

**ЯМР НА ЯДРАХ $^{55}\text{Mn}^{2+}$ В КВАЗИОДНОМЕРНОМ
АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ CsMnBr_3** **А. С. Боровик-Романов**, С. В. Петров, А. М. Тихонов*Институт физических проблем им. Капицы Российской академии наук
117334, Москва, Россия***Б. С. Думеш***Институт спектроскопии Российской академии наук
142092, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 23 июля 1997 г.

Подробно исследован спектр ЯМР квазиодномерного легкоплоскостного антиферромагнетика CsMnBr_3 с треугольной спиновой решеткой. Измерения проводились на широкополосном ЯМР спектрометре дециметрового диапазона СВЧ в большом диапазоне магнитных полей при температурах 1.3–4.2 К. Все три обнаруженные ранее нами [7] ветви ЯМР спектра сильно искажены за счет динамического взаимодействия с голдстоуновской модой АФМР. Экспериментальные результаты в полях до 40 кЭ неплохо описываются уравнением, полученным в работе [11]. В настоящей работе получены формулы, очень хорошо согласующиеся с экспериментом во всех полях вплоть до поля «схлопывания» всех подрешеток H_c . Установлено значение несмещенной частоты ЯМР в CsMnBr_3 $\nu_{n0} = 416$ МГц ($T = 1.3$ К) в нулевом внешнем магнитном поле и таким образом уточнено значение редукции спонтанного момента за счет квазиодномерности системы спинов Mn^{2+} , которое по нашим данным составляет 28%. Из спектров ЯМР получены полевые зависимости направлений магнитных подрешеток относительно магнитного поля, подтверждающие формулы работы [5]. Обсуждаются результаты по зависимости от поля ширины и интенсивностей линий ЯМР, а также три обнаруженные аномалии: 1) сильный рост частоты ЯМР у ядер в подрешетках, перпендикулярных магнитному полю; 2) немонотонная температурная зависимость резонансного поля у нижней ветви спектра; 3) наличие двух ветвей спектра ЯМР в полях больших H_c , в которых CsMnBr_3 должен быть квазиколлинеарным антиферромагнетиком.

1. ВВЕДЕНИЕ

Квазиодномерный антиферромагнетик CsMnBr_3 ($T_N = 8.3$ К) в последние годы активно изучался как теоретически, так и экспериментально. У электронной спиновой системы этого вещества был обнаружен ряд весьма интересных свойств: квазиодномерное обменное взаимодействие и треугольная магнитная структура [1], фазовый переход в квазиколлинеарную структуру в сравнительно слабом магнитном поле H_c [2] и связанная с этим анизотропия электронной восприимчивости [3, 4], большая редукция электронного спинового момента [1, 4], наличие голдстоуновской моды в спектре антиферромагнитного резонанса (АФМР) [5, 6], частота которой пропорциональна кубу магнитного поля. Настоящая статья посвящена изучению особенностей спектра ЯМР на ядрах магнитных ионов $^{55}\text{Mn}^{2+}$, краткое сообщение о наблюдении которого было дано в [7].

Имеется несколько особенностей ЯМР на ядрах магнитных ионов в антиферромагнетиках (см. [8]). Частота ЯМР ядер магнитных ионов в основном определяется величиной сверхтонкого поля, которое для $3d$ -элементов пропорционально среднему значению электронного спина $\langle S \rangle$. В частности, для ионов $^{55}\text{Mn}^{2+}$ это поле может достигать 600–700 кЭ. Соответственно, ЯМР на ядрах $^{55}\text{Mn}^{2+}$ наблюдается в относительно слабых полях на очень высоких частотах (вплоть до 700 МГц).

В CsMnBr_3 несмотря на установление трехмерного порядка сохраняется сильная анизотропия обменного взаимодействия (отношение обменных интегралов вдоль цепочек к их величине перпендикулярно цепочкам ≈ 500). Поэтому должно происходить значительное уменьшение среднего значения спина магнитного иона $\langle S \rangle$ Mn^{2+} из-за наличия больших квантовых флуктуаций, вызванных квазиоднородностью обменного взаимодействия. Частота ЯМР на ядрах магнитных ионов в нулевом магнитном поле, как мы отметили, определяется величиной $\langle S \rangle$. Поэтому изучение спектра ЯМР является одним из наиболее точных методов определения величины $\langle S \rangle$ и, соответственно, редукции спинового момента. Определение редукции электронного спина в CsMnBr_3 было одной из задач настоящей работы.

CsMnBr_3 является плоскокостным антиферромагнетиком с треугольной магнитной структурой. При наложении внешнего магнитного поля в любом направлении в легкой плоскости спектр ЯМР должен расщепляться на три ветви. Изучая зависимость резонансных частот этих ветвей от приложенного поля, можно было проследить за процессом перехода треугольной антиферромагнитной структуры в квазиколлинеарную. Второй задачей настоящей работы было изучение этого процесса и сравнение полученных данных с предсказанием теории Чубукова [5]. Следует отметить, что CsMnBr_3 — первый антиферромагнетик, в котором удалось наблюдать ЯМР на ядрах всех подрешеток, образующих треугольную магнитную структуру.

Другая особенность резонансных свойств антиферромагнетиков связана с сильной корреляцией колебаний ядер с колебаниями электронной системы. Влияние этой корреляции на АФМР было впервые установлено Хигером, Портисом, Тини и Виттом [9], обнаружившими в антиферромагнитном KMnF_3 сильную зависимость положения линии АФМР от температуры и наблюдавшими двойной электронно-ядерный резонанс. Де Женном и др. [10] был проведен глубокий теоретический анализ и было показано, что сильная зависимость АФМР от температуры ядерной магнитной системы есть прямое проявление взаимодействия ядерных и ионных спинов, приводящее к динамическому сдвигу частот (ДСЧ): расталкиванию (pulling) их спектров.

Поскольку CsMnBr_3 является плоскокостным антиферромагнетиком, можно было ожидать проявления эффекта расталкивания и в этом веществе. После того как мы обнаружили сильные искажения спектра ЯМР за счет динамического взаимодействия спинов электронов и ядер (о чем мы сообщили в [7]), Зализняк и Зорин [11] обнаружили, что в спектре АФМР имеется щель, также обусловленная расталкиванием ветвей спектра. В настоящей статье мы проведем сравнение результатов, полученных методами ЯМР и АФМР.

В магнитоупорядоченных кристаллах наблюдается усиление поглощения радиочастотного поля, связанное с усилением амплитуды поля накачки на ядрах магнитных ионов за счет динамической составляющей сверхтонкого поля H_{hf} [8]. Величина этого усиления зависит от вида спектра АФМР.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО CsMnBr₃

CsMnBr₃ относится к большому семейству двойных галогенидов типа ABX₃, где А — щелочной металл, В — 3d-металл, Х — галоген. Кристаллическая структура описывается пространственной группой симметрии D_{6h}^4 с параметрами решетки $a = 7.61 \text{ \AA}$ и $c = 6.52 \text{ \AA}$ [12]. Атомы Mn в плоскости, перпендикулярной оси C_6 , образуют гексагональную сетку.

Кристаллическая решетка определяет специфическую магнитную структуру этого вещества, установленную в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов [1]. Из-за того что расстояние между соседними атомами Mn вдоль оси C_6 вдвое меньше, чем в плоскости, определенный в опытах по неупругому рассеянию [13] интеграл обменного взаимодействия $J = 214 \text{ ГГц}$, характеризующий энергию антиферромагнитного обменного взаимодействия вдоль гексагональной оси, в несколько сотен раз больше, чем J' , характеризующий антиферромагнитное взаимодействие в перпендикулярной плоскости. Величина $J' = 0.46 \text{ ГГц}$ по нейтронографическим данным [13] и $J' = 0.5 \text{ ГГц}$ по данным АФМР [6]. При температуре $T_N = 8.3 \text{ К}$ происходит трехмерное антиферромагнитное упорядочение в спиновой системе Mn^{2+} . Энергия анизотропии, характеризующаяся константой D ($D = 2.9 \text{ ГГц}$ [2], и 2.4 ГГц [6]), устанавливает направления всех спинов в цепочках перпендикулярно оси симметрии шестого порядка. Слабое обменное взаимодействие между спинами, лежащими в одной плоскости, J' , приводит к возникновению треугольной 120-градусной магнитной структуры. Таким образом, магнитную структуру CsMnBr₃ можно рассматривать как совокупность одномерных антиферромагнитных цепочек, вытянутых вдоль оси C_6 и слабозадействующих между собой. Элементарная магнитная ячейка представлена на рис. 1а.

Магнитную структуру образуют шесть подрешеток. Поскольку анизотропия в базисной плоскости практически отсутствует, уже в малом постоянном магнитном поле H , приложенном в плоскости, все магнитные моменты Mn^{2+} разворачиваются так, что направление магнитного поля совпадает с одной из биссектрис треугольника (см.

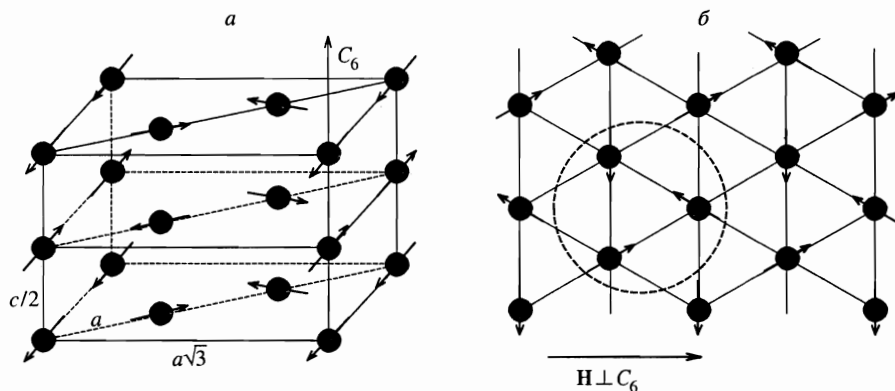


Рис. 1. Магнитная структура антиферромагнитного CsMnBr₃ (а — элементарная магнитная ячейка; б — ориентация спинов в гексагональной плоскости относительно приложенного поля H)

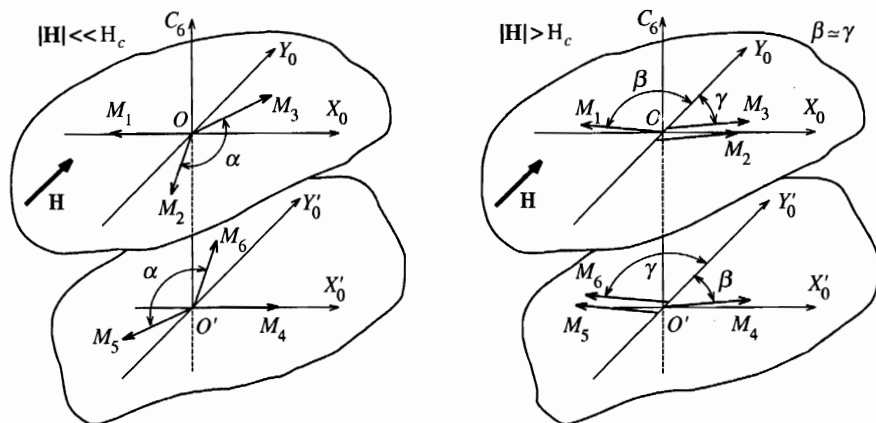


Рис. 2. Схематическое изображение магнитной структуры CsMnBr_3 ($a - H \ll H_c$; $b - H > H_c$)

рис. 1б и рис. 2а). Т.е. намагниченности одной пары подрешеток M_1, M_4 встанут перпендикулярно полю, две другие пары подрешеток ($M_{2,6}$ и $M_{3,5}$) будут образовывать с направлением поля углы $\pm\pi/6$. Но в целом углы между направлениями соседних спинов Mn^{2+} в плоскости останутся близкими к 120° . Возрастание величины H приводит к тому, что угол α между подрешетками M_2 и M_3 (то же для M_5 и M_6), как показал Чубуков [5], уменьшается по закону:

$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2-z}, \quad z = \frac{H^2}{H_c^2}, \quad (1)$$

обращаясь в нуль в поле $H_c = (48JJ')^{1/2}S \approx 61 \text{ кЭ}$ (экспериментальное значение $H_c \approx 64 \text{ кЭ}$ при $T = 1.8 \text{ К}$ [4]). Кроме того, в каждой цепочке происходит очень слабый поворот всех спинов к направлению H , связанный с конечностью величины большого поля обменного взаимодействия H_E , которое равно $H_E = 8JS \approx 1500 \text{ кЭ}$. Итак, в магнитном поле H_c происходит схлопывание двух пар подрешеток (фазовый переход второго рода), и магнитная структура из шестиподрешеточной превращается в квазидвухподрешеточную (рис. 2б).

Различие между углами β и γ ничтожно. Дальнейшее увеличение магнитного поля должно приводить к повороту всех спинов к направлению вектора H до полного разрушения антиферромагнитной структуры при спин-флип-переходе. Измерения магнитного момента CsMnBr_3 в зависимости от магнитного поля (в полях до 80 кЭ) в работах [3, 4] в основном согласуются с теорией [5].

Энергию сверхтонкого взаимодействия, проходящую на один $3d$ -ион Mn^{2+} в магнитоупорядоченном состоянии, можно записать в виде (см. [8])

$$\mathcal{H}_{hf} = A(\langle \mathbf{I} \rangle, \langle \mathbf{S} \rangle), \quad (2)$$

$\langle \mathbf{S} \rangle$ и $\langle \mathbf{I} \rangle$ — средние значения спинов электрона и ядра ионов $^{55}\text{Mn}^{2+}$, A — константа сверхтонкого взаимодействия (для Mn^{2+} $A < 0$). Статическое поле на ядрах иона $^{55}\text{Mn}^{2+}$ (в отсутствие внешнего магнитного поля):

$$\mathbf{H}_{hf} = -\frac{A}{\gamma_n \hbar} \langle \mathbf{S} \rangle, \quad (3)$$

γ_n — ядерное гиромагнитное отношения (для ^{55}Mn $\gamma_n = 1.06$ МГц/кЭ).

Предполагая независимость сверхтонкой константы A от номера подрешетки (и учитывая, что $A < 0$), величины локальных полей H_{ni0} , которые действуют на ядра магнитных ионов для всех шести подрешеток, имеют вид

$$H_{ni0} = |\mathbf{H}_{hf} + \mathbf{H}| = H_{hf} \left(1 + \frac{H^2}{H_{hf}^2} - 2 \frac{H}{H_{hf}} \cos \theta_i \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где θ_i — угол между вектором внешнего магнитного поля и намагниченностью подрешетки. Ядрам ионов подрешеток M_1 и M_4 соответствует $i = 1$; M_2 и M_5 — $i = 2$, а M_3 и M_6 — $i = 3$. Выпишем косинусы углов θ_i в явном виде:

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 &= \frac{H}{H_E}, \\ \cos \theta_2 &= \sin \frac{\alpha}{2} + \frac{H}{H_E} \cos^2 \frac{\alpha}{2} + o\left(\frac{H}{H_E}\right), \\ \cos \theta_3 &= -\sin \frac{\alpha}{2} + \frac{H}{H_E} \cos^2 \frac{\alpha}{2} + o\left(\frac{H}{H_E}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, частоты ЯМР в CsMnBr_3 в отсутствие динамического сдвига

$$\omega_{ni0} = \gamma_n H_{ni0}. \quad (6)$$

На рис. 3 изображен предсказываемый теорией (без учета расталкивания) спектр ЯМР в CsMnBr_3 (4). При сделанных ранее предположениях спектр ЯМР в полях $H < H_c$ ($\mathbf{H} \perp C_6$) состоит из трех ветвей. В поле $H > H_c$ спектр ЯМР должен состоять из одной ветви из-за очень малого различия между углами β и γ (возникновение штриховой кривой I вместо теоретической I' будет объяснено ниже).

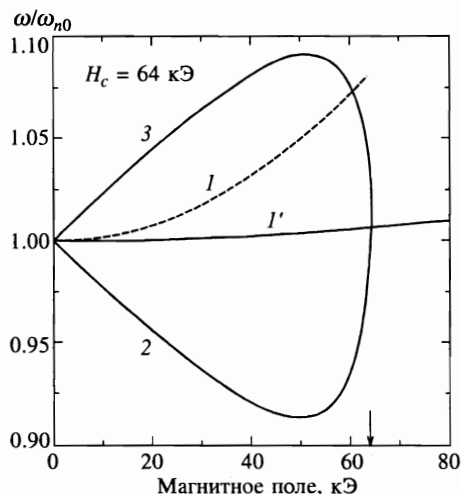


Рис. 3. Спектр ЯМР CsMnBr_3 без учета ДСЧ. I' , 2, 3 — ветви спектра ЯМР согласно угловым зависимостям Чубукова [5], I — эмпирическая зависимость для несмещенной частоты средней ветви (см. ниже)

3. ОБРАЗЦЫ

Образцы были получены методом Бриджмена. Приготовление кристаллов CsMnBr_3 подробно описано в [4]. Кристаллы CsMnBr_3 , выращенные этим способом, прозрачны и легко колются по плоскостям, перпендикулярным бинарным осям. Пересечение плоскостей скола однозначно определяет ось C_6 . Кристаллические образцы CsMnBr_3 очень гигроскопичны и на открытом воздухе довольно быстро гидратируются, превращаясь в белый порошок, по-видимому, $\text{CsMnBr}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому монокристаллический образец, выколотый из массивного кристалла, покрывался резиновым клеем. Созданная таким образом защитная оболочка позволяла работать с одним монокристаллом CsMnBr_3 длительное время.

4. УСТАНОВКА ЯМР И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Ввиду сильной зависимости сигнала ЯМР от величины поля H для изучения ядерного резонанса в CsMnBr_3 был построен широкополосный спектрометр непрерывного действия дециметрового диапазона длин волн типа [14] с высокочастотным резонатором. Добротность резонансного тракта в исследуемом диапазоне частот составляла 300–400.

Резонатором служила модификация перестраиваемого резонатора I типа «разрезное кольцо» [15] (см. рис. 4); он изготавливался из меди. Чтобы перекрыть диапазон от 500 до 200 МГц использовались три резонатора с различной геометрией щели δ (величина зазора в щели ~ 0.09 мм), в которую для понижения частоты помещались пластинки

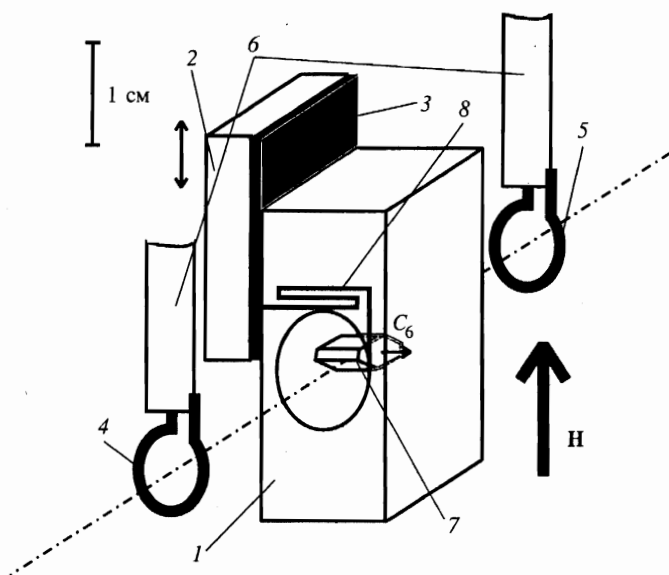


Рис. 4. Резонансный контур: 1 — резонатор, 2 — пластина, 3 — тонкая лавсановая пленка, 4, 5 — витки связи, 6 — подводящие коаксиальные линии, 7 — образец, 8 — узкая щель

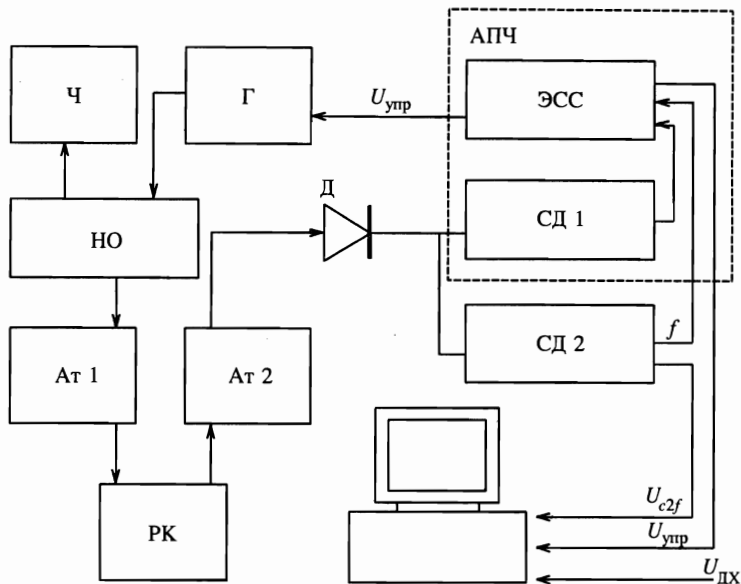


Рис. 5. Блок-схема спектрометра: РК — резонансный контур, Г — генератор СВЧ, Д — детектор, СД1 — синхронный детектор (UNIPAN 232В), СД2 — синхронный детектор (lock-in P.A.R 5110), Ч — частотомер ЧЗ-63/1, Ат1, Ат2 — аттенюаторы, НО — направленный ответвитель, ЭСС — электронная схема слежения. $U_{упр}$ — управляющее напряжение, $U_{дх}$ — сигнал с датчика Холла, $U_{с2f}$ — сигнал второй гармоники

слюды. Перемещая пластину 2, можно изменять емкость, образованную пластиной 2 и резонатором 1 (изолятор 3 — лавсановая пленка толщиной 5–10 мкм). Так осуществлялась перестройка резонансной частоты контура. СВЧ-мощность подводится коаксиальной линией 6. Связь с резонатором осуществляется с помощью одновитковых катушек, одна из которых передающая 4, другая приемная 5. Диаметр витков катушек связи составляет 5 мм. Направление внешнего магнитного поля H , создаваемого сверхпроводящим соленоидом, указано на рис. 4. Ось C_6 монокристалла $CsMnBr_3$ 7 ориентировалась перпендикулярно вектору H . Точность выставления оси C_6 относительно оси соленоида составляла $\sim \pm 3^\circ$, что несильно увеличивало погрешность в определении резонансного поля. Образец крепился на специальной подложке, изготовленной из фторопласта. Вся конструкция находилась в гелиевой ванне.

Блок-схема спектрометра изображена на рис. 5. Частота генератора СВЧ Г (прибор для исследования АЧХ Х1-43) модулировалась низкой частотой ($f = 45$ кГц) опорного генератора синхронного детектора (lock-in P.A.R 5110) СД 2. Это происходило посредством подмешивания сигнала низкой частоты к напряжению, задающему частоту СВЧ-генератора $U_{упр}$. Для удержания частоты генератора на вершине резонансного пика использовалась система автоматической подстройки частоты (АПЧ), настроенная на нуль первой гармоники сигнала модуляции. Система АПЧ включает в себя синхронный детектор СД 1 и электронную схему слежения (ЭСС) за резонатором с пропорциональным и интегральным каналами обратной связи.

Выходная мощность генератора СВЧ не превышала 3 мВт. Регистрация поглощения в резонансном тракте проводилась на второй гармонике модуляции $U_{с2f}$ при помо-

щи СД 2. Глубина частотной модуляции (0.3–3 МГц) выбиралась так, чтобы она сильно не уширяла линию резонансного поглощения. Обычно она составляла ~ 1.5 МГц.

Для сглаживания амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) тракта на входе и выходе низкотемпературной части спектрометра были установлены аттенуаторы Ат1 (10 дБ) и Ат2 (10 или 3 дБ). Частота генератора Г контролировалась частотомером Ч (ЧЗ-63/1), который был связан с передающим трактом, направленным ответвителем НО (величина ослабления мощности обратной волны не менее 25 дБ).

Таким образом, имелась возможность производить измерения спектра ЯМР в двух режимах: 1. Сканированием величины магнитного поля при фиксированной частоте генератора; 2. сканированием частоты при фиксированном магнитном поле. К сожалению, из-за нелинейности и не очень хорошей повторяемости АЧХ тракта не удалось использовать этот режим работы спектрометра в полном объеме. К тому же чувствительности спектрометра в режиме сканирования поля оказалось вполне достаточно. При первом режиме работы погрешность в измерении частоты, обусловленная стабильностью собственной частоты резонансного контура (рис. 4), была не больше 0.1 МГц. Температура контролировалась по сопротивлению германиевого резистора и по давлению равновесного насыщенного пара гелия ^4He . Ее стабильность была не хуже чем ± 0.05 К.

Величина напряженности магнитного поля измерялась датчиком Холла ($U_{\text{дх}}$ на рис. 5), который вместе с образцом CsMnBr_3 находился в эквивалентных позициях внутри сверхпроводящего соленоида. Погрешность определения величины напряженности магнитного поля не превышала 1%.

Для возбуждения резонанса и получения максимального усиления ЯМР образец ориентировался так, что поле соленоида \mathbf{H} и радиочастотное поле \mathbf{h} располагались взаимно перпендикулярно в гексагональной плоскости.

Масса исследуемых монокристаллов CsMnBr_3 колебалась в пределах 50–100 мг.

5. СПЕКТР СВЯЗАННЫХ КОЛЕБАНИЙ В CsMnBr_3

До недавнего времени при рассмотрении низкочастотных резонансных свойств электронной системы в низкоразмерных неколлинеарных антиферромагнетиках CsMnBr_3 , RbMnBr_3 и CsMnI_3 никто не учитывал влияния на спектр АФМР динамического взаимодействия электронной и ядерной систем ионов Mn^{2+} . Только после экспериментального обнаружения расталкивания спектров в CsMnBr_3 (сильно искаженный спектр ЯМР [7] и щели в голдстоуновской ветви спектра АФМР [11]) в [11] был рассчитан спектр совместных ядерно-электронных колебаний в предположении, что обменная треугольная структура не искажается полем. Это условие выполняется в полях до ~ 40 кЭ. В этих полях формулы [11] неплохо описывали наши экспериментальные результаты.

Для исчерпывающего описания полученных нами результатов во всей области полей вплоть до $H_c = 64$ кЭ был проведен расчет спектра ЯМР с использованием рассчитанной Чубуковым [5] низкочастотной (голдстоуновской) моды АФМР $\omega_{e1}(H)$, которая при $H \rightarrow 0$

$$\omega_{e1}(H) \rightarrow \gamma_e \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{H^3}{H_c^2}. \quad (7)$$

Для легкоплоскостного двухподрешеточного антиферромагнетика известно, что его низкочастотное колебание происходит практически без выхода спиновых магнитных моментов из легкой плоскости: отношение амплитуды колебаний намагниченностей подрешеток перпендикулярно плоскости к амплитуде в плоскости равно H/H_E . В случае CsMnBr_3 должно выполняться аналогичное соотношение. Ограничиваясь только этим колебанием, лагранжиан электронных спинов \mathcal{L}_{e0} можно записать в виде [16]:

$$\mathcal{L}_{e0} = \frac{1}{2} \frac{\chi_{\parallel}}{\gamma_e^2} (\dot{\phi}^2 - \omega_{e1}^2(H)\phi^2), \quad (8)$$

ϕ — небольшое отклонение каждого спина в базисной плоскости от направления равновесия, χ_{\parallel} — восприимчивость вдоль оси C_6 . В аналитическом виде $\omega_{e1}(H)$ задать не удастся. Она является решением уравнения 6-ой степени, которое можно решить численно. Приведенный вид лагранжиана, строго говоря, справедлив, пока не произошла серьезная деформация треугольной магнитной структуры. Мы вернемся к обсуждению этого вопроса ниже.

Типичные продольные — T_1 и поперечные — T_2 времена релаксации для ядер ионов Mn^{2+} равны $T_1 \sim 1-10$ мс, а $T_2 \sim 10$ мкс. Как видно, эти величины на несколько порядков больше периода собственных колебаний ядерной намагниченности $^{55}\text{Mn}^{2+}$, которое составляет ~ 2 нс. По этой причине намагниченности ядерных подрешеток можно рассматривать как сохраняющиеся магнитные моменты и соответствующую их прецессии в поле \mathbf{H}_{eff} функцию Лагранжа представить в виде, предложенном для ферромагнетиков в теории макроскопической динамики магнетиков [17]. В этом случае функция Лагранжа для ядер одной подрешетки примет вид

$$\mathcal{L}_n = \frac{1}{\gamma_n} (\langle \mathbf{m} \rangle, \dot{\mathbf{\Omega}} + \gamma_n \mathbf{H}_{eff}), \quad (9)$$

где $\langle \mathbf{m} \rangle$ — парамагнитный момент ядер подрешетки, $\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{hf}$ согласно (4) (здесь не учтено дипольное поле, которое, как показал расчет, не превышает 2 кЭ (см. ниже)), а $\dot{\mathbf{\Omega}}$ — угловая скорость в пространстве спиновых вращений.

Складывая (8) и сумму выражений (9) для всех 6 подрешеток, мы получили функцию Лагранжа системы спинов электронов и ядер рассматриваемого антиферромагнетика с учетом сверхтонкого взаимодействия:

$$\mathcal{L}_{en} = \mathcal{L}_{e0} + \sum_{i=1}^6 \mathcal{L}_{ni}. \quad (10)$$

Характеристическое уравнение линеаризованной системы (по малым углам отклонений спинов от равновесия) уравнений Лагранжа определяет спектр совместных колебаний. Для магнитной структуры CsMnBr_3 это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \omega_{e1}^2 - \omega^2 &= \frac{1}{3} \frac{\omega_{T0}^2}{\omega_{n0}^2} \sum_{i=1}^3 \frac{(\omega^2 + \omega_{ni}^2 - \omega_{ni0}^2)\omega_{ni}^2}{(\omega_{ni0}^2 - \omega^2)}, \\ \omega_{ni0}^2 &= \gamma_n^2 (H_{hf})_i^2 \left(1 + \frac{H^2}{(H_{hf})_i^2} - 2 \frac{H}{(H_{hf})_i} \cos \theta_i \right), \\ \omega_{ni}^2 &= \gamma_n^2 (H_{hf})_i^2 \left(1 - \frac{H}{(H_{hf})_i} \cos \theta_i \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где индекс i ориентации спина иона Mn^{2+} по отношению к приложенному полю пробегает значения от 1 до 3, $(H_{hf})_i$ — значение сверхтонкого поля для ядер i -ой позиции, которое в одном из узлов, как показал эксперимент, зависит от величины приложенного магнитного поля, $\omega_{n0} = \omega_{ni0}(H)|_{H=0}$ для любого $i = 1, 2, 3$ — несмещенная частота ЯМР, а $\omega_{T0} = \gamma_e H_{hf} \sqrt{\chi_n / \chi_{\parallel}}$ — щель в спектре АФМР (формула точно такая же, как и в [11]).

Как уже указывалось, приведенный лагранжиан электронов можно строго применять только ниже 40–45 кЭ. Однако, как будет видно из полученных нами экспериментальных результатов, в полях выше 50 кЭ динамическое взаимодействие электронной и ядерной систем практически полностью исчезает и в решения уравнения (11) никакого вклада не дает. Соответственно на эти решения в больших полях не оказывает никакого влияния вид лагранжиана электронов. Таким образом, выражения для частот ЯМР, вычисленные из уравнений (11), являются строгими в полях ниже 40 кЭ и в полях выше 50 кЭ, а в промежутке их надо рассматривать как эмпирические приближения.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Линии ЯМР в монокристалле CsMnBr_3 мы наблюдали в очень широком диапазоне частот, ~ 200 –450 МГц, и магнитных полей от 20 до 80 кЭ. Основные экспериментальные данные получены при температурах 1.3, 1.75 К. (Были проведены наблюдения нижней ветви также при $T = 2.5, 3.0, 3.5$ и 4.2.) Спектр при $T = 1.3$ К представлен точками на рис. 6 и 7.

а) Форма спектра ЯМР при $T = 1.3$ и 1.7 К

В области существования треугольной структуры спектр ЯМР расщепляется на три ветви, что качественно согласуется с изложенными выше представлениями о предполагаемом виде спектра (см. рис. 3). В полях ниже 45 кЭ экспериментальные точки указывают на то, что все три ветви сильно искажены динамическим взаимодействием с низкочастотной модой АФМР. В полях выше 50 кЭ, где динамическим сдвигом можно пренебречь, верхняя и нижняя ветви спектра очень наглядно описывают схлопывание треугольной структуры, которое заканчивается, в согласии с другими авторами, в поле $H_c = 64$ кЭ.

Поведение средней ветви явно не согласуется с выражением для ω_{n10} (6), представленным кривой I' на рис. 3. Для описания поведения этой ветви нужно предположить, что H_{hf} у ионов подрешеток, перпендикулярных приложенному полю, зависит от величины этого поля. Наилучшее согласие с экспериментом получается, если эту зависимость представить в следующем виде:

$$H_{hf}^1 = H_{hf}(1 + cH^2), \quad (12)$$

где $c = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ кЭ}^{-2}$. На рис. 3 и 7 эта эмпирическая зависимость представлена кривой I . Она согласуется с экспериментом только до $H = H_c$. Мы вернемся к обсуждению возможных причин этой аномалии ниже.

Ниже 45 кЭ спектр ЯМР деформируется под действием сильного динамического взаимодействия. Полученные нами экспериментальные данные для всех трех ветвей спектра очень хорошо описываются теоретическими кривыми, рассчитанными по формулам (11) и представленным на рис. 6 и 7 сплошными кривыми. Формула (11) содержит два параметра — ω_{n0} и

$$\omega_{T0} = \gamma_e \frac{\omega_{n0}}{\gamma_n} \sqrt{\frac{\chi_n}{\chi_{\parallel}}} \quad (13)$$

В этой формуле χ_n легко вычислить, пользуясь законом Кюри для ядерных моментов. Используя значение $\chi_{\parallel} = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ ед. СГС/моль из работы [4], мы видим, что в формуле для ω_{T0} остается одно неизвестное — ω_{n0} . Этот единственный параметр определялся по наилучшей подгонке теоретических кривых для всех трех ветвей спектра (11) к экспериментальным результатам. В результате мы получили следующее значение параметра ω_{n0} при $T = 1.3$ К: $\omega_{n0} = 416 \pm 4$ МГц. Этой частоте соответствует $H_{hf} = 392 \pm 4$ кЭ. Используя значение сверхтонкой константы $A = -(1.53 \pm 0.04) \cdot 10^{-18}$ эрг, полученное в работе [20] из величины сверхтонкого расщепления линии ЭПР иона Mn^{2+} , введенного в $CsMgBr_3$, мы определили среднее значение спина Mn^{2+} $\langle S \rangle = |\hbar\omega_{n0}/A| = 1.80 \pm 0.05$. Основной вклад в погрешность вносит неопределенность в значении A . По данным измерения намагниченности [4] при $T = 1.8$ К средний спин $\langle S \rangle = 1.7 \pm 0.1$, что хорошо согласуется с нашими данными. Из работы по рассеянию нейтронов [1] при $T = 4.2$ К $\langle S \rangle = 1.5 \pm 0.15$, что также неплохо согласуется с нашим значением, если учесть разницу в температурах.

Используя формулу (13) и полученное нами значение ω_{n0} , мы имеем следующее соотношение для температурной зависимости: $\omega_{T0} = (7.9 \pm 0.4)/\sqrt{T}$ ГГц (температура T в К). Заметим, что вычисленное таким образом значение ω_{T0} неплохо согласуется с

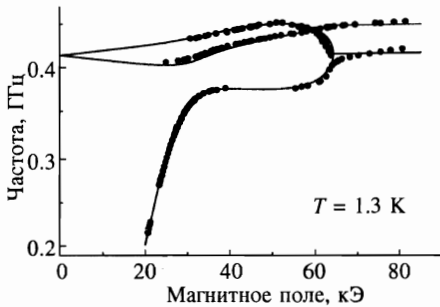


Рис. 6. Спектр ЯМР $CsMnBr_3$: точки — экспериментальный спектр ЯМР при $T = 1.3$ К, линии — результат расчета по уравнению (11)

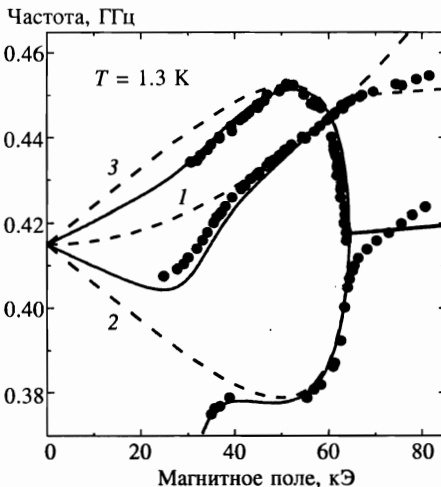


Рис. 7. Спектр ЯМР $CsMnBr_3$ (высокие частоты): точки — экспериментальный спектр ЯМР при $T = 1.3$ К, непрерывные линии — результат расчета по уравнению (11), штриховые линии — несмещенный спектр ЯМР (6) и (12)

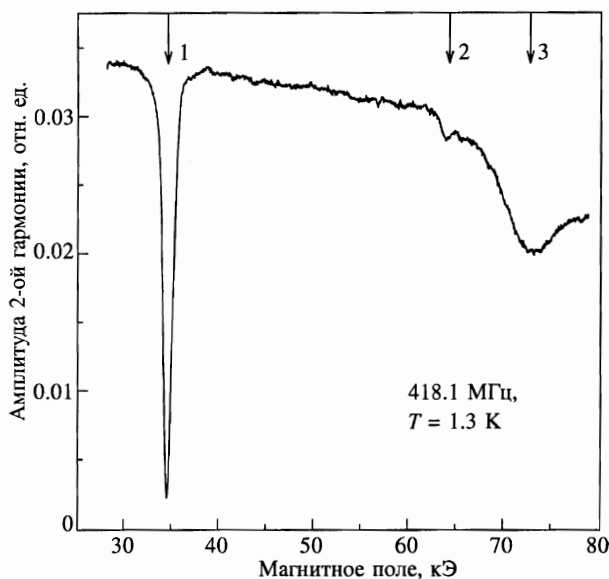


Рис. 8. Пример записи спектра ЯМР на частоте 418.1 МГц при $T = 1.3$ К; цифрами обозначены центры линий поглощения: 1 — средняя ветвь; 2 — верхняя ветвь; 3 — сигнал от схлопнувшихся подрешеток

экспериментальной щелью АФМР при $T = 1.2$ и при $T = 2.0$ К [11].

Наибольшее искажение за счет динамической связи колебаний претерпевает нижняя ветвь 2. Частота этой ветви в диапазоне магнитных полей 20–35 кЭ изменяется очень сильно (порядка 10 МГц/кЭ). Влияние расталкивания проявляется на двух верхних ветвях значительно меньше, но все же вполне заметно. Этот результат качественно согласуется с результатами, полученными в работах [18, 19], в которых исследовались коллинеарные антиферромагнетики с двумя парами ионов Mn^{2+} , расположенных в кристаллографически неэквивалентных позициях.

Экспериментальные точки при $T = 1.7$ К для всех ветвей спектра практически совпадают с данными при $T = 1.3$ К. Только нижняя ветвь в полях ниже 30 кЭ слегка (до 0.4 кЭ) сдвигается в сторону меньших полей, что является следствием температурной зависимости ω_{T0} .

б) Ширина и интенсивность линий ЯМР

Для всех ветвей ЯМР интенсивность линий поглощения сильно зависит от магнитного поля.

С уменьшением магнитного поля сигнал средней ветви резко ослабевает и в поле ~ 25 кЭ пропадает вовсе, то же происходит с верхней ветвью, но в полях ниже ~ 35 кЭ. Такое резкое падение интенсивности ЯМР наблюдалось раньше для верхней ветви ЯМР в CsMnF_3 [18] и CsMnCl_3 [19]. Это объясняется тем, что в разных магнитных подрешетках ядерные намагниченности прецессируют в противофазе. Вполне возможно, то же происходит и в CsMnBr_3 .

На рис. 8 приведен пример записи спектра на частоте 418.1 МГц. Левая линия соответствует средней ветви спектра вблизи максимума ее интенсивности. Средняя линия — сигнал поглощения верхней ветви вблизи фазового перехода. Правая линия — сигнал

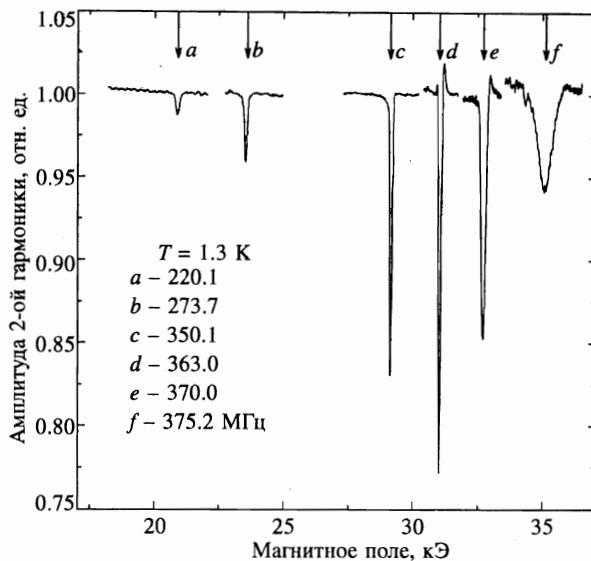


Рис. 9. Экспериментальные записи низкочастотной ветви ЯМР при $T = 1.3 \text{ K}$ на нескольких частотах

от двух пар схлопнувшихся подрешеток. Отметим резкое возрастание интенсивности поглощения для этой ветви в поле $\sim H_c$.

Нижний предел наблюдения низкочастотной ветви составил 197 МГц (низкочастотный предел спектрометра), что соответствует примерно 20 кЭ резонансного поля ($T = 1.7 \text{ K}$). На рис. 9 приведена подборка экспериментальных записей низкочастотной ветви на разных частотах. Все измерения проводились при фиксированной амплитуде модуляции $\approx 0.4 \text{ МГц}$ и добротности резонансного контура ~ 400 . Рисунок 9 наглядно демонстрирует резкое возрастание поглощения (более чем в 10 раз) этой ветви с частотой. Проведенный нами анализ экспериментальных данных с учетом $d\omega/dH$ показал сильную зависимость ширины линии резонанса от частоты: на частоте $\approx 210 \text{ МГц}$ ширина линии поглощения составляет $\sim 4 \text{ МГц}$, а на частоте $\approx 360 \text{ МГц}$ она понижается до $\approx 0.5 \text{ МГц}$.

Следует отметить, что никаких особенностей в интенсивности линий в месте пересечения верхней и средней ветви не наблюдалось.

7. АНОМАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЯМР В CsMnBr_3

а) Различие сверхтонких полей у различных подрешеток

Мы уже отмечали, что в подрешетках, ориентированных перпендикулярно приложенному полю, поведение сверхтонкого поля отличается от такового в других подрешетках уже в относительно слабых полях. Еще большее удивление вызывает аналогичное явление в сильных полях. Согласно существующей теории [5] в полях выше H_c CsMnBr_3 переходит в квазиколлинеарное состояние, в котором все 6 подрешеток устанавливаются перпендикулярно приложенному магнитному полю, будучи очень слабо скошены (косинус угла скоса $\sim H/H_E$) в его направлении. Поэтому можно было бы ожидать,

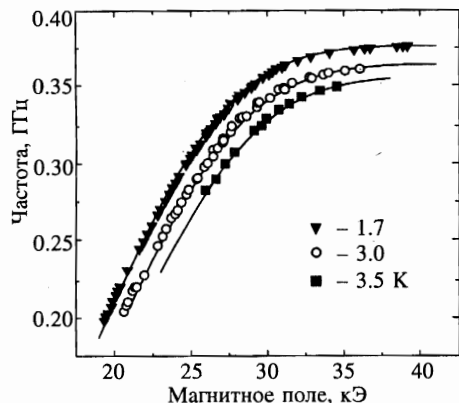


Рис. 10. Температурная зависимость нижней ветви ЯМР. Непрерывные линии — результат расчета по уравнению (11) с учетом эмпирической функции $F(T)$

что частота резонанса ядер во всех подрешетках будет одинакова. Наши результаты показывают, что это не так. Мы наблюдали две ветви ЯМР спектра в полях выше H_c . Нижняя ветвь лежит в той области частот, где ее следовало ожидать (вблизи ω_{n10}) и как бы продолжает несуществующую ветвь I' , хотя и проявляет тенденцию к излишнему росту выше H_c . Верхняя ветвь расположена на 30 МГц выше I' . Она продолжает кривую I , но со значительно меньшим наклоном. Наличие двух ветвей означает, что выше H_c произведение $A\langle S \rangle$ для ионов в подрешетках 1, 4 на 10% больше чем в подрешетках 2, 6 и 3, 5. Можно рассмотреть две возможных причины изменения величины $A\langle S \rangle$:

1. Величина $\langle S \rangle$ может расти с полем за счет уменьшения редукции спина, как это показано в [21]. Однако трудно объяснить, почему влияние поля на редукцию спина различается для разных групп подрешеток, хотя все они лежат в одной плоскости и перпендикулярны приложенному полю.

2. Изменение константы A может быть связано с изменением симметрии позиций магнитных ионов подрешеток 1, 4. В полях выше H_c в каждом гексагональном слое спины одной из этих подрешеток принадлежат $1/3$ магнитных ионов и направлены навстречу спинам $2/3$ магнитных ионов, принадлежащих двум другим парам подрешеток. В результате спины первой трети ионов направлены навстречу спинам всех своих соседей. У остальных двух третей ионов направление спинов соседей чередуется (образуя в сумме нуль). Кроме того, каждый из слоев имеет неравную нулю намагниченность. Таким образом, гексагональная симметрия каждого слоя (и кристалла в целом) нарушается, что должно сопровождаться магнитострикцией. Однако пока трудно оценить величину этого эффекта и его влияние на значение константы A . Указанные симметричные соображения могли бы, в принципе, объяснить и аномальное поведение частоты средней ветви в полях меньших H_c .

Мы оценили также возможное влияние изменения дипольного поля на ядрах. Как показал численный расчет, дипольное поле на ядрах почти не меняется в процессе схлопывания подрешеток. Его полная величина составляет примерно 1.7 кЭ, в то время как для объяснения рассматриваемой аномалии нужно поле порядка 30 кЭ.

б) Температурная зависимость

Мы также обнаружили крайне необычное изменение положения нижней ветви спектра ЯМР с увеличением температуры. Если при повышении температуры от 1.3 до 1.7 К нижняя ветвь сдвигалась, хотя и слабо, но в «нужную» сторону, в соответствии с

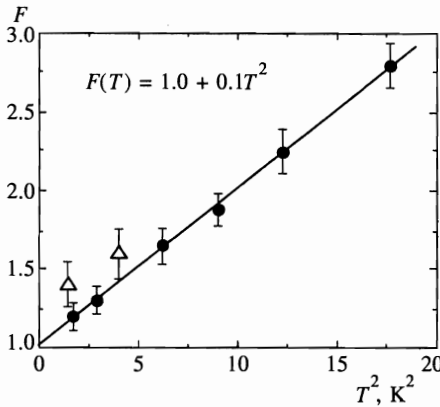


Рис. 11

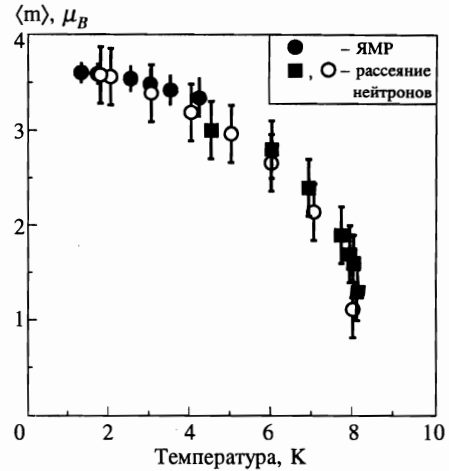


Рис. 12

Рис. 11. Эмпирической функция $F(T)$. Черные точки — обработка экспериментальных данных ЯМР, светлые треугольники — результат подгонки данных АФМР из [11]

Рис. 12. Температурная зависимость среднего магнитного момента Mn^{2+} в $CsMnBr_3$. Темные точки — ЯМР; квадраты — из работы [1]; светлые точки — из работы [22]

общим предсказанием, что с повышением температуры величина расталкивания должна уменьшаться и соответственно нижняя ветвь будет смещаться в сторону меньших полей. Такой эффект наблюдался во всех исследованных ранее коллинеарных антиферромагнетиках. Мы провели изучение поведения нижней ветви спектра при температурах 1.3; 1.7; 2.5; 3.0; 3.5 и 4.2 К. В качестве примера на рис. 10 приведены экспериментальные данные для трех температур. Видно, что наряду с понижением частоты ЯМР на 25 МГц, связанным с уменьшением спонтанного магнитного момента Mn^{2+} на 6%, с ростом температуры от 1.7 до 3.5 К нижняя ветвь сдвигается в большие поля примерно на 3 кЭ. Кроме того, интенсивность сигнала ЯМР заметно уменьшалась, а линия резонанса уширялась.

Полученные результаты указывают на то, что в уравнении (11), из которого вычислялся вид ветвей спектра ЯМР, кроме свободного параметра ω_{n0} (слабо зависящего от температуры) и величины ω_{T0} (зависимость от температуры которого строго определена и сдвигает нижнюю ветвь ЯМР в противоположную сторону) остается только одна величина — частота АФМР ω_{e1} , которая должна зависеть от температуры. Мы предположили для нее следующую зависимость от температуры:

$$\omega_{e1}(H, T) = \frac{\omega_{e1}(H)}{F(T)}, \quad (14)$$

$F(T)$ — эмпирическая функция. После этого, подыскивая методом итераций наилучшее согласие с экспериментальными кривыми, полученными для шести указанных выше температур, мы получили для этих температур значения ω_{n0} и $F(T)$. На рис. 11 приведены значения функции $F(T)$ при различных температурах от 4.2 до 1.3 К. В ре-

зультате получена следующая зависимость для этой функции:

$$F(T) = 1.0 + 0.1T^2.$$

Естественно, что эта зависимость для $\omega_{e1}(H, T)$ справедлива только для области полей, где расталкивание сильное. Температура, при которой линия ЯМР находится в минимальном поле, $T_{min} \approx 1.8$ К. Это хорошо подтверждает эксперимент.

На рис. 12 приведены значения ω_{n0} , демонстрирующие полученную нами зависимость от температуры намагниченностей антиферромагнитных подрешеток. Для сравнения приведены данные двух нейтронографических исследований [1] и [22].

В работе [1] приведены абсолютные значения, а в работе [22] только относительные. В последнем случае мы отнормировали их на наши данные при 1.7 К. В пределах погрешностей все результаты согласуются друг с другом.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги нашей работы, можно отметить следующие основные результаты:

1. Впервые изучен спектр ЯМР в антиферромагнетике с треугольной магнитной структурой. Показано, что он расщепляется на три ветви и наглядно демонстрирует процесс деформации магнитных треугольников при переходе в квазиколлинеарную структуру в поле $H_c = 64$ кЭ.

2. Полученные экспериментальные результаты позволили определить частоту ЯМР при нулевом значении поля $\omega_{n0} = 416$ МГц и с помощью этого значения получить среднее значение спина магнитного иона Mn^{2+} $\langle S \rangle = 1.80 \pm 0.05$. Это означает, что в квазиодномерном CsMnVr_3 за счет квантовых флуктуаций редукция спина составляет 28%.

3. В полях ниже 45 кЭ все три ветви спектра под воздействием динамического взаимодействия электронной и ядерной спиновых систем претерпевают сильные сдвиги частот (расталкивание). Особенно сильно сдвигается нижняя ветвь (почти на 200 МГц).

4. Получено уравнение, которое описывает полевую зависимость всех четырех мод спектра (трех квазиядерных и одной квазиэлектронной) в очень хорошем согласии с экспериментом.

5. Вопреки ожиданиям, в полях выше H_c , где в первом приближении CsMnVr_3 должен вести себя как коллинеарный двухподрешеточный антиферромагнетик с одной частотой ЯМР, мы обнаружили две ветви ЯМР, частоты которых отличаются на 30 МГц. Это может объясняться нарушением полем гексагональной симметрии.

6. Возможно, что с аномалией, описанной в предыдущем пункте, связан неожиданно сильный рост частоты резонанса с магнитным полем у ядер той пары подрешеток, которая расположена перпендикулярна полю.

7. Температурная зависимость положения низкочастотной ветви спектра оказалась также более сложной, чем в трехмерных магнетиках. Нам ее удалось объяснить, только предположив существование довольно сильной температурной зависимости частоты низкочастотной (кубической по полю) ветви АФМР.

В заключение авторы сердечно благодарят А. Ф. Андреева за помощь в теоретической части работы, а также М. И. Куркина, Л. А. Прозорову, А. И. Смирнову, С. С. Солина, И. А. Фомина за многочисленные и очень плодотворные обсуждения результатов работы.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 95-02-04569-а) и программой U. S. Civilian Research & Development Foundation for Independen States of the Former Soviet Union (CRDF, грант № RP1-207). А. М. Тихонов благодарит также Forschungszentrum Julish GmbH.

Литература

1. M. Eibenschutz, R. C. Sherwood, F. S. L. Hsu, and D. E. Cox, AIP Conf. Proc. (1972), V. 17, p. 864.
2. B. D. Gaulin, T. E. Mason, M. F. Collins, and J. Z. Lavesse, Phys. Rev. Lett. **62**, 1380 (1989).
3. B. Ya. Kotyuzhanskii and D. V. Nikiforov, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 385 (1991).
4. S. I. Abarzhi, A. N. Bazhan, L. A. Prozorova, and I. A. Zaliznyak, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 3307 (1992).
5. A. V. Chubukov, J. Phys. C.: Sol. St. Phys. **21**, 441 (1988).
6. И. А. Зализняк, Л. А. Прозорова, С. В. Петров, ЖЭТФ **97**, 359 (1990).
7. А. С. Боровик-Романов, С. В. Петров, А. М. Тихонов, Б. С. Думеш, Письма в ЖЭТФ **64**, 208 (1996).
8. Е. А. Туров, М. П. Петров, *ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
9. A. J. Heeger, A. M. Portis, Dale T. Teaney, and G. Witt, Phys. Rev. Lett. **7**, 307 (1961).
10. P. Pincus, P. G. de Gennes, F. Hartmann-Bourtron, and J. M. Winter, J. Appl. Phys. **34**, 1036 (1963). P. G. Gennes, P. Pincus, F. Hartmann-Bourtron, and J. M. Winter, Phys. Rev. **129**, 1105 (1963).
11. И. А. Зализняк, Н. Н. Зорин, Письма в ЖЭТФ **64**, 433 (1996).
12. J. Goodyear and D. J. Kennedy, Acta Crystallogr. B **28**, 1640 (1974).
13. B. D. Gaulin, M. F. Collins, and W. J. L. Buyers, J. Appl. Phys. **61**, 3409 (1987).
14. Б. С. Думеш, ПТЭ **1**, 135 (1986).
15. W. N. Hardy and L. D. Whitehead, Rev. Scient. Instrum. **52**, 213 (1981).
16. М. Е. Zhitomirsky, О. А. Petrenko, and L. A. Prozorova, Phys. Rev. B **52**, 3511 (1994).
17. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980).
18. L. V. Welsh, Phys. Rev. **156**, 370 (1967).
19. Г. М. Гуревич, Б. С. Думеш, С. В. Топалов, А. В. Андриенко, А. Ю. Якубовский, ЖЭТФ **84**, 832 (1983).
20. G. L. McPherson, R. C. Koch, and G. D. Stucky, J. Chem. Phys. **60**, 1424 (1974).
21. М. Е. Zhitomirsky and I. A. Zaliznyak, Phys. Rev B **53**, 3428 (1996).
22. Xun Xu, Kunihide Okada, Muneaki Fujii, Nobuo Wada, Makio Kurisu, and Shinji Kawano, J. Phys.: Condens. Matter **8**, L371 (1996).