

05

## Ядерный магнитный резонанс и фотоиндуцированные эффекты в кислорододефицитном борате железа

© И.В. Плешаков, А.А. Нечитайлов, А.П. Паугурт, В.В. Матвеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: ivanple@yandex.ru

С.-Петербургский государственный университет, Институт физики

Поступило в Редакцию 8 августа 2005 г.

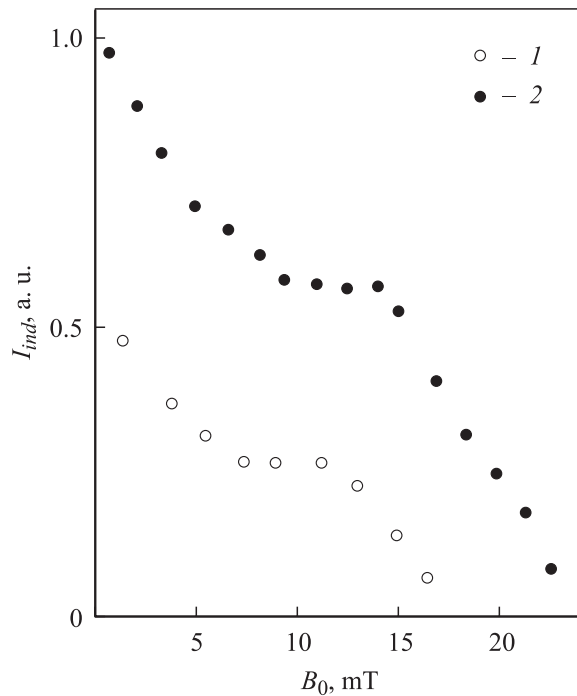
Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР)<sup>57</sup>Fe исследованы монокристаллы бората железа ( $\text{FeBO}_3$ ), отожженные в вакууме с целью создания дефицита по кислороду и соответствующего увеличения концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Обнаружено, что интенсивность сигнала ЯМР и скорость поперечной ядерной релаксации после такой обработки значительно увеличиваются. В отожженном образце наблюдался гигантский сдвиг частоты ЯМР под действием оптического излучения, в несколько раз превосходящий аналогичный эффект в образцах с равновесной концентрацией ионов двухвалентного железа. Полученные экспериментальные данные подтверждают модели фотомагнитных явлений в антиферромагнитных материалах, основанные на представлении о том, что роль фоточувствительных центров играют комплексы, содержащие  $\text{Fe}^{2+}$ .

Борат железа  $\text{FeBO}_3$  представляет собой скошенный двухподрешеточный антиферромагнетик с высокой температурой магнитного упорядочения ( $T_N = 348 \text{ K}$ ), обладающий уникальным сочетанием различных физических свойств. Особый интерес к этому материалу проявляется в связи с наблюдающимися в нем фотомагнитными эффектами [1–3], которые были обнаружены, в частности, и методом ЯМР [4,5]. В работах, посвященных механизмам светового воздействия [6,7], изменение параметров данного вещества связывалось с оптически индуцированным перераспределением населенностей фоточувствительных центров, которые, согласно предположению, должны содержать ионы двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}$ . Последнее, однако, до сих пор не было подтверждено прямыми экспериментами. Выполнение таковых является целью настоящей работы.

Как известно, в оксидных соединениях, содержащих поливалентное железо (в  $\text{FeVO}_3$ , согласно [2], концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  составляет 0.5% от общего количества магнитных ионов), отжиг при различных условиях может приводить к образованию кислородных вакансий и, следовательно, возрастанию содержания  $\text{Fe}^{2+}$ . Для создания условий, благоприятствующих выходу кислорода, нами проводилась термообработка в вакууме. Фотомагнитный эффект регистрировался по воздействию света на амплитуду и частоту сигнала ЯМР  $^{57}\text{Fe}$ . Заметим, что дополнительно к решению основной задачи исследования такие эксперименты дают также качественную проверку связи скорости поперечной ядерной релаксации с концентрацией релаксирующей примеси (предположительно, также  $\text{Fe}^{2+}$ ).

В работе был использован монокристалл бората железа с размерами приблизительно  $4 \times 3 \times 2 \text{ mm}$  и естественной концентрацией изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Образец ориентировался в магнитном поле и помещался в катушку возбуждения таким образом, чтобы ее ось была перпендикулярна постоянному магнитному полю  $B_0$  и лежала в плоскости легкого намагничивания. ЯМР в виде сигналов эха и индукции возбуждался подаваемыми на катушку радиочастотными импульсами, которые имели длительности около  $2 \mu\text{s}$  и мощность, не превышающую  $10 \mu\text{W}$ . Эксперимент проводился при температуре  $77 \text{ K}$ , частота невозмущенного ЯМР  $\nu_n$  составляла примерно  $75.4 \text{ MHz}$ . Поскольку частота ЯМР линейно связана с намагниченностью отдельных подрешеток, измерение сдвига  $\nu_n$ , которое наблюдалось при освещении, фактически представляет собой измерение относительного изменения подрешеточной намагниченности под действием света.

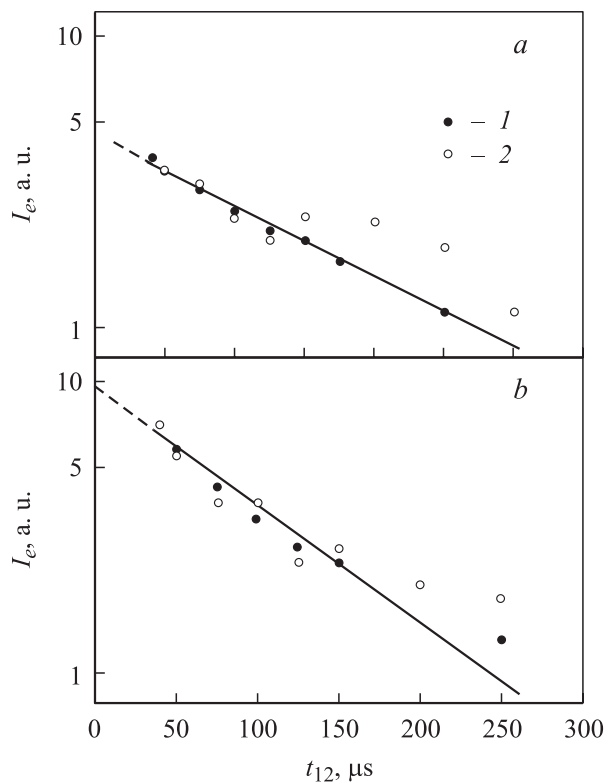
В качестве источника света использовалась галогенная лампа КГМ-300 с полной мощностью излучения  $300 \text{ W}$ . После прохождения оптической системы излучение фокусировалось на торце волоконного жгута с апертурой  $5 \text{ mm}$ , другой конец которого был прижат к поверхности образца. Двухсекционная намотка катушки позволяла освещать всю поверхность кристалла, плотность потока световой мощности по оценке составляла  $\sim 1 \text{ W/cm}^2$ . Во всех экспериментах со светом вначале проводилось охлаждение в темноте, а затем до начала измерений образец подвергался двадцатиминутной экспозиции; если же исследовалось последствие света, образец снова приводился в затемненное состояние, в котором находился не менее  $15 \text{ min}$ .



**Рис. 1.** Зависимость амплитуды сигнала ядерной индукции от постоянного магнитного поля в образце до и после термообработки. 1 — неотожженный образец, 2 — отожженный образец.

Держатель позволял закрепить кристалл таким образом, что он почти не подвергался механическим напряжениям, однако всегда фиксировался в одном положении. Вначале измерения были выполнены на неотожженном образце, затем он был извлечен из системы и отожжен в кварцевой ампуле при давлении около  $10^{-2}$  мВар при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение одного часа. При его повторном размещении в катушке были в точности воспроизведены прежние условия эксперимента.

Во всех измерениях регистрировались отклики ядер, находящихся в доменных границах, так как для возбуждения ядер в доменах  $\text{FeVO}_3$  требуются на несколько порядков большие мощности импульсов [8].



**Рис. 2.** Амплитуда сигнала спинового эха в отожженном (*a*) и неотожженном (*b*) образце в зависимости от времени задержки между возбуждающими импульсами. 1 — до освещения, 2 — после освещения. Линия — экспоненциальная подгонка к точкам 1.

Это подтверждается приведенными на рис. 1 полевыми зависимостями амплитуды индукции  $I_{ind}$  в образце до и после отжига. Видно, что в обоих случаях  $I_{ind}$  достаточно быстро падает по мере намагничивания, исчезая в полях, сопоставимых с полем насыщения. Отжиг образца на частоту ЯМР не влияет, т. е. намагниченность подрешеток при термообработке не изменяется. Особенностью отожженного кристалла является значительное увеличение амплитуды сигнала ЯМР. Мы предполагаем,

Параметры ЯМР в кристалле до и после термообработки

Условие	Сигнал индукции $I_{ind}$ , а. у.		Сигнал эха, экстраполированный к нулевой задержке $I_{e0}$ , а. у.		$T_2$ , $\mu s$	
	неотож- женный образец	отожжен- ный образец	неотож- женный образец	отожжен- ный образец	неотож- женный образец	отожжен- ный образец
До засветки	1.0	1.9	1.0	2.1	370	220
15 min после засветки	1.15	1.95	1.0*	2.1*	370*	220*

\* Измерено при задержке между импульсами менее 150  $\mu s$  (рис. 2)

что термообработка приводит к уменьшению количества протяженных дефектов, которые служат центрами закрепления доменных границ, следствием чего является увеличение восприимчивости, т.е. коэффициента усиления ЯМР. Очевидно также, что точечные дефекты типа кислородных вакансий существенной роли в пиннинге границ не играют.

Скорость поперечной релаксации, как и ожидалось, после отжига резко возрастает (рис. 2), что подтверждает участие ионов двухвалентного железа в процессах ядерной релаксации.

Параметры ЯМР в кристалле до и после термообработки сведены в таблицу. Видно, что в неотожженном образце после воздействия света сигнал заметно увеличивается, причем эффект носит характер долговременной памяти. Это находится в согласии с [9], где наблюдалось оптически индуцированное понижение магнитной анизотропии в базисной плоскости, входящей в коэффициент усиления ЯМР. Напротив, в отожженном образце увеличение сигнала после засветки практически отсутствует. На релаксацию свет также оказывает слабое влияние, хотя экспоненциальность спада амплитуды эха при больших задержках между импульсами несколько нарушается (рис. 2). Таким образом, из наших экспериментов видно, что индуцированные оптическим излучением изменения амплитудных и релаксационных параметров ЯМР в отожженном образце выражены гораздо слабее, чем в неотожженном, несмотря на увеличение концентрации фоточувствительных центров.

Влияние света на частоту ЯМР носит совершенно иной характер. Как в исходном, так и в подвергнутом термообработке кристалле при освещении происходит сдвиг частоты вниз, но в отожженном образце он оказывается в несколько раз больше. Это воздействие не запоминается, и при снятии освещения восстанавливается прежнее значение  $\nu_n = 75.4$  МГц. Величина сдвига  $\Delta\nu_n$ , как было установлено путем ослабления света нейтральными фильтрами, линейно зависит от мощности оптического излучения. При максимальной освещенности в неотожженном образце  $\Delta\nu_n = 150$  кГц, в отожженном  $\Delta\nu_n = 900$  кГц, что дает нам основание называть этот эффект „гигантским“. (Отметим, что столь существенная разница в  $\Delta\nu_n$  при одинаковой освещенности образцов дополнительно подтверждает нетепловую природу явления, ранее уже обсуждавшуюся в [4–7]). Величина гигантского сдвига со временем уменьшается, и примерно через десять дней после термообработки  $\Delta\nu_n$  падает до 200 кГц. Механизм оптически индуцированного изменения частоты ЯМР, т. е., фактически, намагниченности кристалла, окончательно не выяснен. Рассмотренный теоретически [6] вклад ионов  $\text{Fe}^{2+}$  предполагает изменение суммарной намагниченности за счет угла скоса подрешеток, из наших же экспериментов следует, что оно как минимум должно дополняться изменением величины намагниченностей каждой подрешетки, поскольку именно подрешеточная намагниченность линейно связана с изменяющейся частотой ЯМР. В любом случае роль fotocувствительных комплексов, содержащих  $\text{Fe}^{2+}$ , очевидна, так как изменение их концентрации радикально влияет на наблюдаемый эффект.

Подводя итог, приведем основные выводы данной работы. Отжиг монокристаллов бората железа увеличивает интенсивность сигналов ЯМР, что, вероятно, связано с модификацией центров закрепления доменных границ и соответствующим увеличением коэффициента усиления ЯМР. Повышение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  приводит к ускорению поперечной ядерной релаксации, что качественно соответствует теоретическим представлениям о релаксационных процессах в магнитоупорядоченных материалах. Подтверждено существование явления фотоиндуцированного изменения магнитокристаллической анизотропии в базисной плоскости. К числу наиболее существенных обнаруженных эффектов относится гигантский сдвиг частот ЯМР под действием света в материале с повышенной концентрацией fotocувствительных центров, которая имеет тенденцию уменьшаться со временем.

## Список литературы

- [1] *Lacklison D.E., Chadwick J., Page J.L.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 4. P. 1445–1446.
- [2] *Lacklison D.E., Chadwick J., Page J.L.* // J. Phys. D. 1972. V. 5. N 1. P. 810–816.
- [3] *Боровец М., Гармонов А.А., Рудов С.Г.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 10. С. 431–433.
- [4] *Плешаков И.В.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 11. С. 65–71.
- [5] *Pleshakov I.V., Matveev V.V.* // Journal of Physics: Cond. Matter. 2004. V. 16. N 10. P. 1725–1731.
- [6] *Патрин Г.С., Великанов Д.А., Петраковский Г.А.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. № 1. С. 234–250.
- [7] *Патрин Г.С., Великанов Д.А., Петраковский Г.А.* // ФТТ. 1995. Т. 37. В. 4. С. 1214–1219.
- [8] *Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Леонтьев В.Е.* и др. // ФММ. 2001. Т. 91. В. 1. С. 28–35.
- [9] *Seavey M.H.* // Solid State Commun. 1973. V. 12. N 1. P. 49–52.