Физика низких температур, 1995, т. 21, № 6, с. 675–677 УДК 538.69/539

Ядерный магнитный резонанс ядер ^{69}Ga, ^{71}Ga в галлий-замещенном борате железа

В. Д. Дорошев*, М. А. Кольцов*, А. С. Москвин**, В. Н. Селезнев***, Е. Е. Соловьев*

* *Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72*

** *Уральский государственный университет, Россия, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

*** *Симферопольский государственный университет, физический факультет, Украина, 333036, г. Симферополь, ул. Ялтинская, 4*

Статья поступила в редакцию 24 ноября 1994 г., после переработки 13 января 1995 г.

Методом ядерного магнитного резонанса ядер ^{69}Ga, ^{71}Ga при температуре 4,2 K изучены электронно-ядерные взаимодействия в галлий-замещенном борате железа. Впервые получены значения косвенных сверхтонких полей на ядрах галлия в указанном соединении. Проведено сравнение полученных результатов с косвенными сверхтонкими полями на ядрах галлия в ортоферритах.

Методом ядерного магнітного резонансу ядер ^{69}Ga, ^{71}Ga при температурі 4,2 K вивчено електронно-ядерні взаємодії у галій-заміщеному бораті заліза. Вперше одержано значення непрямих надтонких полів на ядрах галія у вказаній сполуці. Проведено порівняння одержаних результатів з непрямими надтонкими полями на ядрах галія в ортоферитах.

Борат железа $FeBO_3$ имеет ромбоэдрическую структуру типа кальцита [1] с симметрией $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6). Элементарная ячейка содержит две молекулярные единицы $FeBO_3$. В магнитном отношении $FeBO_3$ является слабым ферромагнетиком с анизотропией типа «легкая плоскость» и имеет температуру Нееля $T_N = 348$ K. Согласно данным магнитных, нейтронографических и резонансных исследований, ниже T_N магнитные моменты ионов Fe^{3+} упорядочены антиферромагнитно со слабым скосом перпендикулярно тригональной оси C_3 [2–4].

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) ядер ^{57}Fe в этом соединении исследовался в ряде работ [4–7], посвященных изучению анизотропии сверхтонких взаимодействий, температурной зависимости подрешеточной намагниченности, динамического сдвига частоты, а также определению угла скоса магнитных подрешеток. В то же время работ по изучению косвенных сверхтонких взаимодействий путем измерения сверхтонких полей на ядрах номинально диамагнитных атомов в этом соединении практически нет. С целью восполнения данного пробела и сравнения с результатом исследований косвенных сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{69}Ga, ^{71}Ga в галлий-замещенном ортоферрите тулия [8] в настоящей работе мы исследовали косвенные сверхтонкие взаимодействия на ядрах ^{69}Ga, ^{71}Ga в $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$.

Монокристаллические образцы галлий-замещенного бората железа ($x = 0{,}37$) были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве по технологии, описанной в работе [9]. Содержание изотопов ^{69}Ga, ^{71}Ga естественное.

Регистрация спектров ЯМР ядер галлия осуществлялась методом спинового эха (метод Хана) на полуавтоматическом импульсном спектрометре с непрерывной разверткой несущей частоты, работающем в диапазоне частот 5–100 МГц, и использованием для накопления сигналов стробоскопического интегратора. Длительности возбуждающих импульсов составляли $\tau_1 = 2$ мкс, $\tau_2 = 4$ мкс, задержка между импульсами $\tau_{12} = 30$ мкс. Частота следования пар импульсов составляла 20 Гц. Ширина центральных линий поглощения для ядер ^{69}Ga и ^{71}Ga равна $\approx 0{,}6$ МГц. Ошибка измерений по частоте не более $\pm$ 10 кГц. Измерения проводились при температуре 4,2 K.

Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, в области частот 20–40 МГц в спектре ЯМР обнаружено несколько достаточно интенсивных и широких линий, которые могут быть идентифицированы как сигналы от ядер ^{69}Ga и ^{71}Ga (спин ядра 3/2). Хоро-

© В. Д. Дорошев, М. А. Кольцов, А. С. Москвин, В. Н. Селезнев, Е. Е. Соловьев, 1995

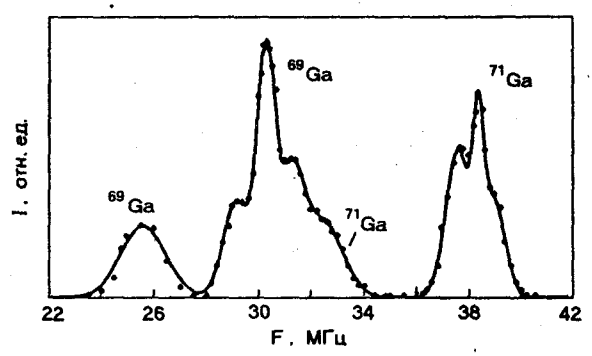

Рис. 1. Спектр ЯМР ядер ^{69}Ga, ^{71}Ga в $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$ ($x = 0{,}37$).

шо разрешенный триплет линий в области частот 28–32 МГц соответствует сигналу ЯМР ядер ^{69}Ga, имеющих в ближайшем окружении шесть магнитоактивных ионов Fe^{3+}. Квадрупольное расщепление составляет примерно 1 МГц со слабой асимметрией боковых линий. Эта величина хорошо согласуется с данными по квадрупольному сдвигу в спектрах эффекта Мессбауэра ядер ^{57}Fe в $FeBO_3$ [10]. Относительно слабо разрешенный триплет в области частот 36–40 МГц естественно связывается с аналогичным сигналом от ядер ^{71}Ga. Об этом говорит соотношение частот центральных линий и гиромагнитных отношений $\gamma(^{71}Ga)/\gamma(^{69}Ga) \approx \approx 1{,}27$, отношение квадрупольных расщеплений $Q(^{71}Ga)/Q(^{69}Ga) \approx 0{,}6$ и отношение интенсивностей сигналов, пропорциональное распространенности соответствующих изотопов ($\approx 2{:}3$).

Величина косвенного сверхтонкого поля на ядрах ионов Ga^{3+}, определенная по центральным линиям изотопов ^{69}Ga, ^{71}Ga, равна $H_{STHF} = = 3{,}0$ Тл.

Основным механизмом переноса спиновой плотности от окружающих магнитных ионов к магнитному или номинально диамагнитному центральному иону в оксидных магнитодиэлектриках являются косвенные сверхтонкие взаимодействия [11,12]. Для магнитных $3d$-ионов поля H_{STHF} составляют величину ≈ 10–20% от собственного сверхтонкого поля иона, вследствие чего прямое выделение H_{STHF} из локального поля на ядре (H_{loc}) невозможно, но его значение может быть оценено косвенно по изменению H_{loc} в ряду кристаллов одинаковой симметрии либо путем изучения распределения H_{STHF} при диамагнитном разбавлении [8,13]. В случае диамагнитных ионов в магнитной матрице H_{STHF} является превалирующим вкладом в H_{loc}, ввиду чего появляется возможность прямым образом изучать особенности формирования косвенных сверхтонких взаимодействий.

Представляет интерес сопоставление значения сверхтонкого поля, наводимого на ядрах галлия в галлий-замещенном борате железа, со значением аналогичного поля в ортоферрите тулия [8]. Хотя эти кристаллы имеют различную симметрию (ромбоэдрический $FeBO_3$ и орторомбический $TmFeO_3$), но им присуща одинаковая топология обменных связей $Fe^{3+}\uparrow - O^{2-} - Fe^{3+}\downarrow$, а именно, ионы $Fe^{3+}\uparrow$ расположены в центре слабо искаженных кислородных октаэдров и через каждый ион кислорода связаны с одним ионом $Fe^{3+}\downarrow$. Средние расстояния Fe–O в $FeBO_3$ и $TmFeO_3$ весьма близки (2,028 и 2,011 Å), но сильно различаются углы θ связей Fe–O–Fe (125° и 143° соответственно). Естественно предположить, что гораздо большее значение $H_{STHF} = 6{,}4$ Тл в $TmFeO_3$ (по сравнению с 3,0 Тл в $FeBO_3$) обусловлено возрастанием вкладов σ-связей ввиду более близкого к $\theta = 180°$ значению угла связи. Так, согласно [11],

$$H_{STHF}(\theta) \sim (A_\sigma^2 - A_\pi^2)\cos^2\theta + A_\pi^2 , \qquad (1)$$

где A_σ, A_π — ковалентные параметры. Полагая значения этих параметров близкими в двух рассматриваемых соединениях и пренебрегая π-связями, можно ожидать, что должно выполняться соотношение

$$\frac{H_{STHF}^{FeBO_3}}{H_{STHF}^{TmFeO_3}} = \frac{\cos^2\theta_{FeBO_3}}{\cos^2\theta_{TmFeO_3}} . \qquad (2)$$

Действительно, отношение величин сверхтонких полей (0,47) весьма близко к отношению квадратов косинусов углов связей (0,51). Характерно, что учет в (1) небольших вкладов от π-связей не улучшает, а ухудшает выполнимость соотношения (2). Формально соответствие эксперимента и теории может быть улучшено, если воспользоваться зависимостью

$$H_{STHF} \sim \alpha\cos^2\theta + \beta\cos\theta + \gamma \qquad (\alpha, \beta, \gamma < 0) \qquad (3)$$

с линейным по $\cos\theta$ членом, которая получена в [14] при более последовательном рассмотрении косвенных сверхтонких взаимодействий (СТВ). Проведение соответствующих микроскопических расчетов ковалентных параметров в рамках теории [14] затруднено ввиду наличия ионов бора, активно вступающих в ковалентную связь с ионами O^{2-}. Тем не менее проведенное сравнение показывает важность учета угловой геометрии об

менных связей при объяснении особенностей СТВ в магнитоупорядоченных оксидах.

Кроме того, приведенные спектры наглядно демонстрируют аддитивность вкладов в косвенное сверхтонкое поле от окружающих магнитоактивных ионов. Широкие линии (см. рис. 1) с максимумами при 25,6 и 32,5 МГц соответствуют сигналам ЯМР ядер ^{69}Ga и ^{71}Ga, имеющим в ближайшем окружении пять ионов Fe^{3+} и один ион Ga^{3+}. В аддитивной модели косвенных сверхтонких взаимодействий ^{69}Ga, ^{71}Ga$-O^{2-}-Fe^{3+}$ эти сигналы должны быть сдвинуты в сторону меньших частот на 1/6 от средних частот центральных линий изотопов, т.е. на $\approx 4{,}7$ МГц для ядер ^{69}Ga и ≈ 6 МГц для ядер ^{71}Ga, что хорошо согласуется с их реальным положением в спектре.

В настоящее время нами продолжаются исследования косвенных сверхтонких полей на ядрах галлия в магнитодиэлектриках с различными кристаллическими и магнитными структурами.

1. R. Diehl, *Solid State Commun.* **17**, 743 (1975).
2. J. C. Joubert, T. Shirk, W. B. White, and R. Roy, *Mater. Res. Bull.* **3**, 671 (1968).
3. M. Pernet, D. Elmaleh, and J. C. Joubert, *Solid State Commun.* **8**, 1583 (1970).
4. М. П. Петров, Г. А. Смоленский, А. П. Паугурт, *ФТТ* **14**, 109 (1972).
5. В. Д. Дорошев, Н. М. Ковтун, В. Н. Селезнев, В. М. Сирюк, *Письма в ЖЭТФ* **13**, 672 (1971).
6. В. Д. Дорошев, В. А. Клочан, Н. М. Ковтун, А. Н. Молчанов, В. М. Сирюк, *Препринт ДонФТИ-85-7*, Донецк (1985).
7. Ю. М. Буньков, М. Пунккинен, Е. Е. Юлинен, *ЖЭТФ* **74**, 1170 (1978).
8. М. А. Кольцов, А. С. Москвин, Е. Е. Соловьев, В. В. Федотова, *ФНТ* **20**, 490 (1994).
9. Л. В. Великов, А. С. Прохоров, Е. Г. Рудашевский, В. Н. Селезнев, *ЖЭТФ* **61**, 1847 (1974).
10. M. Eibschütz and M. E. Lines, *Phys. Rev.* **B7**, 4907 (1973).
11. C. Boekema, F. Van der Woude, and G. A. Sawatsky, *Int. J. Magn.* **3**, 341 (1972).
12. A. S. Moskvin, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Hyp. Inter.* **5**, 13 (1977).
13. В. Д. Дорошев, В. А. Клочан, Н. М. Ковтун, Е. Е. Соловьев, *ФТТ* **17**, 2268 (1975).
14. A. S. Moskvin, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Preprint*, Institute of Chemical Physics, Russia, Chernogolovka (1976).

The NMR of ^{69}Ga, ^{71}Ga in Ga-substituted ferric borate

V. D. Doroshev, M. A. Kol'tsov, A. S. Moskvin, V. N. Seleznev, and E. E. Solov'ev

The electron-nucleus interactions have been studied in Ga-substituted ferric borate at the temperature of 4.2 K by the technique of the NMR of ^{69}Ga, ^{71}Ga nuclei. Indirect hyperfine fields have been for the first time estimated for gallium nuclei in this compound. The fields obtained are compared with fields in orthoferrities.