

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯМР в КВАЗИОДНОМЕРНОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ CsMnBr₃

А.С.Боровик-Романов, С.В.Петров, А.М.Тихонов, Б.С.Думеш*

*Институт физических проблем имени Капицы РАН
117334 Москва, Россия*

**Институт спектроскопии РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 июля 1996 г.

Был изучен спектр ЯМР квазиодномерного легкоплоскостного антиферромагнетика CsMnBr₃ с треугольной магнитной структурой. Измерения проводились в дециметровом диапазоне СВЧ на специальном ЯМР спектрометре и в большом диапазоне магнитных полей при температуре 1.7 и 3.0К. Обнаружено три ветви спектра ЯМР, одна из которых обладает очень сильной частотно-полевой зависимостью. Эту зависимость можно в первом приближении объяснить существующей теорией взаимодействия электронной и ядерной подсистем [1]. Для объяснения поведения двух других ветвей требуется более сложный теоретический анализ. Также не поддается объяснению обнаруженный сдвиг спектра ЯМР с повышением температуры. Определена обусловленная квантовыми флуктуациями редукция спинового момента магнитного иона Mn²⁺, которая составляет 30%.

PACS: 75.50.Ec, 76.60.-k

1. Введение. В последнее время активно изучаются свойства низкоразмерных магнетиков. В них должна наблюдаться особенно большая редукция величины спинового момента за счет квантовых флуктуаций. Одним из возможных методов определения величины этой редукции является изучение сверхтонких полей на ядрах магнитных ионов методом ЯМР. Частота ЯМР ядерных моментов магнитных ионов

$$\omega_n = \gamma_n H_n, \quad (1)$$

где γ_n – гиромагнитное отношение. В магнитных диэлектриках с 3d ионами H_n пропорционально среднему значению спина магнитного иона – $\langle S \rangle$. В отсутствие внешнего поля

$$H_{n0} = -(A \langle S \rangle) / (\gamma_n \hbar), \quad (2)$$

A – константа сверхтонкого взаимодействия. Таким образом уменьшение величины электронного магнитного момента непосредственно скажется на величине частоты резонанса.

Объектом наших исследований являлся квазиодномерный антиферромагнетик CsMnBr₃. Для иона Mn²⁺ гиромагнитное отношение $\gamma = 1.057$ МГц/кЭ и $S = 5/2$. Соответственно значение сверхтонкого поля H_{n0} в трехмерных магнетиках с ионами Mn²⁺ колеблется от 600 до 700 кЭ [1]. Нулевые колебания должны приводить к существенному уменьшению величины H_{n0} ввиду квазиодномерности антиферромагнитных цепочек Mn²⁺ в CsMnBr₃. Определение отличия магнитного момента иона Mn²⁺ от номинального, которое характеризует величину квантовых флуктуаций, является одной из задач настоящей работы.

Метод ЯМР получил большую популярность при исследовании магнетиков, и он имеет ряд особенностей в антиферромагнитных кристаллах [1]: 1) из-за большого сверхтонкого поля H_n частота ЯМР составляет сотни МГц; 2) в антиферромагнетиках, имеющих низкочастотные ветви АФМР, наблюдается очень сильный динамический сдвиг частоты (ДСЧ), обусловленный связанными колебаниями электронной и ядерной подсистем. Пересечение ядерной ветви колебаний с электронной приводит также к возникновению щели в спектре АФМР, величина которой обратно пропорциональна корню из температуры; 3) в магнитоупорядоченных кристаллах наблюдается усиление поглощения радиочастотного поля ядрами магнитных ионов из-за динамической составляющей H_n .

Из расчетов спектра АФМР, сделанных Чубуковым [2], а также экспериментальных данных Залязника, Прозоровой и Петрова [3] следует, что в CsMnBr_3 существует низкочастотная ветвь АФМР, причем с кубической зависимостью частоты от магнитного поля. Вопрос о взаимодействии электронных колебаний с тремя модами ЯМР до сих пор не рассматривался ни теоретически, ни экспериментально. Выяснение особенностей этого взаимодействия является второй задачей настоящей работы

CsMnBr_3 имеет гексагональную решетку и является легкоплоскостным антиферромагнетиком при $T < T_N = 8.3\text{ К}$. Сильное обменное взаимодействие J вдоль цепочек спинов параллельных оси C_6 устанавливает антиферромагнитный порядок в них. Энергия анизотропии в CsMnBr_3 (характеризующаяся $H_a = 2.4\text{ кЭ}$) устанавливает направление всех спинов во всех цепочках перпендикулярно оси C_6 . Слабое обменное взаимодействие между спинами лежащими в одной плоскости J' ($J/J' = 460$) приводит к возникновению треугольной 120° магнитной структуры благодаря тому, что магнитные ионы Mn^{2+} в плоскостях расположены так, что образуют гексагональную сетку. Магнитная структура CsMnBr_3 состоит из 6 подрешеток схематически показанных на рис.1. В соседних слоях перпендикулярных оси C_6 расположено по три пары антипараллельных подрешеток. Намагниченности этих пар M_i^\pm повернуты друг относительно друга на угол $\alpha = 120^\circ$ [2,4].

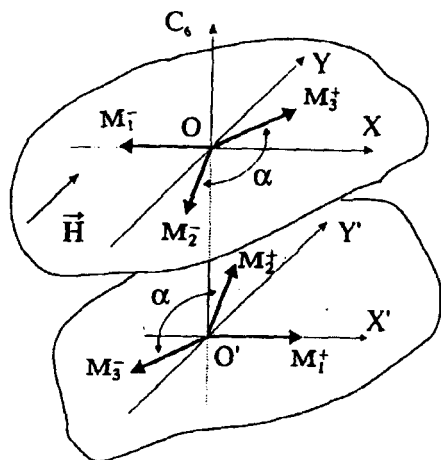


Рис.1. Схематическое изображение магнитной структуры CsMnBr_3

Поведение CsMnBr_3 в магнитном поле было рассмотрено Чубуковым [2]. В поле H , приложенном в базисной плоскости вдоль оси OY намагниченности одной пары подрешеток M_1^\pm ориентируются перпендикулярно приложенному полю H . В этих подрешетках на ядра магнитных ионов действует поле одинаковое для M_1^+ и для M_1^- :

$$H_n^0 = H_{n0}[1 + (1/2)(H/H_{n0})^2 + H^2/(H_{n0}H_B)], \quad (3)$$

где H_{n0} - величина сверхтонкого поля в отсутствие внешнего поля, $H_B = 1530$ кЭ - обменное поле, значение которого получено из статических данных [5].

В отличие от первой пары (M_1^\pm) подрешеток две другие пары (M_2^\pm и M_3^\pm) под действием приложенного вдоль OY поля начинают поворачиваться навстречу друг другу. Зависимость магнитного поля действующего на ядра этих подрешеток согласно [2] имеет следующий вид:

$$H_n^\pm = H_{n0}[1 + (1/2)(H/H_{n0})^2 + H^2/(H_{n0}H_B)] \pm H\sqrt{1 - [(1/2)(1 + z/(2 - z))]^2} \quad (4)$$

Здесь H_n^+ - поле в скошенных подрешетках, намагниченность которых направлена вдоль приложенного поля M_2^+ и M_3^+ , а H_n^- - поле в подрешетках с намагниченностью направленной навстречу M_2^- и M_3^- , $z = (H/H_c)^2$, $H_c = 64$ кЭ - поле спин-флопа, при котором магнитная структура превращается из шестиподрешеточной в квазидвухподрешеточную. Приведенное значение H_c было получено в статических экспериментах [5,6] и подтверждено в настоящей работе. Формулы (3), (4) справедливы при $H < H_c$. Дальнейшее увеличение поля приводит к плавному повороту всех подрешеток к направлению магнитного поля до полного разрушения антиферромагнитной структуры спин-флип переходом.

Частота ЯМР пропорциональна полю на ядре. Поэтому в соответствие со сказанным выше можно было ожидать, что спектр ЯМР в рассматриваемом веществе в полях $H < H_c$ будет состоять из трех ветвей:

$$\omega_n^0 = \gamma H_n^0, \quad \omega_n^- = \gamma H_n^-, \quad \omega_n^+ = \gamma H_n^+. \quad (5)$$

Эти три ветви изображены соответственно кривыми a , b , c на рис.2. Мы выбрали значение параметра $H_{n0} = 388$ кЭ, что соответствует $\omega_{n0} = 410$ МГц и наилучшим образом согласуется с нашими экспериментальными данными.

2. Методика измерений. Для нахождения ЯМР спектра CsMnBr_3 был построен специальный ЯМР спектрометр с непрерывной накачкой и высокодобротным резонансным контуром ($Q \approx 300$) с модифицированным перестраиваемым резонатором типа разрезное кольцо (loop-gap) [7]. Принцип работы спектрометра, за исключением некоторых деталей, описан в [8].

Частота СВЧ сигнала генератора модулировалась на частоте 100 кГц и сигнал на первой гармонике использовался при помощи электронной схемы слежения для удержания частоты генератора на пике резонансной кривой резонатора. Сигнал второй гармоники использовался для регистрации поглощения в резонаторе. Величина приложенного магнитного поля регистрировалась датчиком Холла. Все данные с помощью АЦП записывались компьютером. Для возбуждения ядерных резонансных колебаний и получения максимального усиления ЯМР поле соленоида и СВЧ поле прикладывались взаимно перпендикулярно в базисной плоскости кристалла CsMnBr_3 . Точность ориентации оси

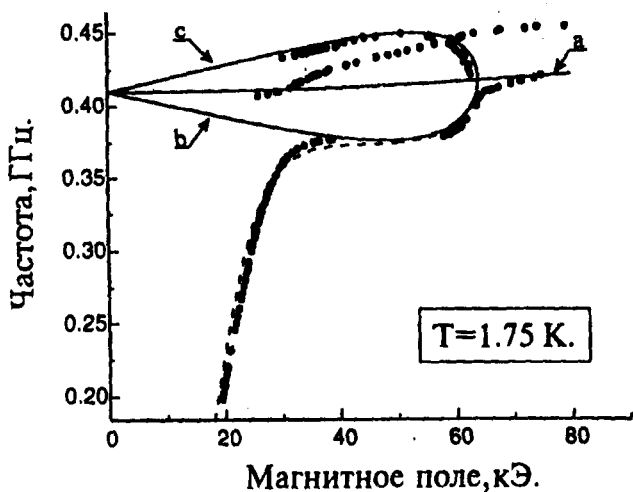


Рис.2. Спектр ЯМР: кружки (•) – экспериментальные данные; сплошные линии – спектр, рассчитанный без учета какого-либо динамического взаимодействия между колебаниями ядер и электронов; пунктир – теоретический расчет поведения нижней ветви ЯМР при учете взаимодействия только между нижней ветвью ЯМР и нижней ветвью АФМР

C_6 образца относительно оси соленоида составляла порядка 5° , что не сильно увеличивало погрешность в определении резонансного поля. Исследования были выполнены в интервале температур 1.7–3 К. Температура контролировалась ртутным манометром и ее стабильность поддерживалась на уровне 0.05К. Все измерения проходили в интервале частот 200–500 МГц. Стабильность частоты резонатора за время развертки магнитного поля была не хуже чем 0,1МГц. Все частотно-полевые зависимости получены сканированием внешнего магнитного поля. Способ изготовления кристаллов $CsMnBr_3$ описан в [3].

3. Результаты экспериментов и их обсуждение. Основные экспериментальные результаты, полученные при $T = 1.75$ К представлены на рис.2 (•). Если бы взаимодействия между ядрами и электронами не было, то мы должны были бы наблюдать три ветви ЯМР, соответствующие сплошным кривым на рис.2. Как видно из рисунка в реальном спектре ЯМР действительно наблюдается три ветви. Однако нижняя имеет очень сильную частотно-полевую зависимость, которая насыщается в поле 40 кЭ на частоте порядка 380 МГц и после этого совпадает с кривой *b*. Две другие не проявляют такой сильной зависимости, хотя и ведут себя своеобразно.

Нижняя ветвь спектра неплохо описывается теорией Турова и Кулеева для двухподрешеточного антиферромагнетика [9] в предположении, что взаимодействуют только нижняя ветвь АФМР с нижней ветвью спектра ЯМР. Согласно [9] смещенная частота ЯМР Ω_n

$$\Omega_n = \sqrt{\frac{(\omega_n^-)^2 \omega_e^2}{\omega_T^2 + \omega_e^2}} \quad (6)$$

В этой формуле ω_n^- – несмещенная нижняя ветвь ЯМР полученная из формул (3) и (4); значение $\omega_T = 6.5$ ГГц для $T = 1.75$ К получено из данных Зализняка, Зорина и Петрова [10] по величине щели в АФМР; для несмещенной частоты АФМР ω_e использовалась приближенная формула из работы Чубукова [2]:

$$\omega_e = \gamma_e \frac{H^3}{H_c^2} \sqrt{\frac{3}{4}} \quad (7)$$

Результаты расчета по формуле (6) (рис.2, пунктирная линия) дали очень хорошее согласие.

Более точный расчет частот связанных колебаний нижней моды АФМР и всех трех ветвей ЯМР в полях далеких от H_c , в которых треугольная магнитная структура искажена слабо, был приведен в работе [10]. В полях до 40 кЭ наши данные по всем трем ветвям удовлетворительно описываются результатами этого расчета.

На поведение двух других ветвей спектра взаимодействие с электронными колебаниями сказывается слабо. Верхняя ветвь с практически совсем не смещается. Поведение средней ветви особенно странно в полях выше 40 кЭ. Вызывает удивление, что выше поля спин-флопа H_c , где в первом приближении $CsMnBr_3$ должен вести себя как двухподрешеточный антиферромагнетик с одной частотой ЯМР мы наблюдаем две частоты. Возможно, что эта аномалия связана с аномалией в статических свойствах, где в полях выше H_c наблюдается различие в намагниченностях для $H_{||}$ и H_{\perp} [5].

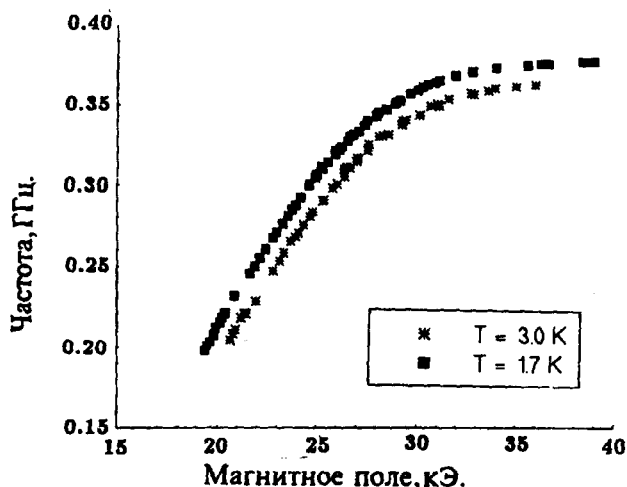


Рис.3. Спектры части низкочастотной ветви ЯМР при $T = 1,7$ и $T = 3$ К

Еще более странное поведение спектра ЯМР наблюдалось с повышением температуры. Из рис.3 видно, что спектр с ростом температуры заметно снижается вниз по частоте, что свидетельствует об уменьшении электронного спонтанного момента магнитных ионов Mn^{2+} . По теории ДСЧ [2] линия ЯМР с повышением температуры должна сдвигаться в меньшие поля, мы же наблюдали прямо противоположное явление, которое не удастся объяснить ни уменьшением намагниченности подрешеток ни уменьшением величины H_c .

Все это говорит о необходимости дополнительного теоретического анализа свойств $CsMnBr_3$.

Из наших данных определенно следует что при температуре $T = 1.75$ К несмещенная частота равна 420 МГц. Как было отмечено во Введении, в нормальных трехмерных магнетиках величина сверхтонкого поля на ядрах Mn^{2+} составляет 600–700 кЭ и типичная несмещенная частота ЯМР для таких соединений составляет 600–700 МГц. Таким образом величина редукции спинового момента по нашим данным в $CsMnBr_3$ $\delta S/S = (S - \langle S \rangle)/S$ равна $30 \pm 5\%$. Приведенная погрешность связана с неопределенностью значения сверхтонкой

константы для этого вещества. Полученное нами значение согласуется с данными, полученными другими методами [4,5].

В заключение мы приносим благодарность И.А.Зализняку, Л.А.Прозоровой, А.И.Смирнову и С.С.Сосину за многочисленные полезные обсуждения полученных результатов и их интерпретации.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 95-02-04569а) и частично проектом INTAS 940968.

-
1. Е.А.Туров, М.П.Петров, *ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках*. М.: Наука, 1969.
 2. A.V.Chubukov, J. Phys. C.: Sol. St. Phys. **21**, 441 (1988).
 3. И.А.Зализняк, Л.А.Прозорова, С.В.Петров, *ЖЭТФ* **97**, 359 (1990).
 4. M.Eibschutz, R.C.Sherwood, F.S.L.Hsu, and D.E.Cox, Proc. of the 18-th Annual Conf. on Magnetism and Magnetic Matireals (Denver, 1972), AIP Conf. Proc No. 10, AIP New York, 1973, p. 684.
 5. S.I.Abarzhi, A.N.Bashan, L.A.Prozorova et al., J. Phys.: Condens. Matter **4**, 3307 (1991).
 6. B.Ya.Kotyuzhanskii and D.V.Nikiforov, J. Phys: Condens. Matter. **3**, 385 (1991)
 7. W.N.Hardy and L.D.Whitehead, Rev. Scient. Instrum. **52**, 213 (1981).
 8. Б.С.Думеш, ПТЭ **1**, 135 (1986).
 9. Е.А.Туров, В.Г.Кулеев В.Г., *ЖЭТФ* **49**, 248 (1965)ю
 10. И.А.Зализняк, Н.Н.Зорин, С.В.Петров, Готовится для печати Письма *ЖЭТФ*.