

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.143.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ СИГНАЛА ЯМР В ФЕРРИТЕ ЛИТИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОЧАСТОТНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2021 г. Г. И. Мамниашвили^а, Т. О. Гегечкори^а, Ц. А. Гавашели^{б, *}

^аИнститут Физики им. Э. Андрионикашвили Тбилисского Государственного Университета им. И. Джавахишвили, ул. Тамарашвили, 6, Тбилиси, 0177 Грузия

^бТбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, пр. Чавчавадзе, 1, Тбилиси, 0179 Грузия

*e-mail: tsismari.gavasheli@tsu.ge

Поступила в редакцию 24.07.2019 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Экспериментально исследован эффект модуляции огибающей спада эхо-сигнала ядер ^{57}Fe в феррите лития, демонстрирующий его внутриграницное происхождение. В отличие от кобальта, характеризующегося большой модулирующей анизотропной составляющей сверхтонкого поля, действующей на ядра в доменных границах при смещении доменных границ, сильный эффект модуляции в низкоанизотропном феррите лития с относительно большой подвижностью доменных границ возможно обусловлен дополнительными динамическими модулирующими эффектами, связанными с большой подвижностью доменных стенок в этом материале.

Ключевые слова: ядерное спиновое эхо, низкочастотное поле, литий феррит, динамика доменных границ, пиннинг, релаксация

DOI: 10.31857/S0015323021090084

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к ЯМР-исследованиям феррита лития $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ стимулируется рядом особенностей его кристаллической и магнитной структур, включая упорядоченное расположение ионов в октаэдрических узлах, сравнительно большой температурой Кюри $\sim 670^\circ\text{C}$, обуславливающей его высокую термостабильность, большой намагниченностью насыщения и сравнительно малым значением магнитной анизотропии [1]. Кроме того, феррит лития перспективен в качестве рабочего вещества в радиочастотных (РЧ) импульсных процессорах на основе явления ядерного спинового эха (ЯСЭ) [2–5]. Интерес к этому объясняется тем обстоятельством, что из известных поликристаллических материалов данное вещество обладает наибольшими значениями времени поперечной релаксации T_2 как при низких, так и при комнатных температурах. В то же время имеются противоречивые литературные данные относительно природы сигналов ЯМР в чистом феррите лития. Так, в работе [6] на основании низкого значения коэффициента усиления РЧ-поля η ($\eta = 150$) и осциллирующего характера зависимости амплитуды эхо-сигнала от мощности РЧ-поля сделан вывод о том, что сигналы ЯМР в феррите лития обусловлены ядрами в доменах. С другой стороны, ЯМР-исследования других аналогичных ферри-

тов (Ni-феррита и др. [7]) показывают, что ЯМР в феррит-шпинелях в основном обусловлен ядрами, расположенными в доменных границах (ДГ).

Следует отметить, что в магнитных кристаллах с большой подвижностью ДГ переменное магнитное поле практически не проникает в домены (по аналогии со скин-эффектом в металлах). Таким образом, мы наблюдаем практически сигнал ЯМР не от ядер доменов, а от ядер, расположенных в ДГ.

В связи с этим в работе [8] максимальное значение η было измерено методом [9] для выяснения природы сигналов ЯМР в феррите лития, и был сделан вывод, что сигнал ЯМР в феррите лития обусловлен ядрами в ДГ. По-видимому, это обусловлено тем обстоятельством, что в условиях [8] и наших экспериментов были обеспечены оптимальные условия для наблюдения сигнала эха от ядер в ДГ, но не доменов. Это обусловлено сравнительно небольшой мощностью используемых РЧ импульсов ~ 1.5 Вт [10], а также тем обстоятельством, что коэффициент усиления РЧ-поля η в доменах на несколько порядков меньше его значения в ДГ [2].

Интересно отметить, что аналогичная неоднозначность в интерпретации спектра ЯМР была также указана для феррита марганца, другого рабочего вещества в процессорах ЯСЭ, который так-

же является перспективным с точки зрения практических применений.

Известно, что спектр эха Хана в MnFe_2O_4 содержит два четко определенных максимума [11, 12]. В работе [11] предполагали, что низкочастотный максимум спектра ЯМР формируется ядрами, расположенными в ДГ, а высокочастотный – ядрами в доменах. С другой стороны, в работе [12] было показано, что оба составляющих спектра ЯМР обусловлены ядрами в доменах при оптимальной мощности возбуждающих импульсов. Однако в ферритах с большим обменным взаимодействием и малой магнитокристаллической анизотропией эхосигналы ядер, расположенных в домене и ДГ, могут незначительно различаться по частоте. В этом случае при малой мощности возбуждающих импульсов спектр эха может быть в основном сформирован ядрами в ДГ, а при большой – ядрами в доменах [13].

Это позволяет исключить противоречие между результатами работ [11, 12].

Для исследования природы спектра эха Хана ядер ^{55}Mn MnFe_2O_4 в работе [14] впервые использовали эффект модуляции огибающей спинового эха при воздействии слабых (по сравнению с размагничивающим полем) низкочастотных (НЧ) магнитных полей, возникающий при смещении доменной стенки при перемагничивании образца. В этом случае значение эффекта модуляции можно использовать в качестве критерия величины вклада в эхосигнал ядер, расположенных в ДГ, поскольку при действии слабого НЧ-магнитного поля эффективное значение эффекта модуляции для ядер в доменах значительно меньше. Преимуществом этого метода является его эффективность при любой мощности возбуждающих импульсов.

Проведенные исследования показали, что при большой мощности РЧ-импульсов эффект модуляции для низкочастотной составляющей ЯМР-спектра эха Хана отсутствует, однако при уменьшении РЧ-мощности, начиная с некоторого порогового значения, возникает сильная модуляция огибающей затухания эхосигнала [14]. Это позволяет выделить сигнал ЯМР от ядер, расположенных в ДГ, что нашло далее подтверждение обычными методами ЯМР в [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе методика работ [14, 15] применяется для исследования природы сигналов ЯМР в феррите лития.

НЧ-магнитное поле, создаваемое дополнительной катушкой, намотанной на тороидальный образец, было синхронизировано с импульсной РЧ последовательностью. Используемый в работе спектрометр ЯСЭ и образцы

описаны в [10]. В качестве модельного объекта, позволяющего проверить принципы методики, связанной с воздействием НЧ-магнитного поля на сигнал ЯМР через систему ДГ, использовали литий-цинковый феррит состава $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.35}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_4$. Он является типичным представителем материалов данного типа, широко применяемых в электронике, и хорошо исследован средствами радиоспектроскопии. Образцы представляли собой кольца, изготовленные по керамической технологии, диаметром 12–15 мм и весом 5–8 г, обогащенные изотопом ^{57}Fe (96.8%) с целью увеличения интенсивности эхосигнала [10]. Экспериментальные результаты были получены при отсутствии и наличии модулирующего НЧ поля с амплитудой H_m , приложенном параллельно РЧ-полю H_1 .

Как показано ранее [1], спектр ЯМР монокристалла феррита лития состоит из двух хорошо разрешенных линий, где низкочастотная линия относится к тетраэдрическим узлам А, а высокочастотная – к октаэдрическим узлам В. При $T = 300$ К тонкая структура спектра не разрешается, в отличие от спектров при 4.2 и 77 К, где наблюдаются соответственно пять и четыре линии. Времена спин-спиновой T_2 и спин-решеточной релаксации T_1 измеряли при $T = 77$ К и тех же параметрах РЧ импульсов, что и ЯМР спектры по двухимпульсной и трехимпульсной методикам соответственно [2].

Для иллюстрации применяемой методики НЧ-воздействия на сигнал эха ядер, расположенных в ДГ, и обуславливающей модуляцию огибающей спада сигнала эха вследствие их смещения, приведем рис. 1.

На рис. 1 огибающая спинового эхо-сигнала приведена без и в присутствии модулирующего НЧ магнитного поля с амплитудой $H_m = 0.6$ Э и частотой $\nu_m = 27$ кГц. Амплитуда спинового эха модулируется с периодом $1/\nu_m$ и имеет максимум при $\tau_{12} = n/\nu_m$, а минимум – при $\tau_{12} = (n + 1/2) \nu_m$, где n – целое число, τ_{12} – интервал между импульсами. Спектр спинового эха исследуемого поликристаллического образца показан на рис. 2. Как и в [1], спектр также многокомпонентный.

На рис. 3 представлена зависимость глубины модуляции огибающей спада сигнала эха $A_{\min}(H_m)/A_0$ от частоты, определяемой аналогично работе [15], где $A_{\min}(H_m)$ – минимум интенсивности модулированного эха, а A_0 – немодулированная интенсивность, измеренные при одинаковом расстоянии τ_{12} между импульсами. Во всем частотном диапазоне H_m и ν_m были постоянны и равны, соответственно, 0.6 Э и 27 кГц.

Максимальную модуляцию в феррите лития наблюдали при частоте ЯМР 73.5 МГц. В отличие от спектра модуляции гексагонального Со [15], спектр модуляции в феррите лития, как это видно

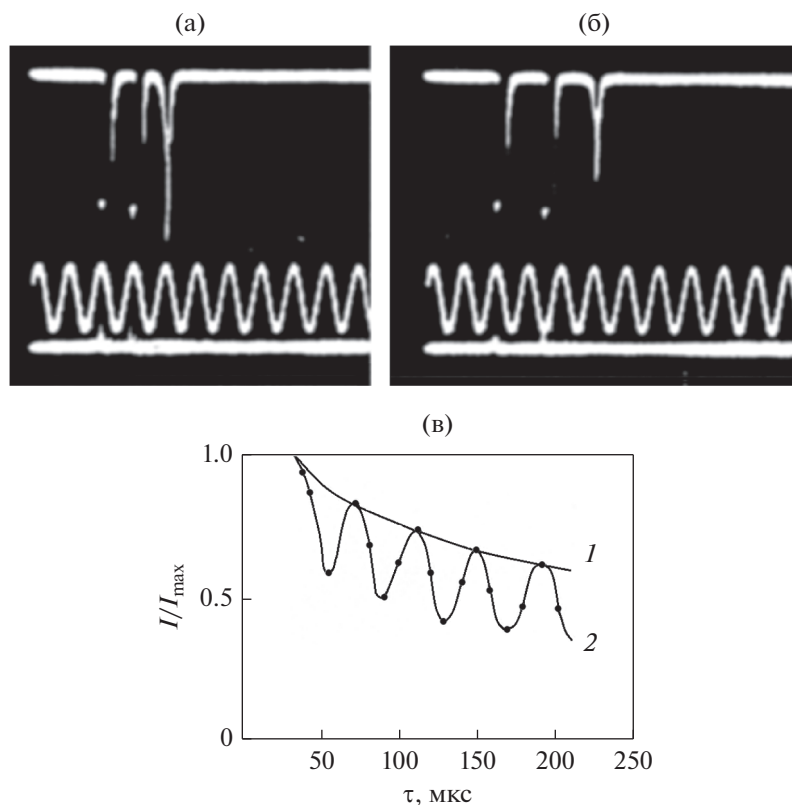


Рис. 1. Спин-эхосигналы синфазного (а) и противофазного (б) возбуждения слабым НЧ магнитным полем. Верхний луч показывает сигнал от приемника ЯМР. Средний луч представляет НЧ магнитное поле. Нижний луч показывает положение РЧ импульсов, $\nu_{\text{ЯМР}} = 69.8$ МГц, $\nu_m = 70$ кГц, $H_m = 0.6$ Э, $T = 293$ К. Огибающая спада сигнала спинового эха приведена без (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) возбуждения $H_m = 0.6$ Э и частотой $\nu_m = 27$ кГц (в).

из рис. 3, показывает дополнительную структуру, связанную с наличием 4-х магнитно-неэквивалентных положений ядер ^{57}Fe . Амплитудная модуляция сигнала эха, в отличие от работы [14],

распространяется на весь экспериментально доступный диапазон мощностей РЧ во всем спектре ЯМР. Кроме того, легко получить 100%-ную модуляцию амплитуды эхосигнала при соответствующей H_m .

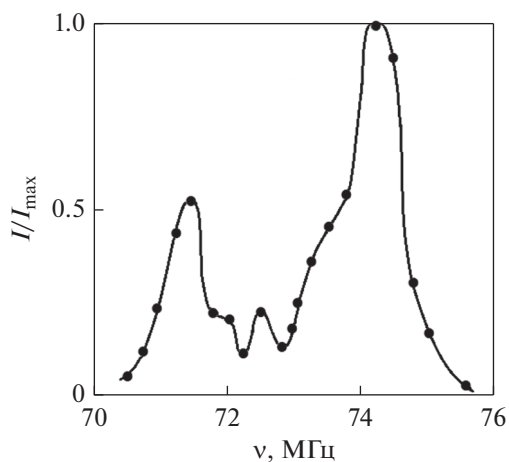


Рис. 2. Спектр ЯМР ядер Fe^{57} в поликристаллическом феррите при $T = 77$ К. Параметры РЧ импульсов: $\tau_1 = 1$ мкс, $\tau_2 = 1.4$ мкс, $\tau_{12} = 7$ мкс, частота повторения РЧ импульсов $f_n = 50$ Гц.

Частотное распределение H_m , соответствующее глубине модуляции ~ 0.1 , показано на рис. 4.

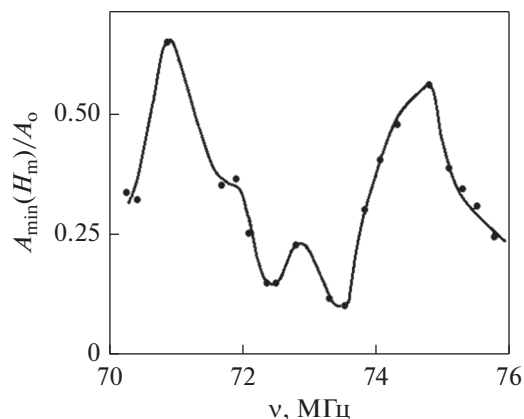


Рис. 3. Зависимость глубины модуляции при $H_m = 0.6$ Э и $\nu_m = 27$ кГц.

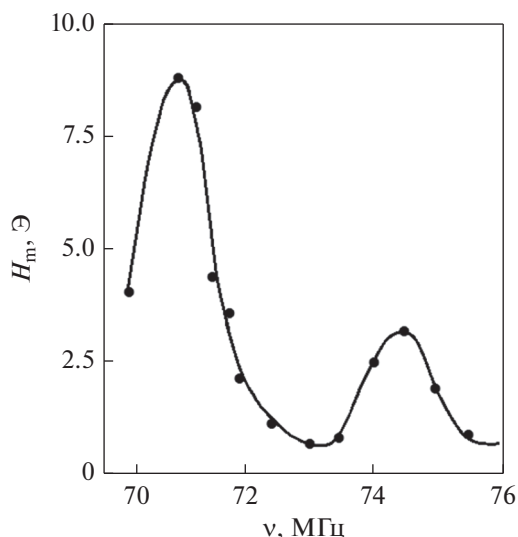


Рис. 4. Спектральное распределение H_m , соответствующая глубине модуляции ~ 0.1 .

Наличие 100%-ной модуляции всего спектра ЯМР во всем экспериментально доступном диапазоне РЧ-мощности позволяет предположить, что эхосигнал формируется ядрами, расположенными в ДГ. Этот вывод совпадает с аналогичным работой [8], сделанном на основе исследований коэффициента усиления РЧ поля η в феррите лития, и подтверждается вариациями амплитуд эхосигналов при изменении статического магнитного поля (рис. 5), которые аналогичны соответствующим изменениям амплитуд эха от ядер в ДГ ферритов марганца и лития [13, 16].

В работе [17] изучена зависимость амплитуды двухимпульсного эхосигнала от амплитуды НЧ поля H_m при наличии симметричных и несимметричных воздействий (когда τ_{12} фиксировано и равно $\tau_{12} = n/\nu_m$ и $\tau_{12} = (n + 1/2)\nu_m$ мкм соответственно). Наблюдали, что эффект уменьшения эхосигнала в феррите лития при наличии симметричного возбуждения был значительно сильнее, чем аналогичный для кобальта. Подобный результат ранее был получен для феррита марганца [14].

Кроме того, измерение эффективной постоянной спада эха в присутствии НЧ-поля показывает значительное уменьшение эффективного времени поперечной релаксации T_2 в феррите лития в отличие от кобальта. Так в феррите лития присутствие НЧ поля с амплитудой, превышающей 1 Э, привело к монотонному снижению T_2 при увеличении H_m (например, при $\nu_{\text{ЯМР}} = 74.4$ МГц значения T_2 уменьшаются от 450 до 200 мкс в диапазоне H_m от 1 до 20 Э.

По-видимому, наблюдаемые эффекты похожи на подобные в [18], где было обнаружено умень-

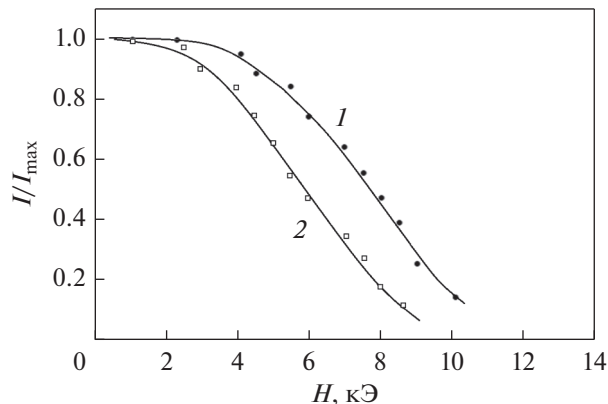


Рис. 5. Зависимость амплитуды эха от внешнего постоянного магнитного поля при $\nu_{\text{ЯМР}} = 71.46$ МГц (1) и $\nu_{\text{ЯМР}} = 74.42$ МГц (2).

шение эффективного времени поперечной релаксации с увеличением амплитуды НЧ-поля H_m в магнетиках. Показано, что этот эффект обусловлен движением микромагнитной структуры образца и неравномерным изменением частоты прецессии ядерного спина. В кобальте подобный эффект значительно меньше проявляется в используемом нами диапазоне амплитуд H_m .

В связи с этим можно ожидать, что в феррите лития может быть важен дополнительный механизм модуляции огибающей спада сигнала эха, связанный с движением ДГ, в отличие от [15], где основной вклад в эффект модуляции был связан с эффектом усиления поля НЧ, вызванным анизотропной составляющей сверхтонкого поля (СТП) H_a при смещении стенки. Один из этих вкладов связан с ситуацией, когда некоторая часть ядер, возбуждаемых первым РЧ-импульсом, покидает доменную стенку за время τ_1 , перед вторым РЧ-импульсом, а другая вызвана изменением коэффициента усиления РЧ поля η вдоль ДГ. В случае кобальта этот вклад оказывает гораздо меньшее влияние.

Чтобы проверить это соображение, оценим H_a в рамках модели [15], используя результаты, представленные на рис. 1, и следующие параметры модели: берем $\eta = 2 \times 10^5$ из [8]; средний размер зерна в поликристаллическом феррите лития ~ 20 мкм [19], что приблизительно соответствует радиусу ДГ в модели мембраны [20]; используя выражение из [21] для среднего расстояния между стенками W , получим значение $W \sim 4 \times 10^{-4}$ см; для остальных параметров мы используем типичные значения из [22]. В результате этой оценки получим $H_a \sim 8$ кЭ, что соответствует неоднородному уширению спектра ЯМР $\Delta\nu \sim 1.7$ МГц.

Так как Fe^{3+} находится в S -состоянии, то H_a обусловлено дипольной составляющей сверхтон-

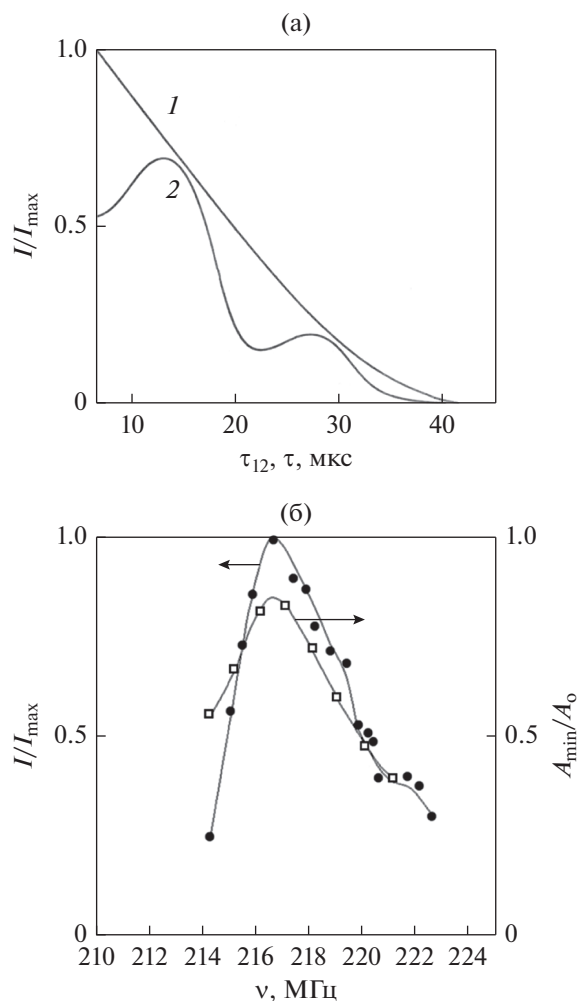


Рис. 6. (а) Изменение огибающей двухимпульсного (1, 2) экоспада в отсутствие (1) и при наличии (2) модулирующего низкочастотного магнитного поля в кобальте ($\nu_m = 70$ кГц, $H_m = 4$ Э, $\nu_{\text{ЯМР}} = 218.5$ МГц, $T = 77$ К). (б) Спектр ЯМР ядер ^{59}Co в микропорошке кобальта и соответствующий спектр модуляции огибающей спада сигнала эха при воздействии НЧ поля: $\nu_m = 70$ кГц, $H_m = 4$ Э, $T = 77$ К.

кого поля. Оценка дипольного вклада, полученная в [6], дает $\Delta\nu \sim 0.7$ МГц, что значительно меньше полученной выше. Ввиду этого несоответствия, по-видимому, необходимо учесть вышеупомянутые вклады в эффект модуляции, вызванный движением ДГ, который не учитывают в [15].

Наконец, на основании результатов эксперимента можно сделать вывод, что наблюдаемые пики в спектре ЯМР феррита лития обусловлены ядрами, расположенными в доменных стенках и расположенными в разных магнитно-неэквивалентных позициях. Этот вывод коррелирует с зависимостью амплитуд спинового эха от внешнего статического магнитного поля, рис. 5. Для получения того же эффекта ослабления ЯСЭ для лево-

го пика требуется приложение более сильного магнитного поля, что, по-видимому, свидетельствует о меньшей мобильности и большей силе пиннинга для соответствующих ДГ [16]. При этом для правильной оценки эффекта модуляции огибающей спада сигнала эха необходимо учитывать дополнительные эффекты модуляции, вызванные движением ДГ.

Интересно сравнить полученные спектры модуляции с соответствующим спектром модуляции для ядер в ДГ гранецентрированной фазы кобальта с центром на частоте ЯМР 217 МГц, рис. 6. Как видно, центру ДГ также соответствует минимальный эффект модуляции.

Согласно [23–25], структурные изменения в магнитных материалах отражаются на спектре времен поперечной релаксации T_2 . В исследуемом случае частотам 71.3 и 74.22 МГц соответствуют значения времен поперечной релаксации T_2 – 1400 и 800 мкс соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Литиевый феррит использован в качестве модельного объекта для отработки методики, связанной с воздействием НЧ-магнитного поля на сигнал ЯМР-эха через систему ДГ. Он является типичным представителем материалов данного типа, широко применяемых в электронике.

2. Модуляция огибающей спада сигнала ЯМР-спинового эха возникает в результате колебаний ДГ при приложении небольшого перемагничивающего НЧ-магнитного поля к магнитному материалу и может использоваться для идентификации спектра спинового эха ядер ДГ.

3. Экспериментально исследован эффект модуляции огибающей спада эхосигнала ядер ^{57}Fe в феррите лития, демонстрирующий его внутригранничное происхождение.

В отличие от кобальта, характеризующегося большой модулирующей анизотропной составляющей СТП, действующей на ядра в ДГ при смещении ДГ, сильный эффект модуляции в низкоанизотропном феррите лития с относительно большой подвижностью ДГ возможно обусловлен дополнительными динамическими модулирующими эффектами, связанными с большой подвижностью доменных стенок.

Этот вывод находится в соответствии с зависимостью интенсивности эхосигнала от внешнего статического магнитного поля, которая аналогична зависимости сигнала эха от ядер в ДГ феррита марганца, и зависимостью эффективного времени поперечной релаксации ядер от амплитуды НЧ поля.

Работа выполнена при поддержке совместного гранта Грузинского Национального Научного

Фонда им. Шота Руставели (Соглашение #STCU-2017-31) и УНТЦ (№ 7081).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорошев В.Д., Ковтун Н.М., Селезнев В.Е.* Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах Fe^{57} в литиевом феррите // ФТТ. 1971. Т. 13. № 4. С. 1098–1100.
2. *Куркин М.И., Туров Е.А.* ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. М.: Наука, 1990. 248 с.
3. *Плешаков И.В., Попов П.С., Дудкин В.И., Кузьмин Ю.И.* Спиновый эхо-процессор в устройствах функциональной электроники: управление откликами при обработке многоимпульсных последовательностей // Радиотехника и электроника. 2017. Т. 62. № 6. С. 561–565.
4. *Нестеров М.М., Плешаков И.В., Фофанов Я.А.* Информационно-физические свойства нестационарных откликов в системах обработки импульсных сигналов // Научное приборостроение. 2006. Т. 16. № 2. С. 3–21.
5. *Wurmehl S., Kohlhepp J.T.* Nuclear magnetic resonance studies of materials for spintronic applications // J. Phys. D Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 173002.
6. *Doroshev V.D., Klochan V.A., Kovtun N.M., Seleznev V.N.* The effect of dipole and anisotropic hyperfine fields on NMR of ^{57}Fe in lithium ferrite $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ // Phys. Stat. Sol. A. 1972. V. 9. P. 679–689.
7. *Куневич А.В., Павлов Г.Д.* Обзоры по электронной технике, сер. 6. М.: ЦНИИ Электроника. 1983. № 2(948). 72 с.
8. *Гвалия Т.В.* Особенности сигнала распада свободной индукции в ЯМР многодоменных ферромагнетиков. Дис. ... к.ф.-м.н., Тбилиси ТГУ. 1989. 150 с.
9. *Kinnear R.W.N., Campbell S.J., Chaplin D.H., Wilson G.V.H.* Origin of NMR spin echoes in ferromagnetic FeV // Phys. Stat. Sol. 1980. V. 58A. № 2. P. 507–515.
10. *Kilipari I.G., Tsifrinovich V.I.* Single-pulse nuclear spin echo in magnets // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 11554–11564.
11. *Davis J.H., Searle C.W.* Nuclear resonance and relaxation from domains and domain walls in manganese ferrite // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. № 5. P. 2126–2136.
12. *Чекмарев В.П., Петров М.П., Петров А.А.* Динамический сдвиг частоты ЯМР ядер, расположенных в доменных границах // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 1095–1101.
13. *Чекмарев В.П., Барац И.С.* ЯМР ^{55}Mn в доменных границах $MnFe_2O_4$ // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3479–3481.
14. *Мамниашвили Г.И., Чекмарев В.П.* Влияние низкочастотной накачки на спиновое эхо ядер ^{55}Mn в марганцевом феррите // Сообщения АН Грузинской ССР. 1980. Т. 100. № 3. С. 573–576.
15. *Searle C.W., Kunkel H.P., Kupca S., Maartense I.* NMR enhancement of a modulating field due to the anisotropic component of the hyperfine field in hcp Co and YCo_5 // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 7. P. 3305–3308.
16. *Плешаков И.В., Попов П.С., Кузьмин Ю.И., Дудкин В.И.* Изучение пиннинга доменных границ магнитоупорядоченного материала методом ядерного магнитного резонанса // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 2. С. 9–15.
17. *Ахалкаци А.М., Мамниашвили Г.И.* О роли фронтов импульсов в методике одноимпульсного эха // ФММ. 1996. Т. 81. № 6. С. 79–83.
18. *Бакшеев Н.В., Логинов В.М., Мушаилов Э.С., Цифринович В.И.* Ядерная поперечная релаксация в магнетиках, индуцированная низкочастотными полями // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 3. С. 962–966.
19. *Мишин Д.Д.* Магнитные материалы: М.: Высшая школа, 1991. 384 с.
20. *Stearns M.B.* Spin-echo and free-induction-decay measurements in pure Fe and Fe-rich ferromagnetic alloys: domain-wall dynamics // Phys. Rev. 1967. V. 162. № 2. P. 496–509.
21. *Kaczer J.* On the Domain Structure of Uniaxial Ferromagnets // Sov. Phys. JETP. 1964. V. 46. № 5. P. 1787–1792.
22. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
23. *Смоленский Г.А.* Физика магнитных диэлектриков. Ленинград: Наука, 1974. 454 с.
24. *Wieldraaijer H.* Ultrathin Co films for magnetoresistive devices: an NMR study, Doctoral thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Department of Applied Physics, 2006. С. 122.
25. *Худяков А.В., Плешаков И.В., Фофанов Я.А., Кузьмин Ю.И.* Поперечная релаксация ядерной спиновой системы в литий-цинковом феррите при разных мощностях возбуждения // Научное приборостроение. 2020. Т. 30. № 1. С. 22–26.