

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДАВЛЕНИЯ КВАНТОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ МЕТОДОМ ЯМР НА Mn^{55}

А.С.Боровик-Романов, 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 5 ноября 1997 г.

Измерен ЯМР на ядрах Mn^{55} в квазиодномерных антиферромагнетиках $SrMnBr_3$, $RbMnBr_3$, $CsMnI_3$ в магнитных полях до 8 Тл, в диапазоне температур $1.3 \div 4.2$ К. Из полученных данных по сверхтонким полям определены средние моменты магнитных подрешеток и их полевые зависимости, которые оказались сравнительно сильными и различными для магнитно неэквивалентных ионов Mn^{2+} . В результате величины намагниченностей отдельных подрешеток во внешнем магнитном поле ~ 8 Тл различаются между собой более чем на 5%. Полученные результаты качественно соответствуют теории подавления квантовых флуктуаций магнитным полем.

PACS: 75.50.Ee, 76.60.-k

Исследования отклонения средних моментов магнитных подрешеток в антиферромагнетиках (АФ) $\langle S \rangle$ от номинальных значений S вследствие квантовых флуктуаций – одна из традиционных проблем физики антиферромагнетизма. И хотя общая теория этого явления построена достаточно давно [1], надежных экспериментов сравнительно мало. Дело в том, что в 3D антиферромагнетиках редукция $(\langle S \rangle - S)/S \approx 2 \div 5\%$ невелика и её трудно измерить¹⁾. Точность амплитудных измерений из-за необходимости учёта эффектов экстинции в нейтронной дифракции, как правило, недостаточна. Другой известный метод – измерение сверхтонких полей на ядрах магнитных ионов. Так в ионах $3d$ элементов справедливо соотношение

$$H_n = -\frac{A}{\gamma_n h} \langle S \rangle, \quad (1)$$

где A – сверхтонкая константа, γ_n – ядерное гиромангнитное отношение (для Mn^{2+} $\gamma_n = 10.6$ МГц/Тл), h – постоянная Планка. Однако эффект редукции маскируется неточностью знания сверхтонкой константы A , определяемой из ЭПР на тех же ионах в изоморфной не магнитной матрице.

Как показали расчеты [2], сверхтонкая константа A в веществах с малой концентрацией магнитных ионов меньше, чем в чистых магнетиках, из-за эффектов переноса неспаренного электронного спина с одного иона марганца на соседний. Учет

¹⁾ Редукция в АФ со спинами $1/2$ должна быть существенно больше, однако эксперименты с такими ионами (Cu^{2+}) трудно интерпретируемы из-за сложности точного учёта влияния большого орбитального момента $L = 2$. Поэтому в дальнейшем речь пойдет о веществах с ионами Mn^{2+} (состояние ${}^6S_{5/2}$).

эффектов ковалентности для иона Mn^{2+} с шестью ближайшими соседями дал увеличение сверхтонкого поля на $2 \div 4\%$, что ограничивает точность определения $\langle S \rangle$ в 3D магнетиках.

Ситуация существенно лучше при исследовании квазиодномерных магнетиков, где ожидаемая редукция спинов может достигать 30% и доступна измерениям различными методами. Кроме того, в квази-1D магнетиках ион Mn^{2+} имеет всего 2 ближайших соседа и поэтому вклад косвенного сверхтонкого взаимодействия в локальное поле на его ядре должен быть меньше указанной выше оценки.

$\langle S \rangle$	Дифракция нейтронов	ЯМР	Другие методы	Теория
CsMnBr ₃	1.65 [3]	1.8 [4]	1.7 [5]	1.82 [6]
RbMnBr ₃	1,8 [7]	1,8 настоящая		
CsMnI ₃	1.85 [8]	1,74 работа	1.8 [9]	1.8; 2 [10]

В таблице приведены данные о величине средних спинов иона Mn^{2+} в некоторых квази-1D АФ с "треугольной" магнитной структурой²⁾. Видно хорошее согласие результатов как между собой, так и с теоретическими предсказаниями. Более того, вследствие большой величины редукции спинов появилась возможность изучения подавления квантовых спиновых флуктуаций (соответственно, уменьшения редукции) внешним магнитным полем. Этому вопросу посвящено несколько вышедших в последнее время теоретических работ [6, 10, 12, 13]. Механизмом подавления квантовых флуктуаций удалось объяснить некоторые особенности полевых зависимостей намагниченности в этих веществах, а именно: слабую нелинейность роста намагниченности в магнитных полях, перпендикулярных плоскости треугольника, и анизотропию намагниченности выше переориентационного фазового перехода [6, 12]. Был рассчитан связанный с подавлением квантовых флуктуаций рост среднего спина магнитных ионов, оказавшийся вполне измеримым уже в полях $H < 0,1 H_E$ [6, 13].

В связи с вышеизложенным мы предприняли исследование ЯМР на ядрах Mn^{55} в этих веществах, что позволяет непосредственно измерять микроскопические магнитные моменты ионов Mn^{2+} и их полевые зависимости.

Все три вещества ($CsMnBr_3$, $CsMnI_3$, $RbMnBr_3$) имеют близкую кристаллическую структуру [14]. Ионы Mn^{2+} окружены октаэдрами атомов галогена, которые, соединяясь через общую грань, образуют цепочки вдоль оси C_6 . Эти цепочки гексагонально упакованы в базисной плоскости кристалла, а возникшие при этом пустоты заполнены атомами щелочного металла. В $CsMnBr_3$ и $CsMnI_3$ элементарная ячейка содержит две формульных единицы и имеет симметрию D_{6h}^4 . Все ионы Mn^{2+} кристаллографически эквивалентны³⁾. Расстояние между соседними вдоль цепочки ионами Mn^{2+} приблизительно в 2 раза меньше, чем с соседями в плоскости. Соответственно, величина J обменного интеграла между ними в несколько сот раз больше. Тем не менее, за счет межцепочечного обмена J' возникает магнитное упорядочение с $T_N \approx 10$ К. При этом спины Mn в цепочках упорядочены антиферромагнитно, а взаимная поляризация цепочек определяется J' и анизотропией. Во всех веществах реализуется "треугольное" упорядочение – в малых полях спины соседних в плоскости ионов лежат на сторонах равнобедренных треугольников (в $RbMnBr_3$ при $H > 3$ Тл).

ЯМР на ядрах Mn^{55} измерялся непрерывным ЯМР-спектрометром, аналогичным тому, который использовался в [15], в диапазоне частот 200 – 450 МГц и магнитных

²⁾ Подробнее о магнитных свойствах этих соединений см. [11].

³⁾ В $RbMnBr_3$ структура более сложная вследствие орторомбических искажений [11].

полей 0,5 – 8 Тл при температурах 1,3 – 4,2 К. Все измерения проводились на монокристаллических образцах, помещенных в гелиевую ванну и ориентированных так, что внешнее и высокочастотное магнитные поля были взаимно перпендикулярны и лежали в базисной плоскости. Запись линии поглощения, как правило, проводилась прохождением по магнитному полю. Предварительные результаты по ЯМР в CsMnBr₃ опубликованы в [4], более полная статья находится в печати [16].

В CsMnI₃ анизотропия типа "лёгкая ось", поэтому треугольники спинов Mn²⁺ лежат в плоскости, проходящей через ось C₆. При включении магнитного поля, перпендикулярного оси C₆, плоскости треугольников разворачиваются так, чтобы спины стали перпендикулярны H. Спектр ЯМР на ядрах Mn⁵⁵ приведен на рис.1. В первом приближении он должен описываться формулой

$$\frac{\omega_n}{\gamma_n} = |\mathbf{H}_n + \mathbf{H}| = H_n \left[1 + \frac{H^2}{H_n^2} \left(1 - \frac{2H_n}{H_E} \right) \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь H_E – обменное поле, H – внешнее магнитное поле. Мы учли, что спины Mn²⁺ подкашиваются к внешнему полю на малый угол ~ H/H_E (H_E ≈ 140 Тл). Эта зависимость при условии H_n = const приведена на рис.1 сплошной линией.

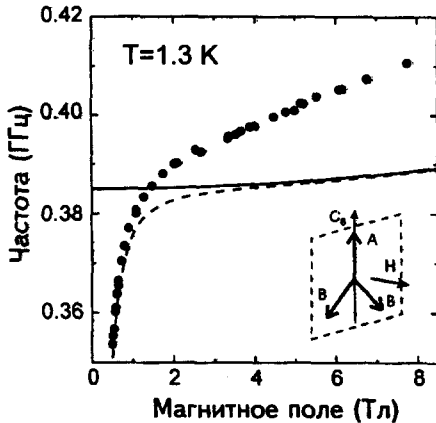


Рис.1. Спектр ЯМР Mn⁵⁵ в CsMnI₃ при T = 1.3 К и H ⊥ C₆. Сплошная линия – "несмещённый" спектр ЯМР при H_n = const, штриховая – учет ДСЧ ЯМР. На вставке – расположение спинов Mn²⁺ при H ⊥ C₆

В малых полях спектр деформируется за счёт взаимодействия с голдстоуновской ветвью АФМР (так называемый ДСЧ ЯМР). При этом спектр ЯМР при условии ω_n² ≪ ω_e² хорошо описывается формулой [17]

$$\frac{\omega_n^2}{\gamma_n^2} = H_n^2 \left(1 + \frac{\omega_T^2}{\omega_e^2} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Здесь ω_e – несмещенная частота АФМР, ω_T – частота связи. Величины ω_e и ω_T взяты из данных АФМР приведенных в [9]. Хотя формула (3) выведена для двух-подрешёточного АФ, расчет, проведенный в работе [9], показал, что для CsMnI₃ она справедлива с точностью до членов ≈ 10⁻⁵ H_n². Однако в сильных полях, там, где ДСЧ пренебрежимо мал, наблюдается значительный рост частоты ЯМР, который в соответствии с формулой (2) можно интерпретировать как рост сверхтонкого поля. Полученная зависимость H_n(H) приведена на рис.3 (см. ниже).

В CsMnBr₃ спины лежат в базисной плоскости и при приложении внешнего поля ориентируются так, что поле совпадает с биссектрисой треугольника, на сторонах

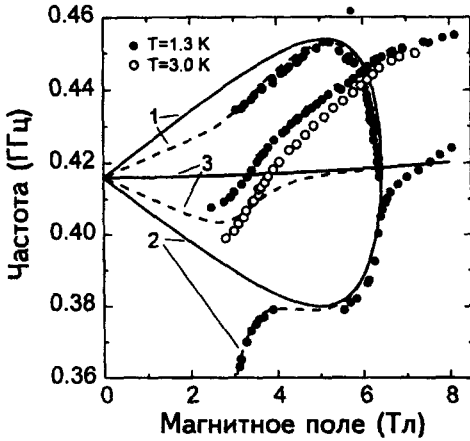


Рис.2. Спектр ЯМР Mn^{55} в $CsMnBr_3$ при $H \perp C_6$, $T = 1.3 K$ (\bullet), $T = 3.0 K$ (\circ) (показана только средняя ветвь). Сплошная линия – "несмещенный" спектр ЯМР при $H_n = const$, штриховая – учет ДСЧ ЯМР

которого лежат спины. С ростом поля углы при основании треугольника начинают уменьшаться по закону [18]

$$\cos(\alpha) = \frac{1}{2 - H^2/H_C^2}, \quad (4)$$

где $H_C = 6.4$ Тл – поле переориентационного фазового перехода. Выше перехода возникает коллинеарная структура из антиферромагнитно упорядоченных ферромагнитных плоскостей (с соотношением спинов 2:1). При этом все спины с точностью до углов скоса $\sim H/H_E$ ($H_E \approx 150$ Тл) перпендикулярны магнитному полю.

Спектр ЯМР в $CsMnBr_3$ приведен на рис.2. Он состоит из трех ветвей, соответствующих разным взаимным расположениям сверхтонкого и внешнего полей

$$\frac{\omega_{1,2}}{\gamma_n} = H_n \left[1 + \frac{H^2}{H_n^2} + 2 \frac{H}{H_n} \left(\pm \sin(\alpha) - \frac{H}{H_E} \cos^2(\alpha) \right) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$\frac{\omega_3}{\gamma_n} = H_n \left[1 + \frac{H^2}{H_n^2} \left(1 - \frac{2H_n}{H_E} \right) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

а при $H > H_C$ и постоянстве H_n остается одна ветвь, описываемая формулой (6) (непрерывная линия 3 на рис.2). Пунктирными линиями указан спектр ЯМР с учетом ДСЧ, рассчитанный в работе [16]. Видно, что вплоть до H_C ветви 1 и 2 удовлетворительно совпадают с расчетом, в то время как частота перпендикулярной магнитному полю ветви растет с полем аналогично $CsMnI_3$. Выше H_C рост частоты этой ветви замедляется, зато наблюдается заметный рост нижней ветви для спинов, которые в малых полях составляли боковые грани треугольника. Соответствующие зависимости $H_n(H)$ приведены на рис.3. На этом же рисунке приведены зависимости $H_n(H)$ на ядрах Mn^{55} для коллинеарной фазы $RbMnBr_3$ в полях $H > H_C \approx 4$ Тл. Это также легкоплоскостный АФ, в котором в малых полях реализуется сложная, несоразмерная с решеткой, спиновая структура, однако при $H \approx 3$ Тл он переходит в соразмерную фазу с треугольным спиновым упорядочением и в дальнейшем ведет себя как и $CsMnBr_3$ [11]. Видно, что аналогично $CsMnBr_3$ неэквивалентные в магнитном плане спины Mn^{2+} характеризуются разными H_n , которые довольно сильно зависят от внешнего поля.

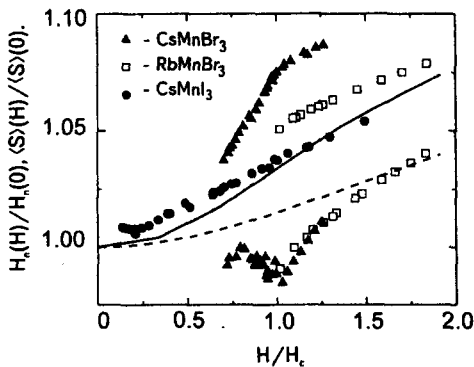


Рис.3. Полевые зависимости сверхтонкого поля на ядрах Mn^{55} при $H \perp C_6$, $T = 1.3 K$ в $CsMnBr_3$ (Δ), $RbMnBr_3$ (\square) и $CsMnI_3$ (\bullet). Штриховая линия – зависимость $\langle S \rangle(H/H_C)$ в $CsMnBr_3$ при $H \parallel C_6$ [6], сплошная линия – зависимость $\langle S \rangle(H/H_C)$ для $CsNiCl_3$ при $H \perp C_6$ из [13]

Таким образом, во всех трех веществах наблюдается сильный рост сверхтонкого поля на ядрах Mn^{55} при приложении внешнего магнитного поля. Для магнитно неэквивалентных ионов эта зависимость разная, что приводит к расщеплению ЯМР в коллинеарной магнитной фазе. Такой рост невозможно объяснить изменением сверхтонкой константы собственного иона за счет магнестрикции, так как орбитальный вклад в нее $A_L \sim (g - 2) \approx 0.004$ очень мал (g – ионный g -фактор), а вклад, обусловленный поляризацией остова, чрезвычайно слабо зависит от расстояния до лигандов [19]. Известная нестабильность кристаллической структуры этих соединений, связанная со сдвигом соседних октаэдрических цепочек относительно оси C_6 , также слабо влияет на сверхтонкую константу, так как не меняет ближайшее окружение магнитных ионов. Вклад косвенного сверхтонкого взаимодействия соседних магнитных ионов имеет природу, близкую к обменному взаимодействию. Поэтому изменение A за счет переориентации соседних в плоскости спинов Mn должно быть в J'/J раз меньше поправки, рассчитанной в [2]. Поэтому можно утверждать, что основной вклад в изменение сверхтонких полей определяется изменением средних спинов ионов $Mn^{2+} - \langle S \rangle$.

Определенный вклад в $\langle S \rangle$ дают также тепловые флуктуации спинов. Однако при $T \approx 1.3 K$ они не велики. Так, из наших данных по температурной зависимости H_n в $CsMnBr_3$ при $H = 0$ следует, что $\langle S \rangle(0) - \langle S \rangle(1.3K) \leq 0.01 \langle S \rangle(0)$ [16]. Кроме того, температурные флуктуации вымораживаются при выполнении условия $\hbar\omega_e(H) > kT$, то есть в сравнительно небольших магнитных полях. На рис.2 приведена полевая зависимость частоты средней ветви ЯМР Mn^{55} в $CsMnBr_3$ при $T \approx 3K$. Видно, что в малых полях она заметно круче, и при $H > 6.0 Tл$ температурная добавка становится весьма малой.

Количественное сравнение наших результатов с теорией подавления квантовых флуктуаций затруднено, так как отсутствуют расчёты для нашей экспериментальной ситуации. На рис.3 штриховой кривой проведена рассчитанная в [6] зависимость $\langle S \rangle(H/H_C)$ для $CsMnBr_3$, но при $H \parallel C_6$ (в этой геометрии все спины Mn^{2+} эквивалентны и расщепление отсутствует). Сплошной кривой показана зависимость $\langle S \rangle(H/H_C)$ ($H \perp C_6$) для $CsNiCl_3$ (аналог $CsMnI_3$) из работы [13]. Видно, что по порядку величины возрастание намагниченности подрешеток соответствует нашему эксперименту.

Авторы [10] обратили внимание, что в квазиодномерных АФ с легкоосной анизотропией магнитные ионы неэквивалентны даже в отсутствие внешнего поля, так как

только треть их ориентирована параллельно "легкой оси" C_6 (спины A), а остальные отклонены от оси на угол $\sim 50^\circ$ (спины B) (см. вставку к рис.1). Это обстоятельство приводит к разным величинам средних спинов, причём разница $\langle S_A \rangle - \langle S_B \rangle \approx 0.2$ для CsMnI_3 . Соответствующее расщепление ЯМР $\text{Mn}^{55} \approx 50$ МГц по порядку величины близко к наблюдаемому нами в CsMnBr_3 и RbMnBr_3 . К сожалению, линия ЯМР, соответствующая спином A в CsMnI_3 , весьма слаба и мы не смогли ее обнаружить⁴⁾.

Таким образом, нами измерены полевые зависимости средних спинов ионов Mn^{2+} в квазиодномерных АФ CsMnI_3 , CsMnBr_3 , RbMnBr_3 . Эти зависимости оказались не только достаточно сильными, чтобы обнаружить их методом ЯМР, но и различными для магнитно неэквивалентных ионов Mn^{2+} . Полученные результаты находятся в качественном соответствии с теорией [6,10,13].

В заключение авторы сердечно благодарят И.А.Зализняка, М.И.Куркина, Л.А.Прозорову, С.С.Сосина и И.А.Фомина за плодотворные обсуждения. Особенно мы хотели бы поблагодарить А.И.Смирнова, чьи полезные замечания были учтены в последнем варианте рукописи.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 95-02-04555-а 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 также благодарит Forschungszentrum Julish GmbH.

-
1. P.W.Anderson, Phys. Rev. Lett. **86**, 694 (1952).
 2. J.Owen and D.R.Taylor, Phys. Rev. Lett. **16**, 1164 (1966). Nai Li Huang, R.Orbach, and E.Simanek, Phys. Rev. Lett. **17**, 134 (1966).
 3. M.Eibshutz, R.C.Sherwood, F.S.L.Hsu, and D.E.Cox, AIP Conf. Proc. **17**, 864 (1972).
 4. А.С.Боровик-Романов, Б.С.Думеш, С.В.Петров, А.М.Тихонов, Письма в ЖЭТФ, **64**, 208 (1996).
 5. S.I.Abarzhi, A.N.Bazhan, L.A.Prozorova, and I.A.Zaliznyak, J. Phys: Condens. Matter. **4**, 3307 (1992).
 6. М.Житомирский, И.Зализняк, Phys. Rev. B **53**, 3428 (1996).
 7. C.J.Glinka, V.J.Minkiewicz, D.E.Cox, and C.P.Khattak, *Magnetism and Magnetic Materials*, 1972 (Denver), Eds. C.D.Graham and J.J.Rhyne, AIP Conf. Proc. No. 10 New York: AIP, 1973, p.659.
 8. H.W.Zandbergen, J. Sol. St. Chem. **35**, 367 (1980).
 9. Л.А.Прозорова, С.С.Сосин, Д.В.Ефремов, С.В.Петров, ЖЭТФ **112**, 11 (1997).
 10. Y.Watabe, T.Suzuki, and Y.Natsume, Phys. Rev. B **52**, 3400 (1995).
 11. M.Zhitomirsky, O.Petrenko, and L.Prozorova, Phys. Rev. B **52**, 3511 (1995).
 12. A.G.Abanov and O.A.Petrenko, Phys. Rev. B **50**, 6271 (1994). P.Santini, G.Fáth, Z.Domański, and P.Erds, Phys. Rev. B **56**, 5373 (1997).
 13. Т.Охуама and Hiroyuki Shiba, J. Phys. Soc. Jap. **63**, 3454 (1994).
 14. К.С.Александров, Н.Ф.Федосеев, И.П.Спевакова, *Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах*, Новосибирск: Наука, 1983.
 15. Б.С.Думеш, ПТЭ №1, 135 (1986).
 16. А.С.Боровик-Романов, Б.С.Думеш, С.В.Петров, А.М.Тихонов, ЖЭТФ **113**, N 1-2 (1998) (в печати).
 17. Е.А.Туров, М.П.Петров, *ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках*, М.: Наука, 1969, 2.3.
 18. A.V.Chubukov, J. Phys. C: Solid Stat Phys. **21**, L441 (1988).
 19. S.Ogava, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1475 (1960). S.Geschwind, in: *Hyperfine Interaction*, Ed. A.J.Freeman, Acad. Press, N9, 1967, p.103.

⁴⁾ Пока статья готовилась к печати, мы обнаружили эту ветвь ЯМР. Ее частота в отсутствие магнитного поля составляет 417 МГц.