

УДК 621.315.592

## ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НИКЕЛЬ-МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРИТАХ

*И. С. Бараш, В. П. Чекмарёв*

Приведены результаты экспериментального исследования концентрационных зависимостей положения линии ЯМР ядер  $^{55}\text{Mn}$ , её ширины и скорости поперечной ядерной релаксации в никель-марганцевых ферритах при азотных температурах. Полученные экспериментальные данные о скорости поперечной ядерной релаксации в никель-марганцевых, кобальт-марганцевых и марганец-цинковых ферритах позволяют сделать вывод, что при комнатных и азотных температурах наличие быстрорелаксирующих ионов в шпинельной структуре оказывает большее влияние на скорость поперечной релаксации, чем косвенное взаимодействие ядерных спинов через спиновые волны.

Исследования релаксационных процессов и путей увеличения времени ядерной релаксации в поли- и монокристаллических ферритах являются важным направлением исследований в области ЯМР, так как относительно короткие времена ядерной релаксации являются одним из препятствий на пути реального применения магнитных материалов в устройствах обработки радиоимпульсов на основе эффекта спинового эха [1].

В настоящее время принято считать, что наибольший вклад в скорость поперечной релаксации ( $T_2^{-1}$ ) ядер  $^{55}\text{Mn}$  в марганцевом феррите ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) вносит косвенное взаимодействие ядерных спинов через спиновые волны в электронной системе (сул-накамуровское взаимодействие) [2]. В пользу этого предположения свидетельствует 100%-я концентрация магнитных ядер  $^{55}\text{Mn}$ , обладающих большим магнитным моментом ( $\mu=3.47 \mu_B$ ), а также слабая температурная зависимость параметра  $T_2$  в диапазоне температур от комнатных до гелиевых. Более того, теоретические оценки параметра  $T_2$  на основе сул-накамуровского механизма релаксации по порядку величины соответствуют экспериментальным данным [3], а частотная зависимость скорости поперечной релаксации качественно соответствует теоретической зависимости [4]

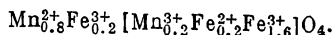
$$T_2^{-1}(\omega_n) = \frac{\pi}{4} M_2 f(\omega_n),$$

где  $M_2$  — второй момент линии ЯМР, форма которой описывается функцией распределения  $f(\omega_n)$ ,  $\omega_n$  — частота наблюдения ЯМР.

Однако в случае эффективности сул-накамуровского механизма поперечной ядерной релаксации замещение ионов марганца в шпинельной структуре  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  должно приводить к соответствующему уменьшению скорости поперечной релаксации. С целью проверки этого положения нами были проведены измерения времени поперечной релаксации  $T_2$  ядер  $^{55}\text{Mn}$  ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , расположенных в тетраэдрических узлах шпинельной структуры поликристаллических ферритов  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x$  от 1 до 0.1) и  $\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $y$  от 0.1 до 0.5) при комнатных и азотных температурах. В обоих случаях ожидаемого существенного роста параметра  $T_2$  не было обнаружено. Более того, при  $x > 1$  наблюдалось заметное уменьшение величины  $T_2$ . Таким образом, предположение о преобладающей роли

вклада сул-накамуровского взаимодействия в скорость поперечной ядерной релаксации в марганцевом феррите не подтвердилось.

Другим возможным механизмом релаксации является косвенное взаимодействие ядер  $^{55}\text{Mn}$  с быстрорелаксирующими ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , обладающими как спиновым, так и орбитальным магнитными моментами. Действительно, согласно [5], распределение ионов металла в марганцевом феррите по узлам шпинельной структуры соответствует



Здесь перед скобками стоят ионы, расположенные в *A*-тетраэдрических узлах, а в скобках — в *B*-октаэдрических. Предполагается, что ионы

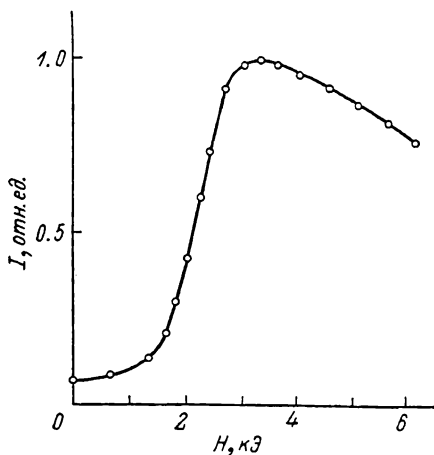


Рис. 1. Зависимость максимальной амплитуды двухимпульсного эха  $^{55}\text{Mn}$  в  $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  от величины внешнего магнитного поля  $H$ .

Оптимальная мощность РЧ импульсов при  $H=0$  равна 70—80 мВт, а в поле  $H=3.3$  кЭ  $P_{\text{опт}}=7-8$  Вт.

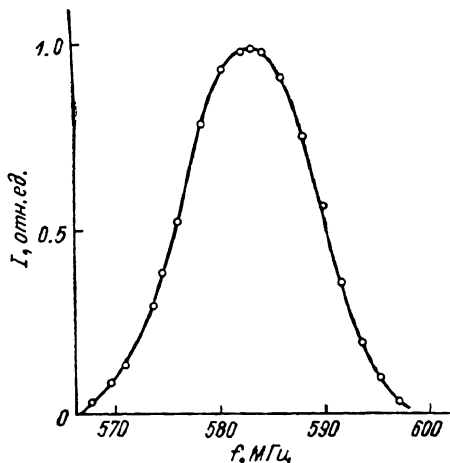
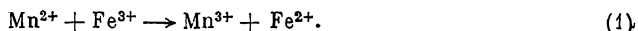


Рис. 2. Зависимость максимальной амплитуды спинового эха  $^{55}\text{Mn}$  в феррите  $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  от частоты;  $H=3.3$  кЭ.

$\text{Mn}^{2+}$  в *B*-узлах превращаются в  $\text{Mn}^{3+}$ , а освободившиеся электроны переходят на часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , превращая их в  $\text{Fe}^{2+}$  [5], т. е. происходит процесс



В целях выяснения механизма релаксации ядер  $^{55}\text{Mn}$  в  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  были проведены экспериментальные исследования поперечной ядерной релаксации в системе  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Измерения проводились при азотных температурах ( $T=77$  К), так как при больших значениях  $x$  ожидалось существенное уменьшение амплитуды сигнала спинового эха. Выбор ионов никеля в качестве замещающих обусловлен тем, что в шпинельной структуре ионы  $\text{Ni}^{2+}$  занимают лишь *B*-октаэдрические узлы [5], уменьшая в этих узлах концентрацию ионов марганца и образование быстрорелаксирующих ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  (1).

В системе поликристаллических ферритов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при различных величинах внешнего магнитного поля и мощностях возбуждающих РЧ импульсов возможно раздельное наблюдение сигналов ядерного спинового эха  $^{55}\text{Mn}$  от ядер, расположенных в доменах и в доменных границах (рис. 1). Измерения времён релаксации  $T_2$  проводились в центрах соответствующих линий ЯМР в поле  $H=3.3$  кЭ, обеспечивающем монодоменизацию образцов ферритов, при достаточно больших мощностях РЧ импульсов 7—10 Вт. Методика разделения сигналов эха от ядер в доменах и доменных границах марганцевого феррита более подробно изложена в [6].

Форма линий ЯМР во всем диапазоне замещений была достаточно монотонной и симметричной, учитывая, что полоса усиления приемного тракта используемого спектрометра ЯМР составляла  $\sim 1$  МГц. Типичная частотная зависимость максимальной амплитуды эха приведена на рис. 2.

Было обнаружено, что частота центра линий ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  во всем диапазоне замещений в пределах погрешности измерений практически не зависит от величины  $x$  и составляет 583.5 МГц (рис. 3). Отметим, что величина сверхтонкого поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этой же системе ферритов при изменении величины замещения  $x$  от нуля до 0.8 увеличивается примерно

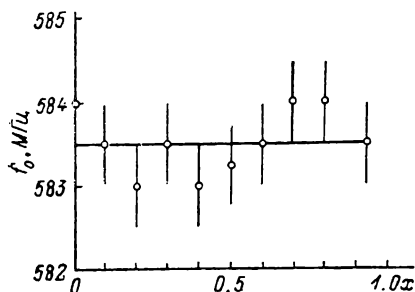


Рис. 3. Концентрационная зависимость частоты центра линии ЯМР в системе  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $H=3.3$  кЭ.

на 15 % [7], что связывают с более сильным сверхобменным взаимодействием  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$ , чем  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  [5]. В свою очередь взаимодействие  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$  слабее, чем  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  [8].

Измерения ширины линии ЯМР (на половине максимальной амплитуды) показали, что при изменении  $x$  от нуля до 0.9 ширина соответствующих линий ЯМР увеличивается почти в 3 раза (рис. 4). Причём при  $0 < x < 0.5$  скорость роста ширины линии ЯМР составляет  $\sim 1.5$  МГц/ $x$ ,

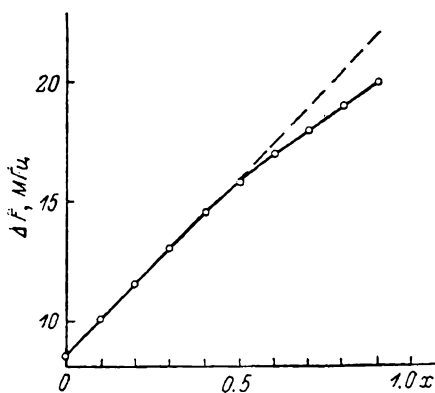


Рис. 4. Концентрационная зависимость ширины линии ЯМР в системе  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $H=3.3$  кЭ.

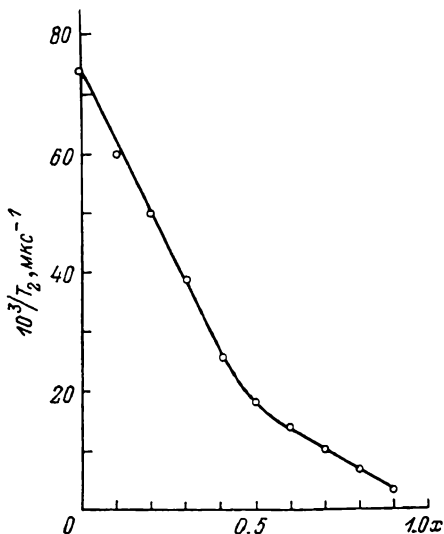


Рис. 5. Концентрационная зависимость скорости поперечной релаксации ядер  $^{55}\text{Mn}$  ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $A$ -тетраэдрических узлах шпинельной структуры  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $H=3.3$  кЭ. Частота измерения 583.5 МГц.

а при более значительных замещениях лишь  $\sim 1$  МГц/ $x$ . Полученная концентрационная зависимость ширины линий ЯМР может быть связана с неэквивалентными конфигурациями ближайшего окружения исследуемых ядер  $^{55}\text{Mn}$  ионов, расположенных в  $A$ -тетраэдрических узлах шпинельной структуры, при увеличении числа ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $B$ -узлах, отличающихся по величине магнитного момента как от ионов марганца, так и от ионов железа. Отметим, что максимальная амплитуда эха в исследуемой системе приблизительно пропорциональна концентрации марганца, т. е. величине  $1-x$ . Существенных изменений коэффициента усиления РЧ поля [2] в исследуемой системе не обнаружено, что говорит о незначительном изменении кристаллической анизотропии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $A$ -узлах исследуемой системы.

Искомая концентрационная зависимость скорости поперечной релаксации ядер  $^{55}\text{Mn}$  в доменах показана на рис. 5. Оказалось, что при изменении  $x$  от нуля до 0.9 скорость релаксации уменьшилась более чем в 20 раз. В приведенной зависимости также можно выделить два практически линейных участка, причём скорость уменьшения скорости поперечной релаксации при  $0 < x < 0.4$  почти в 4 раза выше, чем на участке  $0.5 < x < 0.9$ . При изменении степени замещения в том же диапазоне скорость поперечной релаксации ядер в доменных границах исследуемых никель-марганцевых ферритов также уменьшается, но в заметно меньшей мере (примерно в 11 раз), что, по-видимому, связано с естественным различием механизмов релаксации ядер в доменах и доменных границах. Значения  $T_2$  измерялись по стандартной двухимпульсной методике, при этом спад амплитуды эха при увеличении задержки между возбуждающими РЧ импульсами хорошо описывался экспонентой.

Полученные экспериментальные данные качественно коррелируют с результатами измерения скорости поперечной релаксации ядер  $^{57}\text{Fe}$  [8]. В этом случае при переходе от марганцевого к никелевому ферриту скорость поперечной ядерной релаксации при  $T=77\text{ К}$  уменьшается в 5—6 раз.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что наличие быстрорелаксирующих ионов в шпинельной структуре оказывает большее влияние на скорость поперечной ядерной релаксации, чем косвенное взаимодействие ядерных спинов через спиновые волны.

Учитывая, что ионы кобальта в шпинельной структуре, так же как и ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , являются быстрорелаксирующими, для проверки сделанного предположения были синтезированы ферриты  $\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ , где величина замещения  $y$  изменялась от нуля до 0.05. Аналогичные релаксационные измерения показали, что уже при  $y=0.05$  скорость поперечной релаксации  $^{55}\text{Mn}$  увеличивается в 5—8 раз, что подтверждает правильность сделанного вывода.

Следует отметить, что скорость поперечной релаксации в исследуемых никель-марганцевых ферритах заметно зависит от величины внешнего магнитного поля. Так, при увеличении поля с 3.3 до 6 кЭ скорость поперечной релаксации уменьшается на 20—30 % в зависимости от степени замещения ионов марганца.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Лаврентьев Г. В.* Вопросы радиоэлектроники, сер. Общие вопросы радиоэлектроники, 1984, № 7, с. 41—46.
- [2] *Туров Е. А., Петров М. П.* Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969. 260 с.
- [3] *Petrov M. P., Petrov A. A.* Electron. Technology, 1971, N 4, p. 195—205.
- [4] *Куркин М. И., Сериков В. В.* ФТТ, 1970, т. 12, № 10, с. 3524—3529.
- [5] *Смит А., Вейн Х.* Ферриты. М.: ИЛ, 1962, 504 с.
- [6] *Чекмарев В. П., Бараш И. С.* ФТТ, 1987, т. 29, № 11, с. 3479—3481.
- [7] *Singh V. K., Khatri N. K., Lokonathan S.* Pramāna, 1981, vol. 16, N 4, p. 273—280.
- [8] *Куневич А. В., Павлов Г. Д.* Обзоры по электронной технике, сер. 6, М.: ЦНИИ «Электроника», 1983, № 2 (948). 72 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
9 ноября 1987 г.

Ленинградский электротехнический  
институт связи  
им. М. А. Бонч-Бруевича  
Ленинград