

НАБЛЮДЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ РЕДУКЦИИ СПИНОВ В КВАЗИОДНОМЕРНОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ CsMnI_3

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 25 марта 1998 г.

Исследован ЯМР на ^{55}Mn в квазиодномерном неколлинеарном антиферромагнетике CsMnI_3 при $T = 1.3\text{ К}$ и магнитных полях до $\sim 40\text{ кЭ}$. Обнаружено шесть ветвей ЯМР, соответствующих шести спинам марганца в элементарной магнитной ячейке. Спектры ЯМР удовлетворительно соответствуют известной магнитной структуре CsMnI_3 с учетом динамического сдвига частоты из-за взаимодействия с низколежащими модами АФМР. Из измеренных величин сверхтонких полей определены средние спины магнитно неэквивалентных ионов Mn^{2+} ($\langle S_A \rangle = 1.86$, $\langle S_B \rangle = 1.74$). Полученные результаты качественно соответствуют расчетам редукции спинов в квазиодномерных антиферромагнетиках [5].

PACS: 75.55.Ee, 76.60.-k

Особенности кристаллических решеток некоторых двойных солей AVX_3 (А – щелочной металл, В – металл $3d$ -группы, X – галоген) обеспечивают низкую размерность обменных структур, образованных ионами V^{2+} . В квазиодномерных антиферромагнетиках (квази-1D АФ) AVX_3 с треугольной магнитной структурой наблюдается большая величина редукции средних спиновых моментов магнитных ионов. Так для соединений с магнитными ионами Mn^{2+} (состояние $^6S_{5/2}$) средний спин на ион $\langle S \rangle \approx 1.8$, что дает возможность изучать более тонкие эффекты, в частности, изменение редукции в сильных магнитных полях вследствие подавления квантовых флуктуаций. Этому вопросу в последние годы посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ [1–3]. Было обнаружено, что в легкоплоскостных "треугольных" квази-1D АФ в сильных магнитных полях магнитно неэквивалентные АФ цепочки имеют разные средние спины на ион [4]. Согласно расчетам [5], в легкоосных треугольных АФ (в том числе CsMnI_3) средние спины Mn^{2+} в магнитно неэквивалентных АФ цепочках уже в нулевом магнитном поле могут иметь разные величины. Проверке этого утверждения посвящена данная работа.

CsMnI_3 – гексагональный кристалл с пространственной группой симметрии D_{6h}^4 . Все позиции ионов Mn^{2+} кристаллографически эквивалентны. Магнитные свойства CsMnI_3 в первом приближении описываются модельным гейзенберговским гамильтонианом системы эквивалентных спинов с учетом одноионной анизотропии и зеемановской энергии магнитных моментов во внешнем поле \mathbf{H} :

$$\mathcal{H} = 2J \sum_i S_i S_{i+\Delta_x} + 2J' \sum_i S_i S_{i+\Delta_\perp} + D \sum_i (S_i^z)^2 - g\mu_B \mathbf{H} \sum_i S_i, \quad (1)$$

где g – g -фактор, μ_B – магнетон Бора, для иона Mn^{2+} $S = 5/2$; $J > 0$, $J' > 0$ – интегралы антиферромагнитного обменного взаимодействия, $D < 0$ – константа анизотропии. Первое слагаемое описывает обменное взаимодействие вдоль оси C_6 ,

второе – обменное взаимодействие в плоскости, перпендикулярной C_6 . Расстояние между ионами Mn^{2+} вдоль оси приблизительно в два раза меньше, чем в плоскости, соответственно обменные константы $J = 198$ ГГц [6], $J' = 1$ ГГц [7,6].

Ниже $T_{N2} = 8.2$ К магнитная структура состоит из антиферромагнитных цепочек вдоль оси C_6 . В малых магнитных полях спины одной трети цепочек направлены вдоль оси (спины A), а остальные образуют с ней угол $\Theta = 51^\circ \pm 1^\circ$ (спины B) [8,6]. При этом все спины Mn^{2+} компланарны одной спиновой плоскости, если пренебречь их малым подкашиванием во внешнем поле. Анизотропия в гексагональной плоскости 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 вплоть до перехода в ферромагнитное состояние. При $H \parallel C_6$ в поле H_{sf} ($H_{sf} = 54$ кЭ при $T = 2$ К) наблюдается спин-флоп переход, выше которого спины соседних цепочек, по-видимому, образуют правильную треугольную структуру, ориентированную в гексагональной плоскости. При произвольной ориентации внешнего поля разворот спиновой плоскости происходит плавно, так что [7]:

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

где ψ – угол между нормалью к спиновой плоскости n и осью C_6 ; φ – угол между H и C_6 (см. рис. 1).

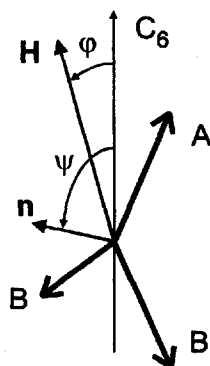


Рис.1. Схематическое изображение магнитной структуры $CsMnI_3$. Каждая АФ цепочка представлена одним спином

В соответствии с магнитной структурой спектр ЯМР ^{55}Mn должен состоять из четырех ветвей, которые в линейном по H/H_n приближении имеют вид

$$\frac{\omega_{n1,n2}}{\gamma_n} = H_{nA} \pm H \sin(\psi - \varphi) \quad (3)$$

$$\frac{\omega_{n3,n4}}{\gamma_n} = H_{nB} \pm H \sin(\psi - \varphi) \cos \Theta,$$

где $\gamma_n/2\pi = 1.06$ МГц/кЭ – гиромагнитное отношение для ^{55}Mn , $H_{nA,nB} = -A_0 \langle S_{A,B} \rangle / \hbar \gamma_n$ – сверхтонкие поля, A_0 – константа сверхтонкого взаимодействия. Мы учли, что согласно расчетам [5] $\langle S_A \rangle \neq \langle S_B \rangle$. При $\varphi = \pi/2$ линейные по полю члены обращаются в нуль и остаются дважды ($\omega_A \approx \gamma_n H_{nA}$) и четырежды ($\omega_B \approx \gamma_n H_{nB}$) вырожденные ветви.

Реальный спектр ЯМР существенно усложняется из-за динамического сдвига частоты (ДСЧ) вследствие взаимодействия с низколежащими модами АФМР¹⁾. В CsMnI₃ это явление обнаружено по появлению температурно-зависящей щели в спектре ω_{e2} моды АФМР [10] и по сильной полевой зависимости связанной с ней моды ЯМР [4] при $\mathbf{H} \perp C_6$. В этих работах показано, что спектр связанных электронно-ядерных колебаний хорошо описывается решениями уравнения [9]

$$(\omega_{e2}^2 - \omega^2)(\omega_B^2 - \omega^2) - \omega^2 \omega_T^2 = 0, \quad (4)$$

и определены частоты связи $\omega_T \sim T^{-1/2}$ и $\omega_B(0)/2\pi \approx 390$ МГц при $T = 1.3$ К. К сожалению, в этой геометрии не удалось найти моду ЯМР, соответствующую спинам цепочек А. Поэтому мы провели эксперимент при $\mathbf{H} \parallel C_6$, когда модовый состав спектра ЯМР должен быть существенно богаче.

Все эксперименты проводились на непрерывном широкополосном ЯМР спектрометре с проходным резонатором и частотной модуляцией, подробно описанным в [11]. Спектры снимались прохождением резонанса по магнитному полю при $T = 1.3$ К. Образцы были монокристаллические, выращенные по методу Бриджмена. Ориентация образцов проводилась по естественным сколам по бинарным плоскостям. Для предотвращения гидратации образцы покрывались защитной пленкой резинового клея и хранились в гелиевой атмосфере. Напряженность магнитного поля сверхпроводящего соленоида измерялась датчиком Холла, калибровка которого проводилась по сигналу ЯМР на протонах ¹H, содержащихся в клее.

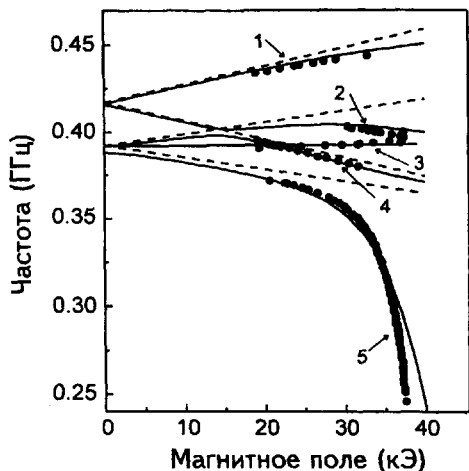


Рис.2. Спектр ЯМР ⁵⁵Mn в CsMnI₃ при $T = 1.3$ К и $\varphi < 0.5^\circ$: точки – эксперимент, штриховые линии – несмещенный спектр (3), сплошные линии – расчет по формулам (7) и (8)

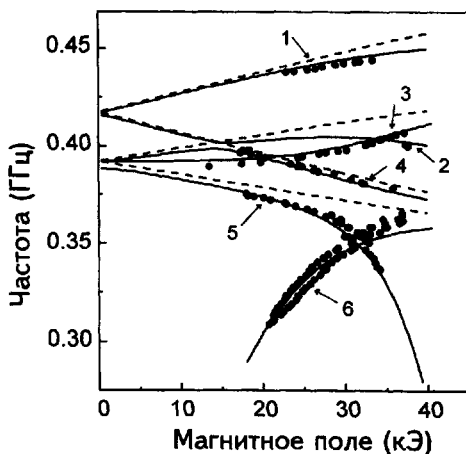


Рис.3. Спектр ЯМР ⁵⁵Mn в CsMnI₃ при $T = 1.3$ К и $\varphi \approx 7^\circ$: точки – эксперимент, штриховые линии – несмещенный спектр (3), сплошные линии – расчет по формулам (7) и (8)

Сигнал ЯМР ⁵⁵Mn наблюдался в широком диапазоне частот 250 – 450 МГц в магнитных полях 15 – 40 кЭ. Он состоял из нескольких линий с шириной $\sim 1 - 5$ МГц, соответствующих 6 возможным модам ЯМР. Спектры сигнала при $\varphi < 0, 5^\circ$ и $\varphi \approx 7^\circ$

¹⁾ Подробнее об этом явлении смотрите в [9].

приведены на рис. 2, 3. Видно, что наблюдается 5 ветвей, которые мы пронумеровали в порядке убывания частоты. В малых полях ветви 3 и 5 сходятся к ω_B , а ветви 1 и 4 – к $\omega'/2\pi \approx 417$ МГц. При этом их спектр близок к $\omega_{1,4} = \omega' \pm \gamma_n H$ (штриховые линии на рисунках), что позволяет отнести эти ветви к колебаниям спинов А.

Для количественного описания спектров необходимо учесть динамический сдвиг частоты, обусловленный взаимодействием с низкочастотными модами АФМР ω_{e2} и ω_{e3} . Их спектр в интересующей нас области полей в первом приближении по $\varphi \ll 1$ описывается формулами [7]

$$\omega_{e2} = \frac{\gamma_e \sqrt{\eta} H_{sf} H \varphi}{\sqrt{H_{sf}^2 - H^2}}, \quad \omega_{e3} = \frac{\omega_{e3}(0) H_{sf} \sqrt{\eta}}{\sqrt{\eta H_{sf}^2 + H^2}} \left(1 - \frac{H^2}{H_{sf}^2}\right)^2 \left[1 + O\left(\frac{H^2}{H_{sf}^2} \varphi^2\right)\right], \quad (5)$$

где γ_e – электронное гиромангнитное отношение, $\eta = 0.89$ – феноменологический параметр, а $\omega_{e3}(0)/2\pi = 35$ ГГц – щель в спектре этой моды при $H = 0$. Легко видеть, что только у ω_{e2} сильная зависимость от угла φ . Это позволяет выделить связанные с ω_{e2} ядерные моды.

Из сравнения рис. 2 и рис. 3 видно, что ветви спектра 1, 4, 5 практически не меняются, мода 3 заметно поднимается при больших полях, мода 2 практически исчезает, но появляется падающая с уменьшением поля низкочастотная ветвь 6. Исчезновение моды 2 мы считаем чисто аппаратным эффектом, так как слабый сигнал от нее сложно наблюдать на фоне сильного сигнала от расположенной рядом моды 3. Сигнал ЯМР моды 6 состоит из двух перекрывающихся линий. Мы считаем, что это связано с двойниковостью кристалла со слабой разориентацией осей C_6 и также свидетельствует о сильной угловой зависимости спектра этой моды. Таким образом, с электронной модой ω_{e2} связаны ветви ЯМР 3 и 6 ядерных спинов в позициях В, что соответствует поляризации этой моды [12]. Отсюда можно заключить, что моды ω_{e2} и ω_{e3} взаимодействуют с ЯМР независимо²⁾.

Для описания ДСЧ ЯМР мы использовали уравнения вида

$$(\omega_e^2 - \omega^2) = \omega^2 \omega_T^2 \sum_i \frac{\rho_i}{\omega_{ni}^2 - \omega^2}, \quad (6)$$

где суммирование проводится по "несмещенным" ветвям ЯМР ω_{ni} , взаимодействующих с ω_e , а ρ_i – доля ядерных спинов в i -ой несмещенной ветви ЯМР от полного числа ядер, вовлеченных во взаимодействие. Хотя это уравнение предложено для описания ДСЧ в "треугольных" АФ с анизотропией "легкая плоскость" [11, 13], оно может иметь существенно более общий характер. Во-первых, оно является естественным обобщением уравнения (4). Во-вторых, оно хорошо описывает ДСЧ ЯМР не только в треугольном CsMnBr₃ [11], но и во всех известных нам случаях многоподрешеточных АФ (четырёхподрешеточные 3D АФ CsMnF₃ и CsMnCl₃).

Исходя из изложенного выше, спектры ЯМР для ветвей 1, 2, 4, 5 мы получаем из уравнения

$$(\omega_{e3}^2 - \omega^2) = \frac{\omega^2 \omega_T^2}{6} \left(\frac{1}{\omega_{n1}^2 - \omega^2} + \frac{1}{\omega_{n2}^2 - \omega^2} + \frac{2}{\omega_{n3}^2 - \omega^2} + \frac{2}{\omega_{n4}^2 - \omega^2} \right), \quad (7)$$

²⁾ Как следует из [7], между собой эти моды не взаимодействуют.

а для ветвей 3 и 6 из уравнения

$$(\omega_{e2}^2 - \omega^2) = \frac{\omega^2 \omega_T^2}{2} \left(\frac{1}{\omega_{n3}^2 - \omega^2} + \frac{1}{\omega_{n4}^2 - \omega^2} \right). \quad (8)$$

где ω_{e2} и ω_{e3} — "несмещенные" частоты АФМР из [7], частота связи $\omega_T/2\pi \approx 6$ ГГц при $T = 1.3$ К (она же температурно-зависящая щель в спектре АФМР) получена в [10], ω_{ni} — "несмещенные" частоты ЯМР из формулы (4). Данные расчета приведены на рис. 2, 3 и видно, что они хорошо описывают все моды спектра ЯМР³⁾, как при $\varphi < 0.5^\circ$, так и при $\varphi = 7^\circ$. При этом мы ввели единственную новую константу $\omega_A/2\pi = 417$ МГц. Таким образом, мы полностью описали спектр ЯМР в CsMnI₃ с учетом ДСЧ ЯМР.

Из полученных нами величин сверхтонких полей и известной из данных ЭПР на Mn²⁺ в CsMgI₃ сверхтонкой константы $A_0 = (-1.49 \pm 0.04) \cdot 10^{-18}$ эрг [14], можно определить $\langle S_A \rangle = 1.86$ и $\langle S_B \rangle = 1.74$, что близко к полученной из рассеяния нейтронов [8, 6, 15] $\langle S \rangle \approx 1.8$. Расчет [5] дает $\langle S_A \rangle = 1.8$ и $\langle S_B \rangle = 2.0$. Различие с нашими результатами связано, как представляется, с неадекватностью описания магнитных свойств CsMnI₃ моделью одноионной анизотропии с гамильтонианом вида (1). Дело в том, что согласно [5] разность $\langle S_A \rangle - \langle S_B \rangle$, сильно зависит от отношения $|D|/J'$, меняя знак при $|D|/J' \approx 1$. Данные, на которых базировался этот расчет, $|D|/J' = 1.2$ [15], а из АФМР [7] следует, что $|D|/J' = 0.81 \pm 0.06$. Таким образом, наш эксперимент продемонстрировал, предсказанное в [5], различие редукции спинов в магнитно неэквивалентных цепочках Mn²⁺ в CsMnI₃, а для количественного сопоставления необходимо совершенствование описания анизотропии в этом классе веществ.

В заключение авторы сердечно благодарят Н.М.Крейнес, М.И.Куркина, Л.А.Прозорову, А.И.Смирнова, И.А.Фомина и Д.И.Холина 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 признателен Forschungszentrum Julish GmbH.

1. T.Ohyama and H.Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3454 (1994).
2. M.E.Zhitomirsky and I.A.Zaliznyak, Phys. Rev. **B53**, 3428 (1995).
3. A.G.Abanov and O.A.Petrenko, Phys.Rev. **B50**, 6271 (1994); P.Santini, G.Fath, Z.Domanski, and P.Erdos, Phys.Rev. **B56**, 5373 (1997).
4. А.С.Боровик-Романов, В.С.Думеш, С.В.Петров, А.М.Тихонов, Письма в ЖЭТФ, **66**, 725 (1997).
5. Y.Watabe, T.Suzuki, and Y.Natsume, Phys.Rev. **B52**, 3400 (1995).
6. A.Harrison, M.F.Collins, J.Abu-Dayyeh, and C.V.Stager, Phys. Rev. **B43**, 679 (1991).
7. С.И.Абаржи, М.Е.Житомирский, О.А.Петренко и др., ЖЭТФ **104**, 3232 (1993).
8. H.W.Zandbergen, J. Sol. St. Chem. **35**, 367 (1980).
9. Е.А.Туров, М.П.Петров, ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках, М.: Наука, 1969.
10. Л.А.Прозорова, С.С.Сосин, Д.В.Ефремов, С.В.Петров, ЖЭТФ **112**, 11 (1997).
11. А.С.Боровик-Романов, В.С.Думеш, С.В.Петров, А.М.Тихонов, ЖЭТФ **113**, 352 (1998).
12. H.Tanaka, S.Teraoka, E.Kakehashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 3979 (1988).
13. И.А.Зализняк, Н.Н.Зорин, Письма в ЖЭТФ, **64**, 433 (1996).
14. G.L.McPherson, R.C.Koch, G.D.Stucky, J. Chem. Phys. **60**, 1424 (1974).
15. T.Inami, K.Kakurai, H.Tanaka, M.Enderle et al., J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1530 (1994).

³⁾ В нашем диапазоне полей при $\varphi < 0.5^\circ$ $\omega_0/2\pi \ll 200$ МГц.