

Ядерная магнитная релаксация в ферритмагнитных пленках

$Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$

© В.Н. Бержанский, А.И. Горбованов, С.Н. Полулях*, Н.В. Пронина*

Симферопольский государственный университет,
333036 Симферополь, Украина

*Таврический экологический институт,
333013 Симферополь, Украина

(Поступила в Редакцию 1 декабря 1997 г.)

Проведено исследование влияния примесей кремния на затухание сигналов спинового эха ядер ^{57}Fe тетраэдрических ионов Fe^{3+} в эпитаксиальных пленках железо-иттриевого феррита-граната. Обнаружено, что при концентрациях кремния $0.015 \leq x \leq 0.037$ затухание ядерного эха является двухкомпонентным, что позволило разделить ядра на два типа, различающихся временами как продольной, так и поперечной магнитной релаксации. При концентрациях кремния $0.044 \leq x \leq 0.073$ спад эха описывается одной экспонентой и все ядра образца имеют единые значения времен поперечной и единые значения времен продольной релаксации. Интерпретация экспериментальных результатов проводится на основе предположения об образовании вокруг ионов Si^{4+} примесных "макромолекул". Времена релаксации ядер железа, входящих в "макромолекулы", существенно короче времен релаксации ядер железа, принадлежащих ионам матрицы. В рамках теории перколяции произведена оценка радиуса "макромолекулы".

Железо-иттриевый феррит-гранат (ЖИГ) является "классическим" ферритмагнетиком, диссипативные свойства электронной подсистемы которого изучены достаточно хорошо [1]. В то же время процессы ядерной релаксации (как собственные, так и несобственные) исследованы недостаточно полно. В работах [2,3] были предприняты попытки исследования собственных механизмов ядерной релаксации, для чего были специально синтезированы образцы ЖИГ с обогащением магнитным изотопом ^{57}Fe . При исследовании эпитаксиальных пленок ЖИГ с обогащением магнитным изотопом до 100% в работе [2] экспериментально обнаружено, что увеличение концентрации магнитных ядер приводит к уменьшению времен как продольной, так и поперечной ядерной магнитной релаксации при температуре $T = 77 K$. Это означает, что ядерно-ядерные взаимодействия являются доминирующими и отвечают за процессы ядерной релаксации в специально не легированных пленках ЖИГ.

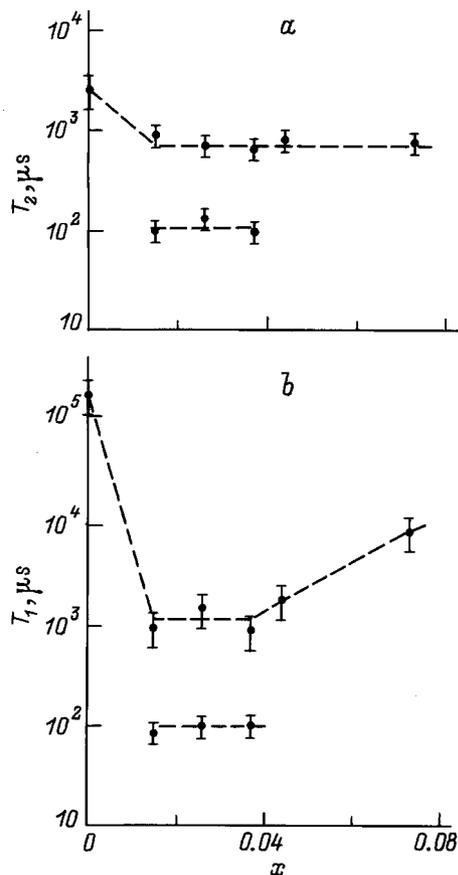
Целью настоящей работы является исследование несобственных процессов ядерной магнитной релаксации, связанных с влиянием примесей с сильной спин-орбитальной связью, которые обеспечивают эффективный канал релаксации в электронной подсистеме ЖИГ [1]. Реализация такого канала может быть осуществлена либо непосредственным введением соответствующих примесных d - или f -ионов, либо введением гетеровалентных диамагнитных примесей, которые приводят к появлению ионов железа с валентностью, отличной от основной. Мы остановились на последнем способе и выбрали в качестве легирующей добавки ионы Si^{4+} , влияние которых на магнитные свойства ЖИГ известно достаточно хорошо [4].

1. Эксперимент

Для проведения исследований были синтезированы пленки ЖИГ с различным содержанием кремния: $Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$ ($x = 0.015, 0.026, 0.037, 0.044$ и 0.073). Пленки выращивались методом жидкофазной эпитаксии на подложках из гадолиний-галлиевого граната, ориентированных в плоскости (111). С целью увеличения амплитуды сигнала ядерного спинового эха шихта, использовавшаяся для синтеза образцов, обогащалась магнитным изотопом ^{57}Fe до 50%.

Экспериментально исследовались сигналы спинового эха от ядер ^{57}Fe ионов Fe^{3+} , занимающих в структуре граната магнитно-изотропные тетраэдрические позиции. Исследование релаксационных свойств сигналов эха проводилось при температуре $T = 77 K$ в отсутствие внешнего магнитного поля. Сигналы ядерного спинового эха, возбуждаемые в таких полидоменных образцах, скорее всего, принадлежат ядрам ионов железа, расположенных в доменных границах [5]. Несмотря на обогащение магнитным изотопом, отношение амплитуды сигнала эха к амплитуде шумов было невысоким, что являлось основным источником погрешностей экспериментальных результатов.

Спектры ЯМР были получены путем регистрации частотной зависимости амплитуды сигнала двухимпульсного эха. Для ядер тетраэдрически координированных ионов железа в пленках ЖИГ с примесями кремния спектры ЯМР не отличались от спектров ЯМР как в пленочных [2], так и в массивных [3,5] образцах ЖИГ без примесей и представляли собой одиночную, неоднородно уширенную спектральную линию на частоте 64, 35 МГц.



Зависимость времен поперечной (а) и продольной (б) магнитной релаксации от концентрации кремния.

Для определения времени поперечной магнитной релаксации использовалась двухимпульсная последовательность $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$. Время поперечной магнитной релаксации T_2 является параметром, характеризующим экспоненциальное затухание амплитуды сигнала двухимпульсного спинового эха.

$$V(\tau) = V(0) \exp\{-2\tau/T_2\}, \quad (1)$$

где V — амплитуда сигнала эха, τ — длительность временного интервала между возбуждающими импульсами.

На рисунке, а приведены численные значения времен поперечной магнитной релаксации, полученные в результате аппроксимации экспериментально наблюдаемых спадов сигналов двухимпульсного эха выражением (1). При малых концентрациях кремния ($0.015 \leq x \leq 0.037$) экспериментально наблюдаемый спад эха описывается двумя экспонентами (1) с различными временами релаксации. При большой концентрации кремния ($x \geq 0.044$) компонента с коротким временем релаксации исчезает. В пленках ЖИГ, легированных кремнием, значение T_2 для компоненты с длинным временем релаксации не зависит от концентрации легирующей примеси.

Для измерения времени продольной релаксации T_1 использовалась трехимпульсная последовательность

$90^\circ - \tau - 90^\circ - T - 90^\circ - \tau$ [6]. При малых концентрациях кремния экспериментальные спады сигнала трехимпульсного эха также разделялись на две экспоненциальные кривые с двумя временами продольной релаксации (см. рисунок, б). Дальнейшее увеличение концентрации примеси приводило к спаду сигнала эха, описываемому одной экспонентой. Время продольной релаксации возрастало, но оставалось меньшим, чем время продольной релаксации для нелегированного образца.

2. Обсуждение результатов эксперимента

Для анализа результатов эксперимента рассмотрим валентности ионов в ЖИГ, легированном кремнием. Ионы Si^{4+} , замещая тетраэдрические ионы Fe^{3+} в решетке граната, приводят к появлению избыточных электронов. Следуя известным моделям электронной структуры $Y_3Fe_5O_{12}Si$ [4], будем полагать, что избыточный электрон делокализован в некоторой области вблизи примесного иона Si^{4+} . Область делокализации, включающая ближайшие к иону Si^{4+} окта- и тетраэдрические ионы железа, представляет собой магнитную примесную "макромолекулу". Будем полагать, что избыточный электрон локализован на определенном ионе железа, превращая его в ион Fe^{2+} , лишь в течение некоторого временного интервала и под действием термодинамических флуктуаций способен мигрировать от одного иона железа "макромолекулы" к другому. Таким образом, предположение о мигрирующем избыточном электроном эквивалентно предположению о появлении динамического дефекта — иона железа с пониженной валентностью, мигрирующего в некоторой области вблизи иона Si^{4+} . В отличие от основных ионов Fe^{3+} магнитные ионы Fe^{2+} обладают сильной спин-орбитальной связью, что является причиной их преобладающего влияния на электронную [1] и (в соответствии с [5]) на ядерную релаксацию.

При низкой концентрации кремния, когда области делокализации избыточных электронов, принадлежащих различным ионам кремния, не перекрыты, существуют ионы железа двух типов. Ионы первого типа принадлежат примесным "макромолекулам" и участвуют во "внутримолекулярном" электронном обмене $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$. Если n — число таких ионов, то в результате усреднения по времени для ионов первого типа реализуется состояние с промежуточной валентностью $Fe^{(3-1/n)+}$. Ионы второго типа лежат вне "макромолекул" и являются обычными трехвалентными ионами железа. Такое разделение ионов железа на два типа позволяет провести анализ результатов экспериментов по ядерной магнитной релаксации.

При низкой концентрации примесных ионов кремния наличие двух времен релаксации (см. рисунок) свидетельствует о наличии ядер двух типов. Ядра первого типа имеют более короткие времена релаксации и $T_1 \approx T_2$. Известно [7], что такое соотношение между

временами продольной и поперечной релаксации имеет место в том случае, когда ядерная релаксация обусловлена флуктуациями как продольной, так и поперечной компонент локальных магнитных полей на ядрах и время корреляции τ_c этих флуктуаций существенно меньше, чем обратная частота магнитного резонанса ω_0 ($\tau_c \ll \omega_0^{-1}$). Термодинамические переходы ионов железа из трехвалентного состояния в двухвалентное и обратно являются источником флуктуаций локальных магнитных полей на ядрах, принадлежащих этим ионам, и приводят к появлению быстро затухающей компоненты ядерного эха.

Из приводимых далее оценок радиуса "макромолекулы" следует, что число ионов n , входящих в ее состав, по крайней мере не менее десяти. Полагая время локализации мигрирующего электрона на ионе железа одинаковым для всех ионов, находим, что время жизни иона в состоянии Fe^{3+} по крайней мере на порядок больше, чем время жизни этого иона в состоянии Fe^{2+} , и различие резонансных частот ядер, принадлежащих ионам железа с промежуточной валентностью, и ядер, принадлежащих ионам Fe^{3+} , столь мало, что в спектрах ЯМР не разрешается. Таким образом, ядра первого типа находятся непосредственно в областях делокализации избыточных электронов.

Ядра второго типа размещены вне областей делокализации избыточных электронов. С точки зрения анализа процессов ядерной магнитной релаксации основная особенность областей делокализации избыточных электронов — наличие в них ионов Fe^{2+} , благодаря которым эти области можно рассматривать как магнитные "макромолекулы" с сильной спин-орбитальной связью. Влияние "макромолекул" на релаксацию ядер второго типа будем полагать подобным влиянию парамагнитных примесей на ядерную магнитную релаксацию в диамагнитных твердых телах [7]. За счет традиционных магнитных диполь-дипольных взаимодействий [7] и/или взаимодействий посредством "виртуальных" магновнов [5] ионы Fe^{2+} взаимодействуют с ядрами второго типа, расположенными в некоторой области, которая близка, но не совпадает с областью делокализации избыточного электрона. Благодаря сильным взаимодействиям между ядрами в пленках ЖИГ, обогащенных магнитным изотопом [2], происходит выравнивание спиновой температуры в подсистеме ядер второго типа и время продольной релаксации для всех этих ядер оказывается одинаковым. Кроме того, влияние примесных магнитных "макромолекул" приводит к тому, что времена релаксации ядер второго типа оказываются короче, чем в нелегированном ЖИГ (см. рисунок).

Следует отметить, что незначительный разброс резонансных частот ядер, принадлежащих ионам Fe^{3+} и ионам с промежуточной валентностью, приводит к подавлению секулярной части ядерно-ядерных взаимодействий. Благодаря этому подавлено выравнивание спиновой температуры между подсистемами ядер двух типов, и при низких концентрациях кремния наблюдаются ядра двух типов с различными временами релаксации.

При высоких концентрациях кремния ($x \geq 0.044$) области делокализации избыточных электронов, привнесенных различными ионами Si^{4+} , перекрываются, и избыточные электроны образуют примесную зону. Эти электроны обеспечивают флуктуации локальных магнитных полей на ядрах и отвечают за релаксацию продольной компоненты ядерной намагниченности.

Наличие перехода от изолированных областей делокализации избыточных электронов к примесной зоне позволяет оценить эффективный радиус "макромолекулы" R в рамках теории перколяции. Следуя работе [8], для эффективного радиуса R имеем выражение

$$R = \left(\frac{3B_c}{4\pi N} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где N — пороговая объемная концентрация областей, при которой происходит их объединение, B_c — безразмерный параметр, имеющий смысл среднего числа связей на один узел в рамках теории перколяции. Из результатов ЯМР-эксперимента следует оценка для пороговой концентрации примесей кремния $0.037 \leq x_c \leq 0.044$. С учетом того, что элементарная кубическая ячейка кристаллической структуры ЖИГ с параметром ячейки $a_0 \approx 12.37 \cdot 10^{-10}$ м содержит восемь формульных единиц [9], пороговая объемная концентрация "макромолекул", при которой образуется примесная зона, находится в интервале $1.56 \cdot 10^{26} \leq N \leq 1.86 \cdot 10^{26}$ м⁻³. Численные значения параметра B_c , полученные для "задачи сфер" различными методами, приводятся, например, в работе [8] и лежат в пределах $2.4 \leq B_c \leq 3.0$. Подставляя приведенные значения для N и B_c в выражение (2), получаем оценку для радиуса примесных "макромолекул" $14.6 \cdot 10^{-10} \leq R \leq 16.6 \cdot 10^{-10}$ м.

Таким образом, в работе показано, что в пленках ЖИГ, легированных кремнием, наблюдается двухкомпонентное ядерное эхо, которое связывается с наличием двух типов ядер, принадлежащих ионам железа внутри и вне примесных "макромолекул". Увеличение времени продольной релаксации при концентрации примесей выше пороговой связано с образованием примесной зоны. Оценка радиуса примесной макромолекулы показывает, что ее размер несколько больше параметра элементарной ячейки ЖИГ.

В заключение отметим, что известные механизмы ядерной релаксации в твердых телах дают качественное объяснение экспериментальным данным. Количественные исследования требуют подробной информации как об электронной, так и о магнитной структуре пленок ЖИГ, легированных кремнием. Эта информация не может быть получена только из ЯМР-экспериментов.

Настоящая работа была выполнена при частичной поддержке Международной соросовской программы (грант N SPU062005).

Список литературы

- [1] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. Магнитные колебания и волны. Наука, М. (1994). 460 с.
- [2] В.Н. Бержанский, С.Н. Полулях. ФТТ **31**, 8, 256 (1989).
- [3] М.П. Петров, А.П. Паугурт. ФТТ **12**, 10, 2829 (1970).
- [4] В.Ф. Коваленко, Э.Л. Нагасв. УФН **148**, 4, 561 (1986).
- [5] М.И. Куркин, Е.А. Туров. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. Наука, М. (1990). 244 с.
- [6] А.А. Вашман, И.С. Пронин. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. Наука, М. (1986). 231 с.
- [7] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1961). 551 с.
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [9] Ю.М. Яковлев, С.Ш. Генделев. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. Сов. радио, М. (1975). 300 с.