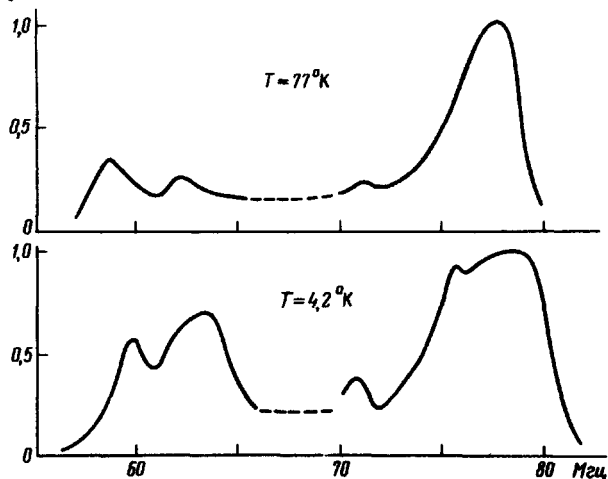


ЯДЕРНОЕ ЭХО В ПРОЗРАЧНОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ FeF_3

М. П. Петров, А. П. Паугурт, Г. А. Смоленский

Трифторид железа FeF_3 является антиферромагнетиком, обладающим слабым ферромагнитным моментом [1, 2]. Кристалл принадлежит пространственной группе $R\bar{3}C$, в элементарной химической ячейке содержится две молекулярные единицы, химическая и магнитная ячейка совпадают [3]. Ионы железа находятся в несколько искаженных октаэдрах, образованных ионами фтора. Температура Нееля лежит вблизи $362 - 363^\circ\text{K}$ [4, 5]. Монокристаллы FeF_3 прозрачны в видимой части спектра [6].



Зависимость интенсивности ядерного эха F^{19} от частоты в FeF_3 в нулевом магнитном поле для температуры жидкого азота и жидкого гелия

В настоящей работе приводится первое сообщение об исследовании ядерного магнитного резонанса в FeF_3 . Образец представлял собой набор мелких ($\sim 0,1$ мм) монокристаллов общим объемом $\sim 0,5$ см³. Образцы были приготовлены Т.Г.Петровым и сотрудниками в Лен. Гос. Университете им. А.А.Жданова по нашему заказу в рамках договорной работы.

По своим магнитным свойствам FeF_3 весьма схож с FeVO_3 [6]. Оба эти соединения являются слабыми ферромагнетиками с анизотропией типа "легкая плоскость". Магнитные моменты подрешеток лежат в базисной плоскости перпендикулярной тройной оси.

Учитывая сходство магнитных свойств мы ожидали обнаружить сигнал ядерного эха от ядер Fe^{57} , аналогичный сигналу который мы наблюдали в FeVO_3 [7], т. е. весьма узкую и интенсивную линию ЯМР в диапазоне от 45 до 80 МГц при температуре от комнатной до $4,2^\circ\text{K}$. Действительно при $T = 291^\circ\text{K}$ был обнаружен довольно интенсивный сигнал эха с узкой (< 100 мГц) шириной линии, на частоте 55,7 МГц.

Естественно, отнести этот сигнал за счет ядер Fe^{57} . Такое предположение согласуется и с данными по эффекту Мессбауэра [5]. Ло-

кальное магнитное поле, соответствующее частоте ЯМР 55,7 $M\mu$ для Fe^{57} составляет 404, 2 кэ. Эта цифра близка к значению поля 415 кэ, которое можно определить по данным работы [5]. Однако при понижении температуры мы обнаружили новый весьма неожиданный спектр эха, вид которого для двух температур приведен на рисунке.

Как видно из рисунка спектр простирается в диапазоне 55 + 80 $M\mu$. (Данные в интервале 70 – 75 $M\mu$ показаны пунктиром так как измерения проводились в условиях радиопомех). Были проведены измерения интенсивности и формы спектра в зависимости от внешнего магнитного поля для $T = 77^\circ K$. При наложении внешнего поля сигнал значительно уменьшился по интенсивности и при значении поля 2,5 + 3 кэ наблюдать эхо на осциллографе уже было невозможно. С увеличением поля происходит изменение формы и расширение спектра. Края спектра расширяются со скоростью 1,5 $\mu\mu/\text{э}$.

Кроме исследований в магнитном поле проведены измерения ядерной релаксации, результаты которых даны в таблице.

$T, ^\circ K$	$f, M\mu$	$T_1, сек$	$T_2, мсек$	Ядро
4,2	75,0	10,000	1,00	F ¹⁹
	64,0	1,000	0,25	
77,0	75,0	0,004	0,10	
	64,0	0,003	0,15	
291,0	55,7	—	0,08	Fe ⁵⁷

Мы полагаем, что наблюдаемые спектры эха при низких температурах относятся к ядрам F¹⁹, а не к ядрам Fe⁵⁷. Основания для этого следующие. Во-первых, если допустить, что спектр принадлежит ядрам железа, то не удастся объяснить ширину спектра. Ионы железа занимают кристаллографически эквивалентные позиции, поэтому нет оснований для появления нескольких линий ЯМР, а считать, что одна линия ЯМР Fe⁵⁷ занимает диапазон в 30 $M\mu$ нереально, так как этот интервал значительно превосходит ширины одиночных линий ЯМР железа в известных до сих пор экспериментах. Заметим, что в то же время при высоких (комнатных) температурах сигнал эха полностью соответствует типичным параметрам ЯМР Fe⁵⁷.

Во-вторых, интегральная интенсивность сигнала слишком велика, чтобы ее можно было бы отнести за счет ядер Fe⁵⁷, имеющих естественную концентрацию изотопа всего 2,2%.

И в-третьих, поведение ширины спектра во внешнем магнитном поле. Смещение линий ЯМР железа от внешнего поля не может происходить быстрее чем 137,8 $\mu\mu/\text{э}$, так как именно этой величине равно гиромагнитное отношение для Fe⁵⁷, а экспериментально наблюдаемые сдвиги краев линии имеют скорость 1500 $\mu\mu/\text{э}$.

В то же время все эти факторы легко объясняются, если принять, что сигнал происходит от ядер фтора. Большая интенсивность сигнала характерна для ядер фтора, имеющих 100-процентное содержание

изотопа F^{19} и обладающих большим гиромантным отношением (4 кГц/э) Наблюдаемая ширина линии легко объясняется тем, что все шесть ионов фтора в ячейке занимают магнитно неэквивалентные позиции и, следовательно, в общем случае в магнитном поле спектр представляет собой суперпозицию шести линий ЯМР. Кроме того для фтора характерно наличие дипольного и анизотропного сверхтонкого взаимодействия [8], что в поликристалле, а так же при наличии доменной структуры дает значительное уширение.

И последнее, смещение краев линий спектра для фтора может происходить со скоростью, достигающей 4 кГц/э , что не противоречит эксперименту. Меньшая скорость смещения вполне возможна, если локальное сверхтонкое поле направлено под углом к внешнему полю H_0 .

Локальные поля на ядрах фтора лежат в пределах от 13 до 20 кэ при $4,2^\circ\text{K}$.

Присутствие больших локальных полей на ядрах фтора однозначно указывает на раскомпенсацию электронных оболочек иона F^- , т. е. на перенос спиновой плотности от ионов Fe^{3+} к ионам F^- . Коэффициент усиления радиочастотного поля [8] для F^{19} $\eta \approx 10^3$ при 77°K , а для ядер Fe^{57} $\eta \approx 10^4$ при 291°K .

Обращает на себя внимание сильная зависимость времени поперечной релаксации (T_2) от температуры для эха фтора. Эта зависимость позволяет объяснить почему не наблюдается сигнал от фтора при комнатных температурах. По-видимому, при высоких температурах поперечная релаксация происходит настолько быстро, что наблюдать эхо при допустимых в нашей аппаратуре задержках между импульсами порядка $(30 \div 40) \cdot 10^{-6}\text{ сек}$ не удастся. В то же время эти условия приемлемы для наблюдения одиночного сигнала от Fe^{57} . При низких температурах наблюдению сигнала от железа мешает мощный сигнал фтора, находящийся в том же диапазоне частот.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 февраля 1972 г.

Литература

- [1] T.Moriya. Phys. Rev., 120, 91, 1960.
- [2] E.O.Wollan, H.R.Child, W.C.Koehler, M.K.Wilkinson. Phys. Rev., 112, 1132, 1958.
- [3] M.A.Hepworth, K.H.Jack, R.D.Peacock, G.T.Westland. Acta crystallogr., 10, 63, 1957.
- [4] L.M.Levinson. J. Phys. Chem. Solids, 29, 1331, 1968.
- [5] G.K.Wertheim, H.J.Guggenheim, D.N.E.Buchanan Phys. Rev., 169, 465, 1968.
- [6] R.Wolf, A.J.Kurtzig, R.C.Le Craw. 41, 1218, 1970.
- [7] M.P.Petrov, A.P.Paugurt, G.A.Smolensky. Phys. Lett., 36A, 44, 1971
- [8] Е.А. Туров. М.П.Петров. "Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках" М., Изд. Наука, 1969. 1