

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС O^{17} В ФЕРРИТАХ*Н.М. Ковтун, А.М. Котельва, А.А. Шемяков*

Впервые измерены спектры ЯМР O^{17} в магнитоупорядоченных соединениях. Определены изотропные и анизотропные части локального поля на ядрах O^{17} в $MnFe_2O_4$ при 1,8 К, равные соответственно 113,7 и 6,6 кЭ.

Изучение локальных полей на ядрах анионов в магнитоупорядоченных соединениях важно как для понимания природы возникновения этих полей, так и для выяснения роли лигандных ионов в обменном взаимодействии. Однако, до настоящего времени в магнитоупорядоченных соединениях ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах кислорода не наблюдался, что, по-видимому, обусловлено крайне незначительным природным содержанием изотопа O^{17} , обладающего ядерным магнитным моментом.

В данной работе приводятся первые результаты измерений локальных магнитных полей на ядрах кислорода в магнитоупорядоченных шпинелях $MnFe_2O_4$ и $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$. Измерения проводились методом ЯМР на спектрометре спинового эха при гелиевых температурах. Использовались аттестованные на однофазность монокристаллические и поликристаллические образцы указанных шпинелей с естественным содержанием изотопа O^{17} .

В спектрах ЯМР $MnFe_2O_4$ наряду с известными линиями, относящимися к ионам Fe^{3+} (68 – 72 МГц), ионам Mn^{3+} (250 – 420 МГц) и Mn^{2+} (580 – 600 МГц) обнаружена ранее не наблюдавшаяся линия на частоте 58,0 МГц. Интенсивность этой линии на два порядка меньше интенсивности линий ЯМР Fe^{3+} .

Чтобы установить, ядрам каких ионов принадлежит данная линия ЯМР, были определены локальная симметрия этих ионов и значение их ядерного гиромагнитного отношения. С этой целью измерены зависимости резонансных частот ЯМР от величины внешнего магнитного поля и его направления по отношению к кристаллографическим осям. Измерения угловых зависимостей проведены при температуре 1,8 К на цилиндрическом монокристаллическом образце $MnFe_2O_4$, в котором одна из осей $\langle 110 \rangle$ совпадала с осью цилиндра. Вращение образца осуществлялось вокруг оси цилиндра в магнитном поле 5 кЭ, направленном перпендикулярно к этой оси. Поскольку величина данного поля превышает поле насыщения вдоль оси трудного намагничивания, то вращение цилиндра приводило к вращению вектора намагниченности в плоскости (110).

На рис. 1 приведена угловая зависимость резонансных частот ЯМР исследуемых ионов. Провести измерения выше 68 МГц оказалось невозможным из-за перекрытия по частоте с линиями ЯМР Fe^{3+} ; угловые зависимости которых приведены на рис. 2. Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что локальная симметрия исследуемых ионов и ионов Fe^{3+} одна и та же. Поэтому мы можем экстраполировать угловые зависимости резонансных частот исследуемых ионов выше 68 МГц (на рис. 1 результаты экстраполяции приведены пунктиром), а также восстановить полный спектр ЯМР этих ионов в нулевом внешнем поле (рис. 3).

Угловая зависимость частот ЯМР Fe^{3+} , приведенная на рис. 2, соответствует ионам, имеющим аксиальную локальную симметрию с осями третьего порядка, направленными вдоль осей $\langle 111 \rangle$ кристалла¹. Ввиду полной тождественности угловых зависимостей частот ЯМР Fe^{3+} и исследуемых ионов можно утверждать, что последние имеют такую же локальную симметрию. В MnFe_2O_4 оси $\langle 111 \rangle$ являются тригональными осями симметрии только для ионов, находящихся в октаэдрических позициях, и ионов кислорода.

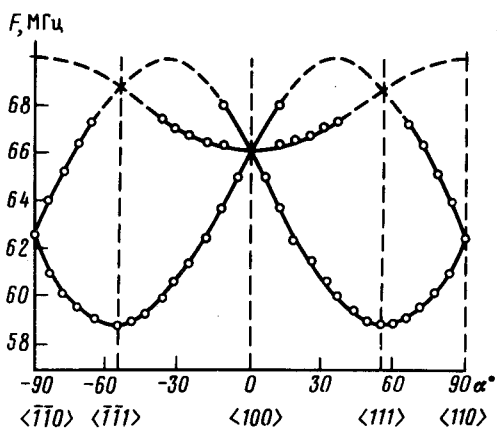


Рис. 1

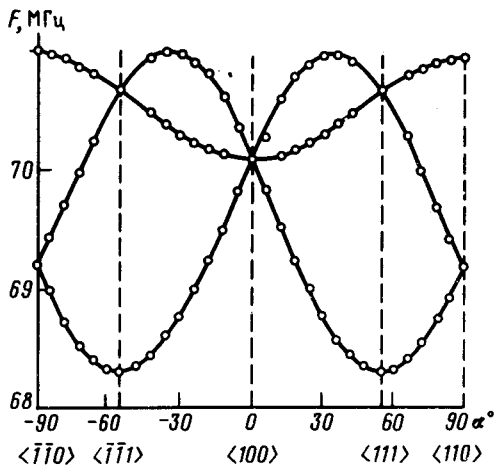


Рис. 2

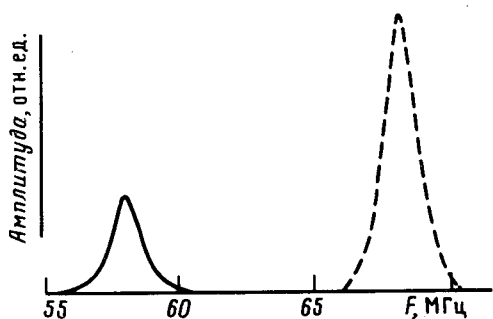


Рис. 3

Рис. 1. Угловая зависимость частот ЯМР O^{17} ; α – угол между M и $\langle 100 \rangle$

Рис. 2. Угловая зависимость частот ЯМР Fe^{3+} в октаэдрических позициях; α – угол между M и $\langle 100 \rangle$

Рис. 3. Спектр ЯМР O^{17} в MnFe_2O_4

Для установления принадлежности обнаруженной линии к ионам кислорода или к двухвалентным ионам железа, присутствующим в октаэдрических позициях, нами измерено ядерное гиромангнитное отношение. Чтобы избежать ошибки в определении величины гиромангнитного отношения исследуемых ядер, связанной с зависимостью частоты ЯМР от угла между направлением внешнего поля и кристаллографическими осями (рис. 1), образец ориентировался точно по оси $\langle 111 \rangle$, так как при гелиевых температурах оси $\langle 111 \rangle$ являются осями легкого намагничивания. Резонансная частота ЯМР исследуемых ионов увеличивалась с увеличением внешнего магнитного поля, что свидетельствует о совпадении направления локального поля на их ядрах с направлением намагниченности кристалла. Измеренное значение ядерного гиромангнитного отношения оказалось равным $0,58 \pm 0,03$ МГц/кЭ, что соответствует табличному значению этого отношения для ядер O^{17} ($0,5772$ МГц/кЭ).

Таким образом величина ядерного гиромангнитного отношения и направление осей локальной симметрии исследуемых ионов свидетельствуют о том, что обнаруженная линия на частоте 58,0 МГц относится к ионам кислорода.

Сигналы ЯМР на ядрах O^{17} были также обнаружены в литиевом феррите $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ на частотах 47,6 и 48,6 МГц.

Угловые зависимости резонансных частот ЯМР O^{17} , приведенные на рис. 1, описываются известным выражением ²:

$$f = f_{\text{из}} + f_{\text{аниз}} (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

где $f_{\text{из}}$ и $f_{\text{аниз}}$ пропорциональны соответственно изотропной и анизотропной составляющим локального поля на ядрах O^{17} , а θ — угол между локальной тригональной осью симметрии конкретного иона и направлением намагниченности кристалла. Используя экспериментальные угловые зависимости частот ЯМР O^{17} и данное выражение определены составляющие локального поля $H_{\text{из}} = 113,7$ кЭ, $H_{\text{аниз}} = 6,6$ кЭ.

Авторы выражают благодарность В.Д. Дорошеву за участие в обсуждении экспериментальных результатов и полезные замечания.

Литература

1. Doroshev V.D., Klochan V.A. Phys. Stat.Sol., (a), 1972, 9, 679.
2. Robert C., Hartman-Bottron F. J. Phys. Rad., 1962, 23, 574.

Донецкий
физико-технический институт

Поступила в редакцию
2 февраля 1987 г.