомером 5 типа ЧЗ-34А с точностью не хуже 10 кГц.

Намагниченность насыщения образцов гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ определялась индукционным методом. Использовались сферические образцы диаметром 1–1,5 мм. При измерении магнитного момента образца он ориентировался магнитным полем направлением легкого намагничивания (ось с) вдоль приложенного внешнего магнитного поля. Зависимости намагниченности образца от приложенного магнитного поля приведены на рис. 2.

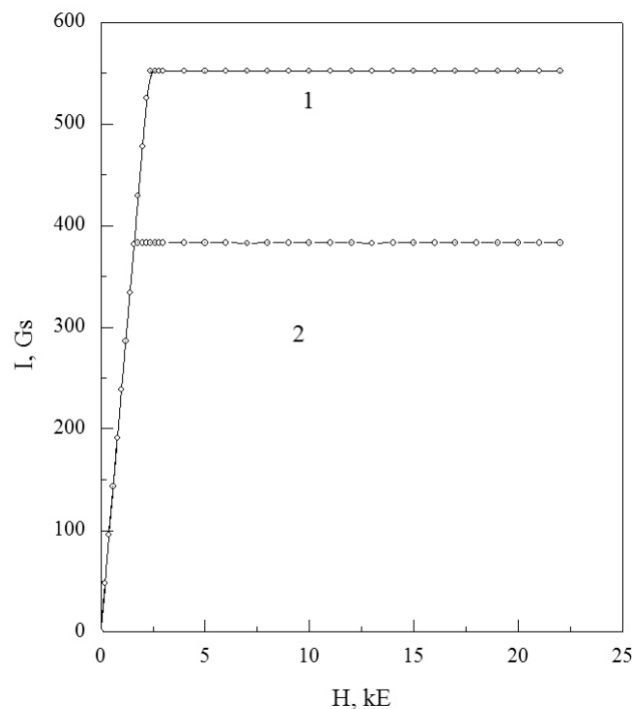


Рис. 2. Зависимости намагниченности сферического образца $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ от приложенного магнитного поля в направлении легкого намагничивания:

1 – $T=77$ К; 2 – $T=295$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

От образцов гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температурах 77 К и 295 К были получены стационарной методикой спектры ЯМР, состоящие из одиннадцати линий, соответствующих сигналам от ядер на краю ДГ и сигналам от ядер в середине ДГ. Приложенное вдоль направления легкого намагничивания магнитное поле приводило к уменьшению интенсивности линий и их исчезновению в поле технического насыщения. Это обстоятельство свидетельствует о том, что наблюдаемые спектры обусловлены ядрами в ДГ [2].

На рис. 3 приведен спектр ЯМР от ядер железа гексаферрита SrM при температуре 77 К, полученный стационарной методикой. Значения частот пиков ЯМР ядер на краю ДГ ν_d^i подрешеток a, b, c, d, e приведены в табл. 1.

Значения частот ν_w^i соответствуют ядрам железа

соответствующих подрешеток, локализованным в середине ДГ.

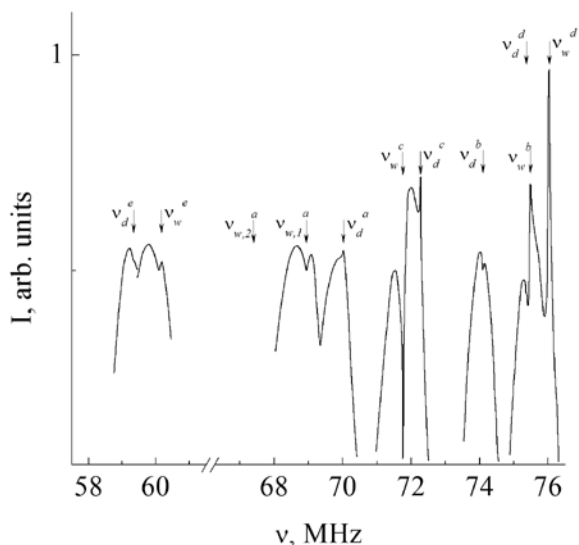


Рис. 3. Спектр стационарного ЯМР ядер железа в гексаферрите SrM при температуре 77 К.

При идентификации сигналов ЯМР использовалось то обстоятельство, что частоты ЯМР ядер на краю ДГ ν_d^i (i – индекс подрешетки) должны мало отличаться от частот ЯМР ядер в доменах $\nu_{||}$ [3]. Соответствующие значения ν_d и $\nu_{||}$ для подрешеток a, b, c, d, e при 77 К приведены в табл. 1. Значения $\nu_{||}$ были определены методом спинового эха. Идентификация линий $\nu_{||}$ по подрешеткам проведена в работе [4].

Используемая стационарная методика наблюдения спектра ЯМР позволяла при изменениях температуры наблюдать непрерывно линии на экране электронно-лучевого индикатора Х1-42. Поэтому необходимость в дополнительной идентификации линий при изменении температуры образца не возникала. В табл. 1 также приведены значения ν_d^i подрешеток гексаферрита SrM при 295 К.

Таблица 1

Частоты ЯМР ядер ^{57}Fe в доменах и на краю ДГ при разных температурах

Подрешетка	77 К		295 К
	ν_d	$\nu_{ }$	ν_d
a	70,07	70,07	56,28
b	74,15	74,15	69,56
c	72,31	72,29	67,61
d	75,43	75,44	71,50
e	59,37	59,37	55,92

Из таблицы следует, что значения ν_d и $\nu_{||}$ для всех подрешеток при 77 К практически совпадают. Также из таблицы следует, что с ростом температуры от 77 К до 295 К частоты ЯМР всех подрешеток уменьшаются. Это связано с тем обстоятельством, что частота ЯМР ν_d пропорциональна намагниченности подрешетки Li (i – индекс подрешетки) и задается соотношением [1]

$$\nu_d^i(T) = \frac{\gamma}{2\pi} A_0 I_i(T) \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение; A_0 – константа сверхтонкого взаимодействия.

Вследствие уменьшения подрешеточных намагниченностей с повышением температуры уменьшаются и частоты ЯМР подрешеток.

Из таблицы следует, что наиболее существенное относительное изменение частоты ЯМР при изменении температуры имеет место для ионов Fe^{3+} подрешетки a (кристаллографические позиции $12k$), что свидетельствует о наиболее слабых обменных связях ионов в этих позициях.

Из соотношения (1) следует, что зная намагниченности подрешеток при низких температурах, можно определить намагниченности подрешеток при более высоких температурах, в частности при 295 К, на основе полученных экспериментальных данных частот ЯМР.

Намагниченность насыщения образцов феррита SrM была определена индукционным методом. Зависимости намагниченности образцов от внешнего магнитного поля, приложенного в направлении легкого намагничивания для значений температуры 77 К и 295 К, представлены на рис. 2.

Как следует из рисунка, для обоих значений температуры имеет место линейная зависимость намагниченности образца от приложенного поля. Точка излома соответствует полю насыщения. Определенные по приведенным на рис. 2 результатам значения намагниченности насыщения составляют 545 Gs и 383 Gs для температур 77 К и 295 К, соответственно.

В табл. 2 приведены значения намагниченности насыщения ферритов SrM и BaM при температурах 77 К и 295 К. Значения намагниченности насыщения гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM) приводятся по данным работы [5]. Как следует из таблицы, взаимные замещения ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} в структуре М практически не изменяют намагниченность насыщения. Зная распределение спиновых моментов ионов по подрешеткам в расчете на формульную единицу, можно рассчитать намагниченности подрешеток при низких температурах. Количество спиновых моментов ионов Fe^{3+} в расчете на одну формульную единицу и их ориентация приведены в табл. 3 по данным работы [6].

Из таблицы следует, что в расчете на одну формульную единицу SrM приходится четыре

нескомпенсированных спиновых момента, которые обуславливают намагниченность феррита величиной 545 Gs при низких температурах. Поэтому намагниченность подрешеток при низких температурах (77 K) можно рассчитать по формуле:

$$I_s^i = \frac{I_s}{4} n_i \quad (2)$$

где I_s – намагниченность феррита при 77 K; n_i – число магнитных моментов в i -подрешетке в расчете на одну формульную единицу.

Таблица 2

Намагниченность насыщения ферритов SrM и BaM

Феррит	Намагниченность, Gs	
	77 K	295 K
SrM	545	383
BaM	552	378

Вычисленные по формуле (2) значения приведены в табл. 3.

Зная величины намагниченности подрешеток при 77 K, можно рассчитать эти величины и для 295 K по формуле

$$I_s^i(295K) = \frac{I_s^i(77K)}{\nu_d^i(77K)} \nu_d^i(295K) \quad (3)$$

где $I_s^i(77K)$ – величина намагниченности насыщения i – й подрешетки при 77 K и $I_s^i(295K)$ при 295 K;

$\nu_d^i(77K)$ – значение частоты ЯМР подрешетки ядер на краю ДГ при 77 K и $\nu_d^i(295K)$ – при 295 K.

Определенные с помощью соотношения (3) значения $I_s^i(295K)$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Подрешеточная намагниченность феррита SrM

Подрешетка	Количество ионов и направление спинов	Намагниченность, Gs	
		77 K	295 K
<i>a</i>	6↑	828	662
<i>b</i>	1↑	138	130
<i>c</i>	2↓	276	258
<i>d</i>	2↓	276	260
<i>e</i>	1↑	138	130
Σ	4↑	545	404

В табл. 3 приведена также в строке Σ результирующая расчетная намагниченность феррита при 295 K с учетом взаимной ориентации подрешеток. Полученное расчетное значение $I_s(295K)$ составляет 404 Gs и отличается от экспериментально полученного значения 383 Gs на 5%, что находится в пределах погрешности проведенных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

1. Туров Е.А., Петров М.П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. – М: Наука (1969).
2. Zalesky A.V., Zheludev I.S. Atom. Energy Rev., **14**, 133 (1976)
3. Безлепкин А.А., Кунцевич С.П., Попков Ю.А. ЖЭТФ, **88**, 1820 (1985)
4. Streever R.L. Phys. Rev. **18**, 285 (1969)
5. Кунцевич С.П. Вісник Харківського державного університету, серія «Фізика», № 440, 125 (1999)
6. Смит Х, Вейн Я. Ферриты. М: Изд. иностр. лит. (1962)