

## НОВЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ЛЕГКООСНОМ "ТРЕУГОЛЬНОМ" АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ

Б.С.Думеш\*, С.В.Петров, А.М.Тихонов

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН  
117334 Москва, Россия

\* Институт спектроскопии РАН

142092 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 15 мая 1998 г.

Исследован ЯМР на  $^{55}\text{Mn}$  в квазиодномерном неколлинеарном антиферромагнетике  $\text{CsMnI}_3$  при  $T = 1.3\text{ К}$  в магнитных полях до  $\sim 80\text{ кЭ}$  и углах между полем и осью  $C_6$   $\varphi \approx 0.5^\circ$  и  $\varphi = 7^\circ$ . Обнаружен новый переориентационный магнитный фазовый переход в поле  $H_{c1} \approx 39.0\text{ кЭ}$ . Определена магнитная структура при  $H > H_{c1}$ . Из проведенного анализа спектра ЯМР определены средние спины  $\text{Mn}^{2+}$  магнитных подрешеток в новой фазе  $\langle S_C \rangle = 1.63$  и  $\langle S_D \rangle = 1.72$ .

PACS: 75.30.Kz, 76.60.-k

Исследованию легкоосных "треугольных" антиферромагнетиков (АФ)  $\text{ABX}_3$  в последние годы уделяется большое внимание. Среди многих необычных свойств этих магнетиков наиболее интересна сложная  $H - T$ -фазовая диаграмма ( $H \parallel C_6$ ) из парамагнитной и трех антиферромагнитных фаз, сосуществующих в мультикритической точке  $(T_m, H_m)$  [1, 2] (для  $\text{CsMnI}_3$   $T_m \approx 10\text{ К}$  и  $H_m \approx 60\text{ кЭ}$ ). Однако возможное число фаз четырема не исчерпывается. Так, активно дискутируется возможность существования еще одной низкотемпературной антиферромагнитной структуры ( $T < T_{N2}$ ) в дополнение к двум уже известным, которые мы будем называть 1 и 2. Согласно простой теории, граница между фазами 1 и 2 [3, 4] – это спин-флоп переход первого рода (модель I). Однако в продольной компоненте намагниченности, измеренной в большой серии легкоосных треугольных АФ, и магнитострикции [5] отсутствуют характерные для фазового перехода первого рода скачки. Согласно работам [6–8], может существовать новая фаза, отделяющая фазу 1 от фазы 2. При этом вместо спин-флопа возникают два фазовых перехода второго рода (модель II). Эта модель удовлетворительно описывает наблюдаемое поведение намагниченности [8]. Но для получения детальной картины необходимы дополнительные эксперименты. Так как спектр ЯМР в магнитном поле чувствителен к структуре магнетика, с его помощью можно уточнить магнитную фазовую диаграмму  $\text{CsMnI}_3$ .

$\text{CsMnI}_3$  – гексагональный кристалл с пространственной группой симметрии  $D_{6h}^4$ . Все позиции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  кристаллографически эквивалентны. Расстояние между ионами  $\text{Mn}^{2+}$  вдоль оси  $C_6$  приблизительно в два раза меньше, чем в базисной плоскости, соответственно обменные константы  $J = 198\text{ ГГц}$  [4],  $J' = 1\text{ ГГц}$  [9, 4]. Ниже  $T_{N2} = 8.2\text{ К}$  магнитная структура состоит из антиферромагнитных цепочек вдоль оси  $C_6$ . В малых магнитных полях спины одной трети цепочек направлены вдоль оси (спины А), а остальные образуют с ней угол  $\theta = 51^\circ \pm 1^\circ$  (спины В) [3, 4] (см. вставку на рис.1). При этом все спины  $\text{Mn}^{2+}$  компланарны одной плоскости, которую мы будем называть спиновой. Анизотропия в гексагональной плоскости

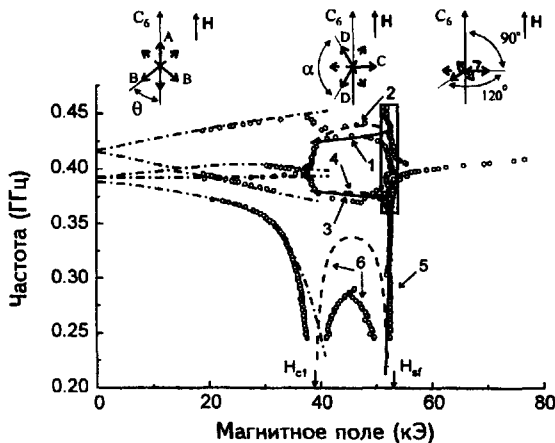


Рис.1. Спектр ЯМР  $^{55}\text{Mn}$   $\text{CsMnI}_3$  при  $\varphi \approx 0.5^\circ$  и  $T = 1.3\text{ K}$  – светлые кружки. Прямоугольник – ожидаемая область поглощения при спин-флоп переходе. Остальные линии – результат расчета (см. текст). Вставка – магнитные структуры  $\text{CsMnI}_3$  при  $\mathbf{H} \parallel C_6$

отсутствует, поэтому при наличии компоненты магнитного поля, перпендикулярной оси  $C_6$ , нормаль к спиновой плоскости устанавливается параллельно этой компоненте. Если поле приложено в гексагональной плоскости, то такая структура стабильна. При  $\mathbf{H} \parallel C_6$  в поле  $H_{sf}$  ( $H_{sf} = 53\text{ кЭ}$  при  $T = 1.7\text{ K}$ ) согласно модели I происходит спин-флоп переход, выше которого все спины разворачиваются перпендикулярно  $\mathbf{H}$  и образуют правильную треугольную структуру, ориентированную в гексагональной плоскости. При произвольном направлении внешнего поля относительно  $C_6$  разворот спиновой плоскости осуществляется плавно, так что [9]

$$\tan(2\psi) = \frac{H^2 \sin(2\varphi)}{H^2 \cos(2\varphi) - H_{sf}^2}, \quad (1)$$

где  $\psi$  – угол между нормалью к спиновой плоскости  $\mathbf{n}$  и осью  $C_6$ ;  $\varphi$  – угол между  $\mathbf{H}$  и  $C_6$ .

Согласно модели II [8], при  $\mathbf{H} \parallel C_6$  есть два фазовых перехода II рода в полях  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ . Между ними находится промежуточная магнитная фаза, в которой происходит плавный разворот спиновой плоскости к положению  $\psi = 0$ .

Спектр  $\omega_{ni}$   $i$ -ой ветви ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , без учета динамического сдвига частоты (ДСЧ) из-за взаимодействия с низколежащими модами АФМР<sup>1)</sup>, описывается простыми формулами:

$$\frac{\omega_{ni}}{\gamma_n} = |\mathbf{H}_{ni} + \mathbf{H}|, \quad \mathbf{H}_{ni} = -\frac{A_0}{\gamma_n \hbar} \langle \mathbf{S}_i \rangle, \quad (2)$$

где  $\gamma_n/2\pi = 1.06\text{ МГц/кЭ}$  – гиромангнитное отношение для ядер  $^{55}\text{Mn}$ ,  $\mathbf{H}_{ni}$  – сверхтонкое поле,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $A_0$  – константа сверхтонкого взаимодействия. Количество ветвей в несмещенном спектре ЯМР определяется числом неэквивалентных ориентаций спинов ионов в магнитной структуре по отношению к полю. При  $\mathbf{H} \parallel C_6$  спектр должен состоять из 4 расходящихся с ростом поля ветвей. Если верна модель I, то в поле спин-флоп перехода расщепление спектра скачком должно исчезнуть, так что выше него будет наблюдаться только одна ветвь ЯМР с частотой

<sup>1)</sup> В дальнейшем – несмещенная частота.

$\omega \approx \gamma_n H_n$ . Напротив, если же реализуется модель II, то будет происходить плавное стягивание ветвей ЯМР в одну в диапазоне  $H_{c1} < H < H_{c2}$ .

ЯМР на  $^{55}\text{Mn}$  в  $\text{CsMnI}_3$  полях меньше 40 кЭ исследовался в [10], где показано, что ДСЧ сильный и спектр ЯМР хорошо описывается решениями уравнений вида

$$(\omega_{ej}^2 - \omega^2) = \omega^2 \omega_T^2 \sum_i \frac{\rho_i}{\omega_{ni}^2 - \omega^2}, \quad (3)$$

где  $\omega_{ej} = \omega_{e2}, \omega_{e3}$  – измеренные в [9] моды АФМР, частота связи  $\omega_T \sim T^{-1/2}$  определяется по температурно-зависящей щели в спектре АФМР, суммирование проводится по несмещенным ветвям ЯМР  $\omega_{ni}$ , взаимодействующим с  $\omega_{ej}$ , а  $\rho_i$  – доля ядерных спинов в  $i$ -ой несмещенной ветви ЯМР от полного числа ядер, вовлеченных во взаимодействие.

Все измерения проводились на непрерывном широкополосном ЯМР-спектрометре с проходным резонатором и частотной модуляцией, подробно описанном в [11]. Спектры снимались на монокристаллических образцах прохождением через резонанс по магнитному полю при  $T = 1.3 \text{ К}$ .

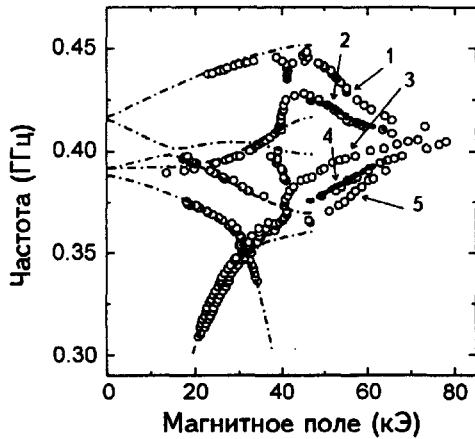


Рис.2. Спектр ЯМР  $^{55}\text{Mn}$   $\text{CsMnI}_3$  при  $\phi \approx 7^\circ$  и  $T = 1.3 \text{ К}$  – светлые кружки. Штрих-пунктир – расчет спектра в низкополевой фазе [10], черные точки – расчет ветвей 2 и 4 по формуле (6)

Измеренные спектры ЯМР при  $\phi \approx 0.5^\circ$  и  $\phi = 7^\circ$  приведены на рис. 1, 2 светлыми кружками. В полях меньше 39 кЭ наблюдаются 5 ветвей, которые с учетом ДСЧ соответствуют известной для  $\text{CsMnI}_3$  низкополевой магнитной структуре. Штрих-пунктир – расчет из [10]. Там же объяснено расщепление спектра ЯМР в нулевом магнитном поле, связанное с тем, что  $\langle S_A \rangle \neq \langle S_B \rangle$ .

В больших полях наблюдаются две области перестройки спектра ЯМР при  $H_{c1} \approx 39 \text{ кЭ}$  и  $H_{sf} = 52.5 \text{ кЭ}$ . Положение верхней особенности совпадает с определенным по максимуму  $dM/dH$  переходом в высокополевую фазу [3, 2] и проявляет характерные черты спин-флоп перехода: резкая перестройка в одну ветвь, наличие при  $H_{sf}$  поглощения шириной  $\sim 0.2 \text{ кЭ}$  в широком диапазоне частот (почти вертикальная ветвь на рис. 1), существование особенности только при малых  $\phi \approx 0.5^\circ$  (сравните с рис. 2). Это означает, что при малых  $\phi$  разворот спиновой плоскости в положение, перпендикулярное внешнему полю, происходит скачком, то есть реализуется модель I.

В районе 39 кЭ происходит резкая перестройка спектра ЯМР, что указывает на изменение углов между спинами  $Mn^{2+}$  и внешним полем. Выше перехода три верхние ветви на рис. 1 продолжают расходиться, то есть разворота спиновой плоскости не происходит. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемая при  $H_{c1}$  особенность связана с переориентацией внутри спиновой плоскости. Дополнительным аргументом в пользу этого предположения служит поведение самой нижней ветви ЯМР, которая при  $H \rightarrow H_{c1}$  смягчается быстрее, чем следует из расчета (штрих-пунктир на рис. 1). Это означает, что связанная с ней мода АФМР  $\omega_{e3} \rightarrow 0$  при  $H \rightarrow H_{c1}$ . А именно эта мода определяет колебания в спиновой плоскости.

При наличии треугольной спиновой структуры в спиновой плоскости возможны только две конфигурации, симметричные относительно  $H$ : спины в одной из трех АФ цепочек либо параллельны оси  $C_6$  (структура фазы 1), либо перпендикулярны ей (см. рис. 1). Мы предположили, что при  $H > H_{c1}$  реализуется последняя конфигурация и проверили ее совместимость с наблюдаемым спектром ЯМР. В этом случае несмещенный спектр ЯМР должен состоять из трех двукратно вырожденных ветвей, частоты которых в линейном по  $H/H_n$  приближении (обозначения  $C$  и  $D$  соответствуют вставке на рис. 1)

$$\frac{\omega_{n1,2}}{\gamma_n} = H_{nD} \left[ 1 \pm \frac{H}{H_{nD}} \sin(\alpha/2) \sin(\psi - \varphi) \right], \quad \frac{\omega_{n3}}{\gamma_n} = H_{nC}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – угол между направлениями спинов соседних АФ цепочек  $D$ . Взаимодействие с низколежащими модами АФМР  $\omega_{e2}$  и  $\omega_{e3}$  снимает вырождение, присутствующее в несмещенном спектре, и с учетом ДСЧ частоты ЯМР являются корнями двух независимых уравнений:

$$(\omega_{e2,3}^2 - \omega^2) = \frac{\omega_T^2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\omega^2}{\omega_{ni}^2 - \omega^2}, \quad (5)$$

Сначала проанализируем спектр ЯМР при  $\varphi \approx 7^\circ$ . При этом угле  $\omega_{e2}^2 \gg \omega_T^2$  в полях, больших 40 кЭ [9], и для ветвей ЯМР, взаимодействующих с этой модой, ДСЧ пренебрежимо мал. Их легко выделить, так как взаимодействие всегда понижает частоту ЯМР на величину, меньшую расстояния до соседней несмещенной ветви. Поэтому ветви 1, 3, 5 (см. рис. 2) должны с хорошей точностью описываться формулами (4), а остальные ветви находятся из решений (5) с  $\omega_{e3}$ . Для оценки величины  $\omega_{e3}$  при  $H > H_{sf}$  можно воспользоваться результатом из [9]:  $\omega_{e3}^2 \sim \omega_{e3}^2(0)\varphi^6 \ll \omega_T^2$ . При этом условии одно из решений (5)  $\omega_6^2 \ll \omega_n^2$ , а уравнение для двух оставшихся ядерных мод примет вид

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{\omega_{ni}^2 - \omega^2} \approx 0, \quad (6)$$

Зная полевые зависимости  $\omega_{ni}$  из эксперимента (ветви 1, 3, 5), можно проверить выполнение этого соотношения для ветвей 2 и 4, не используя никаких добавочных констант. Результат такого пересчета представлен черными точками на

рис. 2. Видно хорошее согласие с экспериментальными данными, что свидетельствует о справедливости выбранной нами модели магнитной структуры<sup>2)</sup>. Также из наших экспериментальных данных можно определить  $H_{nC} = \omega_3/\gamma_n \approx 365$  кЭ и  $H_{nD} = (\omega_1 + \omega_5)/2\gamma_n \approx 385$  кЭ. Угол  $\alpha$  можно оценить по максимальной частоте поглощения при  $H_{sf}$  из формулы:  $\omega_{max,min} = \gamma_n |H_n \pm H \sin \alpha/2|$ . Получаем  $\alpha \approx 120^\circ$ , то есть спиновая структура близка к правильной треугольной. Зная  $\alpha$  и  $\varphi$ , мы определили полевую зависимость угла разворота спиновой плоскости  $\psi$ . Оказалось, она хорошо описывается формулой (1), то есть характер разворота спиновой плоскости при  $\varphi \approx 7^\circ$  соответствует модели I. Из определенных нами величин сверхтонких полей и известной из данных ЭПР на  $Mn^{2+}$  в  $CsMgI_3$  сверхтонкой константы  $A_0 = (-1.49 \pm 0.04) \cdot 10^{-18}$  эрг [12], можно определить  $\langle S_C \rangle = 1.63$  и  $\langle S_D \rangle = 1.72$ .

Теперь вернемся к спектру ЯМР при  $\phi \approx 0.5^\circ$ . Расчет спектра с учетом взаимодействия с модой АФМР  $\omega_{e2}$ , с полученными нами  $H_{nC}$ ,  $H_{nD}$ ,  $\alpha$  и  $\psi(H)$ , рассчитанной по формуле (1), приведен на рис.1 сплошными линиями. Видно, что он достаточно хорошо описывает ветви 1, 3 и 5, для расчета остальных ветвей необходимо знать  $\omega_{e3}$ . К сожалению, низкочастотные экспериментальные данные для этой моды в  $CsMnI_3$  отсутствуют, однако из поведения  $\omega_6$  видно, что частота  $\omega_{e3}$  близка к нулю в обеих точках фазовых переходов. Мы взяли простейшую, удовлетворяющую этому условию, форму полевой зависимости:

$$\omega_{e3}^2 = \omega_{e3}^2(0) \left| \left( 1 - \frac{H^2}{H_{c1}^2} \right) \left( 1 - \frac{H^2}{H_{sf}^2} \right) \right|. \quad (7)$$

Используя (7), мы получили качественное согласие с частотами остальных ветвей ЯМР, не вводя новых констант (пунктир на рис. 1).

Таким образом, из наших результатов следует, что в  $CsMnI_3$  при  $H \parallel C_6$  между двумя известными низкотемпературными фазами существует промежуточная магнитная структура. В ней нормаль к спиновой плоскости перпендикулярна гексагональной оси, а спины образуют близкую к  $120^\circ$ -градусной треугольную структуру так, что одна треть из них направлена перпендикулярно  $C_6$ . Этот переориентационный переход существует и при значительном отклонении вектора  $H$  от  $C_6$  ( $\varphi \approx 7^\circ$ ). Переход из новой фазы в высокополевую фазу 2 имеет характерные черты спин-флоп перехода.

Остается неясной природа фазового перехода при  $H_{c1}$  (мы не исключаем возможности двойного перехода). Обнаруженная нами фаза не соответствует рассчитанным в [6–8] магнитным структурам. Мы полагаем, что для ее объяснения необходимо учитывать редукцию спинов  $Mn^{2+}$ . Также возникает вопрос о возможном увеличении порядка мультикритической точки на  $H - T$ -фазовой диаграмме  $CsMnI_3$ .

В заключение авторы сердечно благодарят Н.М.Крейнес, М.И.Куркина, В.И.Марченко, Л.А.Прозорову, А.И.Смирнова, И.А.Фомина и В.Г.Калошникову за плодотворные обсуждения. Работа была частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 98-02-16572 и грантом RP1-207 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF). А.М.Тихонов благодарен Forschungszentrum Julish GmbH.

<sup>2)</sup> Нам не удалось описать спектр ЯМР при условии сохранения низкополевой фазы I в области  $H_{c1} < H < H_{sf}$ .

1. M.F.Collins and O. A. Petrenko, *Can. J. Phys.* **75**, 605 (1997).
2. H.A.Katori, T.Goto, and Y.Ajiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 743 (1993).
3. H.W.Zandbergen, *J. Sol. St. Chem.* **35**, 367 (1980).
4. A.Harrison, M.F.Collins, J.Abu-Dayyeh, and C.V.Stager, *Phys. Rev.* **B43**, 679 (1991).
5. J.A.Rayne, J.G.Collins, and G.K.White, *J. Appl. Phys.* **55**, 2404 (1984).
6. M.L.Plumer, A.Caille, and K.Hood, *Phys. Rev.* **B39**, 4489 (1989).
7. M.L.Plumer and A.Caille, *J. Appl. Phys.* **70**, 5961 (1991).
8. М.Е.Житомирский, О.А.Петренко, С.В.Петров и др., *ЖЭТФ* **108**, 343 (1995).
9. С.И.Абаржи, М.Е.Житомирский, О.А.Петренко и др., *ЖЭТФ* **104**, 3232 (1993).
10. В.С.Думеш, С.В.Петров, А.М.Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 661 (1998).
11. А.С.Боровик-Романов, В.С.Думеш, С.В.Петров, А.М.Тихонов, *ЖЭТФ* **113**, 352 (1998).
12. G.L.McPherson, R.C.Koch, and G.D.Stucky, *J. Chem. Phys.* **60**, 1424 (1974).