

Исследование магнитной структуры квазидвумерного антиферромагнетика $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ на треугольной решетке методом ЯМР (^{87}Rb)

Л. Е. Свистов^{+△}, Л. А. Прозорова⁺, Н. Бюттген^{*1)}, А. Я. Шапиро[△], Л. Н. Демьянец[△]

⁺Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

^{*}EP V, Center for Electronic Correlations and Magnetism, University of Augsburg, D-86135 Augsburg, Germany

[△]Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 декабря 2004 г.

Экспериментально исследован ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{87}Rb в квазидвумерном гейзенберговском антиферромагнетике $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Получены значения дипольных полей на ядрах ^{87}Rb в широкой области температур и статических полей. Определены магнитные структуры в упорядоченной фазе, реализующиеся при разных значениях магнитного поля.

PACS: 75.50.Ee, 76.60.–k

1. Введение. Проблема установления антиферромагнитного порядка на плоской треугольной решетке интенсивно исследовалась теоретически [1–3]. Основным состоянием такой системы, в рамках модели Гейзенберга и XY-модели, является плоская треугольная спиновая структура, которая может быть описана тремя подрешетками, с магнитными моментами развернутыми друг относительно друга на угол 120° . Ориентация спиновой плоскости в обменном приближении произвольна. Магнитное поле в классическом случае не снимает вырождения такой системы, поэтому при выборе реализующейся структуры приобретают значение слабые взаимодействия и флуктуации. Например, учет квантовых и тепловых флуктуаций для таких систем может играть решающую роль [1–3]. В частности, коллинеарная фаза, которая без учета флуктуаций должна осуществляться только в поле $\frac{1}{3}B_{\text{sat}}$ (здесь B_{sat} – поле насыщения), при их учете реализуется в широком интервале полей, что приводит к характерному плато на зависимости $M(H)$ на уровне $1/3$ от намагниченности насыщения. В молибдатах железа $\text{AFe}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}\dots$) магнитные ионы Fe^{3+} ($S=5/2$) расположены в узлах плоских треугольных решеток, разделенных слоями немагнитных комплексов $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и ионов A^+ . Такая слоистая структура обеспечивает их магнитную квазидвумерность [4, 5]. В кристаллах $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, имеющих ось третьего порядка (группа симметрии D_{3d}^3), в

каждом из магнитных слоев реализуется правильная треугольная структура, они обладают свойствами квазидвумерного антиферромагнетика ($T_N=3.9\text{K}$) с отношением внутри- и межплоскостного обменных интегралов, равным 20 [5] и магнитной анизотропией типа “легкая плоскость”. Наличие межплоскостного обменного взаимодействия и магнитной анизотропии приводит к тому, что наблюдаемая магнитная фазовая В–Т-диаграмма $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [5] более сложная, чем полученная теоретически для двумерных антиферромагнетиков на треугольной решетке [1–3].

В настоящей работе исследовался ЯМР на ядрах ^{87}Rb с целью получения информации о магнитной структуре $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в упорядоченном состоянии.

Кристаллическую структуру $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ можно рассматривать как набор чередующихся слоев разных ионов, расположенных перпендикулярно оси третьего порядка (C^3): $-\text{Fe}^{3+} - (\text{MoO}_4)^{2-} - \text{Rb}^+ - (\text{MoO}_4)^{2-} - \text{Fe}^{3+}$. Внутри слоев ионы образуют правильные треугольные решетки, уложенные так, что ионы Rb^+ и ближайшие ионы железа соседних плоскостей находятся на прямых, параллельных оси C^3 [4]. Комплексы $(\text{MoO}_4)^{2-}$ на рис.1 не приведены.

Монокристаллические образцы $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ были выращены методом спонтанной кристаллизации по методике, описанной в [4]. Они кристаллизовались в виде пластинок толщиной 0.5 мм и линейными размерами в плоскости до 6 мм. Плоскости пластинок совпадали с плоскостями слоев.

¹⁾N. Büttgen.

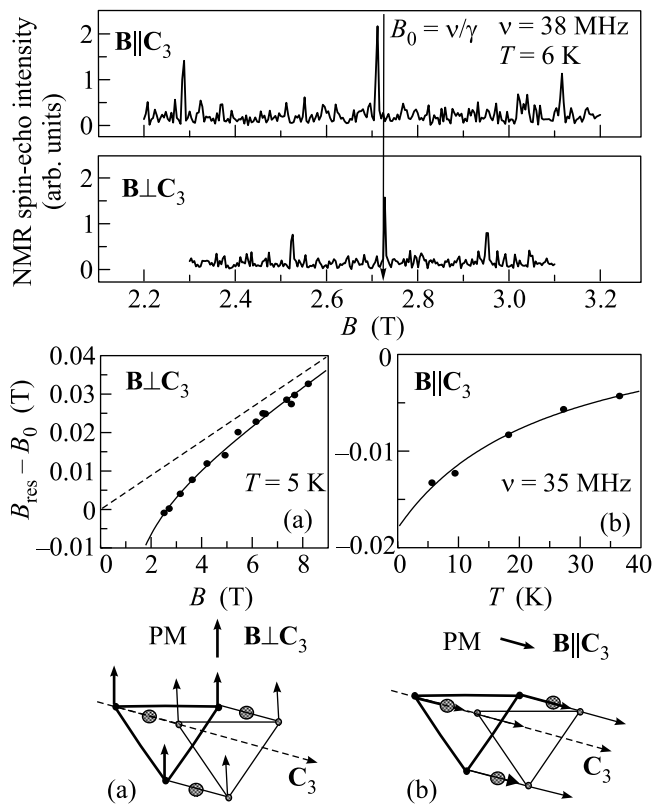


Рис. 1. На верхней панели приведены примеры спектров ЯМР, снятых в парамагнитной фазе. На средней панели приведены полевая (а) и температурная (б) зависимости отклонения B_{res} центральной линии от резонансного поля свободного ядра Rb^+ $B_0 = \nu/\gamma$. Сплошные линии – результат подгонки по формуле (2). На нижней панели приведены схемы магнитной структуры “а” и “б” при ориентациях статического поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$ и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$

Спектр ЯМР на ядрах ^{87}Rb ($I=3/2$, $\gamma = 13.9312 \text{ МГц/Тл}$) исследовался на монокристаллах $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ методом спинового эха с последовательностью импульсов $5 \text{ мкс}-\tau_D-10 \text{ мкс}$, где время между импульсами τ_D составляло 50 мкс . Измерения проводились на самодельном спектрометре с фазовым детектированием при постоянной частоте из диапазона $35-114 \text{ МГц}$ и свипировании магнитного поля в области $2.5-9 \text{ Тл}$. Температура менялась от 1.5 до 300 К , и в процессе измерения спектра ядерного магнитного резонанса (ЯМР) стабилизировалась с точностью не хуже 0.05 К с помощью стандартного продувочного криостата фирмы Oxford Instruments.

2. Результаты измерения ЯМР на образцах $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в парамагнитной фазе. На верхней панели рис.1 приведены примеры спектров ЯМР, снятые при температуре 6 К ($> T_N$) на частоте 38 МГц для двух ориентаций магнитного поля: $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$ и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$. Спектр ЯМР состоит из

трех линий, центральная из которых соответствует переходу ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$), а сателлиты – переходам ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($1/2 \leftrightarrow 3/2$). Несовпадение частот таких переходов обусловлено квадрупольным взаимодействием ядра ^{87}Rb с электрическим полем, создаваемым кристаллическим окружением. Величина расщепления при ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ приблизительно в два раза больше расщепления, наблюдаемого при $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$. Такое соотношение квадрупольных расщеплений характерно для ядра со спином $I = 3/2$ в аксиальном кристаллическом поле [6]. Условия ЯМР, соответствующего переходу с уровня с квантовым числом m ($-3/2, -1/2, 1/2$) на уровень с квантовым числом $m + 1$ можно записать в следующем виде:

$$\nu_m = \gamma * B + \gamma * B_{\text{eff}} + \Delta\nu_m^q. \quad (1)$$

Здесь B – внешнее магнитное поле, B_{eff} – эффективное магнитное поле, создаваемое окружающими магнитными ионами на ядре ^{87}Rb , $\Delta\nu_m^q$ – квадрупольный вклад. В настоящей работе проводились исследования ЯМР в области частот, при которых первое слагаемое в (1) существенно превосходило два последующих. Тот факт, что собственные электронные оболочки иона Rb^+ заполнены и ближайшие магнитные ионы Fe^{3+} пространственно отделены немагнитными комплексами $(\text{MoO}_4)^{2-}$, позволяет предположить, что B_{eff} определяется дипольными полями. Чтобы уменьшить возможную экспериментальную ошибку, связанную с неточностью ориентации образца в магнитном поле при смене ВЧ катушек возбуждения, основная информация получалась из измерения положения центрального пика, соответствующего переходу из состояния с $m = -1/2$ в состояние с $m = 1/2$. Для такого перехода величина $\Delta\nu_{-1/2}^q$ отлична от нуля только во втором порядке теории возмущений и, согласно [6], должна убывать с полем как $1/B$. На рис.1а приведена полевая зависимость отклонения резонансного поля ЯМР центральной линии от резонансного поля свободного ядра рубидия $B_0 = \nu/\gamma$, измеренная при $T = 5 \text{ К}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$. В парамагнитной фазе величину B_{eff} естественно ожидать пропорциональной магнитному моменту образца, который при этой температуре с хорошей точностью описывается законом Кюри–Вейса ($\Theta_{CW} = 25 \text{ К}$) [5]. Сплошной линией приведен результат подгонки экспериментальных точек зависимостью

$$\begin{aligned} B_{\text{res}} - \nu/\gamma &= B_{\text{eff}} + \Delta\nu_{-1/2}^q/\gamma = \\ &= \frac{a \cdot B}{T + \Theta_{CW}} + \frac{b}{B} \end{aligned} \quad (2)$$

со значениями подгоночных параметров $a = 0.13 \pm \pm 0.02$ К, $b = -0.03 \pm 0.005$ Тл². Величина параметра b может быть получена также из величины квадрупольного расщепления, наблюдаемого для переходов $(-3/2 \leftrightarrow -1/2)$ и $(1/2 \leftrightarrow 3/2)$. С точностью указанной экспериментальной ошибки полученные значения b совпадали. Пунктирная прямая, приведенная на том же рисунке, соответствует полевой зависимости первого слагаемого (2), получившейся в результате подгонки. Положительный знак a указывает на то, что наведенное поле на ядре ⁸⁷Rb противоположно направлению внешнего магнитного поля. Это означает, что наведенное поле B_{eff} в значительной мере определяется ближайшими ионами Fe³⁺ (см. схему магнитной структуры на рис.1а). Используя данные о кристаллической структуре и величину восприимчивости, можно рассчитать величину a , связанную с дипольным полем, создаваемым магнитными ионами Fe³⁺. Вычисления были выполнены в предположении, что дипольное поле создается точечными диполями, расположенными в позициях ионов Fe³⁺. Определялось дипольное поле на ионе рубидия, находящегося в центре модельного образца в форме диска с толщиной, в 8 раз меньшей его диаметра. Образец содержал $\approx 10^5$ элементарных ячеек, B_D определялось суммированием дипольных полей магнитных ионов. Пропорциональное изменение размера модельного образца в несколько раз не меняло вычисленную величину a с точностью 5%. Для проверки процедуры расчета были вычислены величины дипольных полей B_D для модельных образцов шарообразной формы. Вычисленные значения различались на величины, соответствующие различиям размагничивающих полей. В результате расчетов получается значение a , равное 0.12 К, что находится в хорошем соответствии со значением, полученным экспериментально.

На рис.1б приведена температурная зависимость отклонения резонансного поля ЯМР, соответствующего переходу с $m = -1/2$, от резонансного поля свободного ядра ⁸⁷Rb, измеренная на частоте $\nu = 35$ МГц при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$. При такой ориентации поля величина B_{res} при понижении температуры уменьшается, что связано с изменением знака дипольного поля на ядрах ⁸⁷Rb от ближайших ионов Fe³⁺ (см. схему магнитной структуры на рис.1б). Сплошной линией на рис.1б приведен результат подгонки по формуле (2) с параметрами $a = -0.24 \pm 0.02$ К, $b = -0.013 \pm 0.008$ Тл². Измеренная величина a совпадает с величиной, полученной численно: $a = -0.244$ К.

Таким образом, из анализа результатов измерения ЯМР в парамагнитной фазе можно утверждать, что B_{eff} на ядре ⁸⁷Rb в RbFe(MoO₄)₂ в основном опре-

деляется дипольным полем, создаваемым магнитными ионами Fe³⁺.

3. Результаты измерения ЯМР на образцах RbFe(MoO₄)₂ в магнитоупорядоченной фазе. На верхней панели рис.2 приведена фазовая диаграмм-

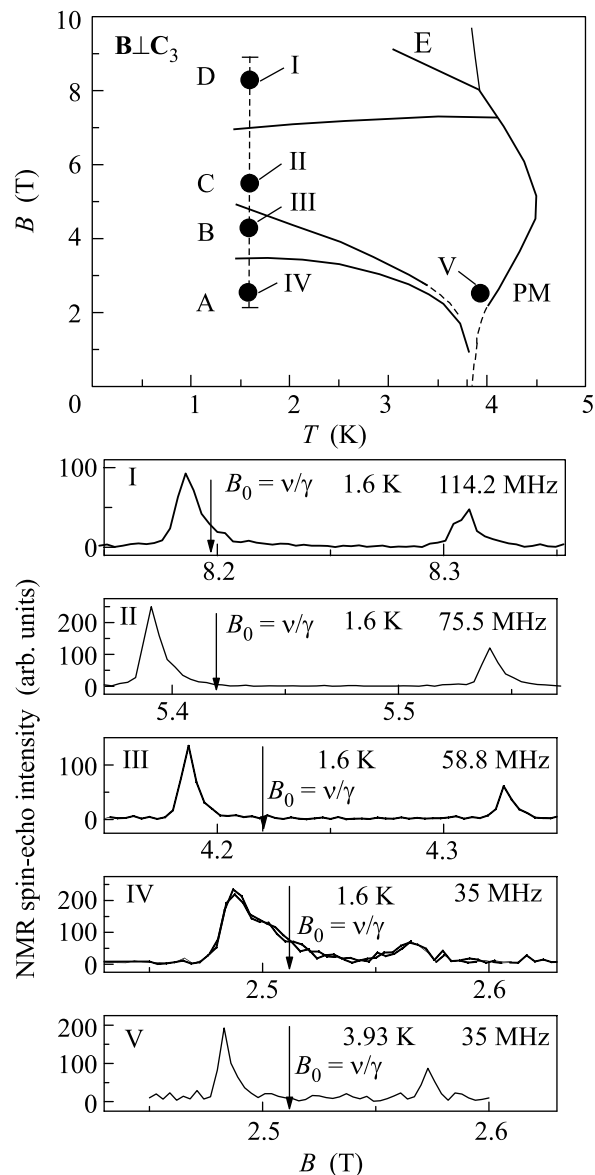


Рис.2. На верхней панели приведена фазовая диаграмма RbFe(MoO₄)₂, полученная экспериментально в работах [5, 7] при ориентации поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$. На нижней панели приведены примеры спектров ЯМР для центральной линии $(-1/2 \leftrightarrow 1/2)$ в магнитоупорядоченной фазе, снятые на разных частотах. Точки на фазовой диаграмме соответствуют значениям B , T , при которых были сняты эти спектры

ма RbFe(MoO₄)₂, полученная экспериментально в работах [5, 7] при ориентации поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$. Магнит-

ная фазовая диаграмма состоит, как минимум, из 6 фаз. Согласно результатам исследования магнитной структуры методом рассеяния нейтронов [7], в базисной плоскости реализуется магнитный порядок, соразмерный с периодом кристаллической решетки. Вдоль оси C_3 наблюдается несоразмерный магнитный порядок в малых полях (фаза A) и соразмерный с периодом, равным утроенному межплоскостному расстоянию, в больших полях (фазы B, C, D).

На верхней панели рис.3 приведены спектры ЯМР, снятые при разных температурах на частоте 102.5 МГц при ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$.

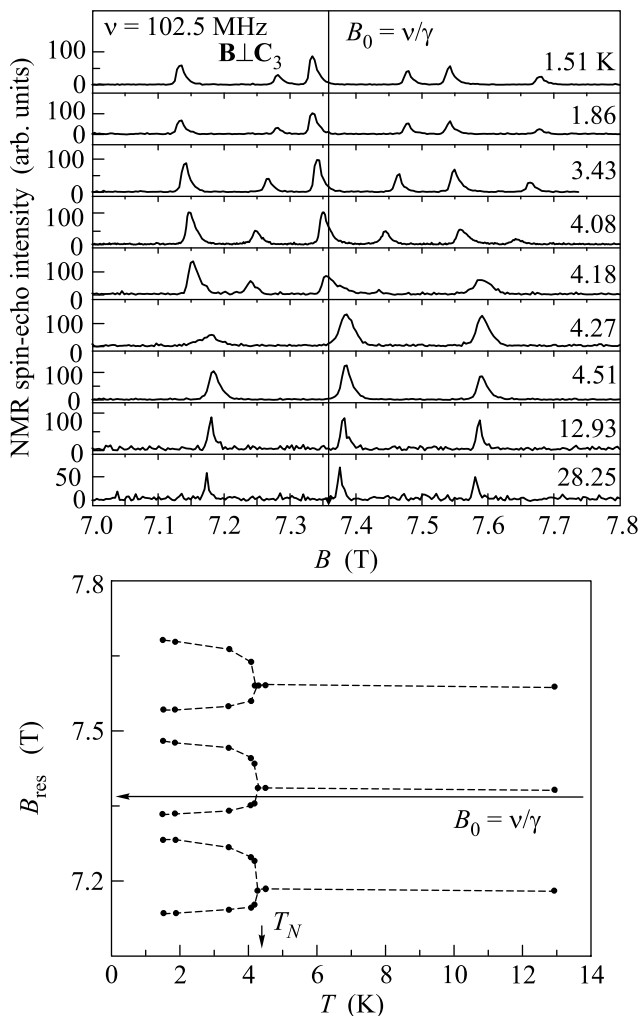


Рис.3. На верхней панели приведены спектры ЯМР, снятые при разных температурах на частоте 102.5 МГц при ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$. На нижней панели приведены зависимости величин полей ЯМР от температуры

При понижении температуры в парамагнитной фазе каждая из трех линий ЯМР сдвигается в область больших полей и по мере приближения к T_N уширяет-

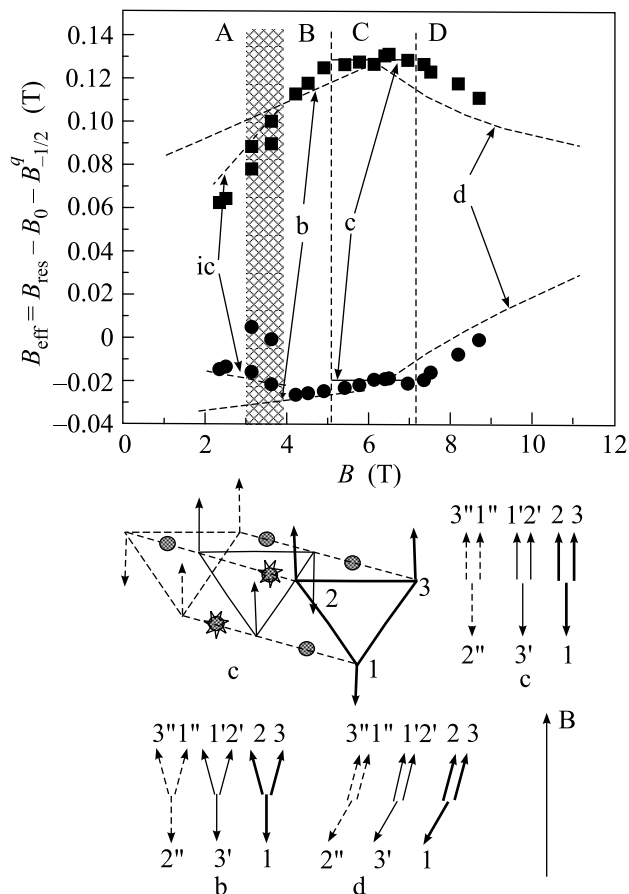


Рис.4. На верхней панели приведены зависимости эффективных полей на ядрах ^{87}Rb от величины статического поля при $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$ и $T = 1.6$ К. Кругами обозначены эффективные поля на ядрах ^{87}Rb , сигнал от которых более интенсивный, а квадратиками – менее интенсивный. На нижней панели приведены схемы магнитных структур для соразмерных фаз b, c, d

ся. Ниже температуры Нееля каждая из трех линий ЯМР расщепляется на две линии разной интенсивности. Более интенсивная линия сдвигается в область меньших полей, а менее интенсивная сдвигается в область больших полей. Интенсивности этих линий соотносятся приблизительно как 2:1. На этом же рисунке приведены зависимости величин полей ЯМР от температуры. Расщепление на две линии ЯМР в упорядоченном состоянии наблюдалось для всех соразмерных фаз. Примеры спектров ЯМР для переходов $(-1/2 \leftrightarrow 1/2)$ при $T < T_N$, снятые на разных частотах, приведены на нижней панели рис.2. Точки на фазовой диаграмме соответствуют значениям B, T , при которых были сняты эти спектры. Видно, что спектры I, II, III, V, снятые в соразмерных фазах B, C, D , состоят из двух линий, что соответствует двум позициям ^{87}Rb , эффективные поля на которых

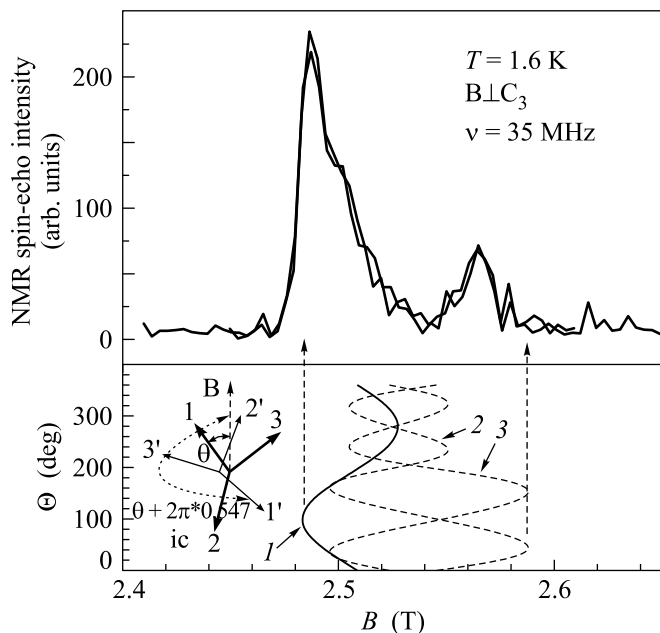


Рис.5. На верхней панели приведены спектры ЯМР, снятые при температуре 1.6 К на частоте 35 МГц при ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$. На нижней панели приведены значения полей ЯМР для трех возможных позиций иона Rb^+ модельной структуры, вычисленных при разных значениях угла Θ между направлением магнитного момента первой подрешетки и направлением поля \mathbf{B}

различны. В соответствии с соотношением интенсивностей ЯМР линий можно считать, что количество одних позиций в два раза больше, чем других.

Иначе выглядит спектр ЯМР в несоразмерной фазе A (рис.2,IV). Сигнал спинового эха наблюдался в широкой области полей. Такой вид спектра свидетельствует о непрерывном распределении эффективных полей на ядрах ^{87}Rb в фазе A .

На рис.4 приведены зависимости эффективных полей на ядрах ^{87}Rb от величины статического поля при $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$ и $T = 1.6\text{ K}$. Все точки, приведенные на графике, получены из величин резонансных полей, соответствующих переходу $-1/2 \leftrightarrow 1/2$. Величина параметра b , определяющего поправку к резонансному полю от квадрупольного взаимодействия, бралась из измерений, проведенных в парамагнитной фазе. Кружками обозначены эффективные поля на ядрах ^{87}Rb , сигнал от которых более интенсивный, а квадратиками – менее. Для несоразмерной фазы A кружочками и квадратиками обозначены положения максимумов на зависимостях интенсивности сигнала спинового эха от поля B . Затемнением на рис.4 выделена область полей, соответствующая фазовому переходу из несоразмерной фазы A в соразмерную B .

В соответствии с результатами работ [5, 7] этот переход имеет гистерезисный характер. В этой области наблюдались линии ЯМР, соответствующие разным фазам – A и B , и соотношение их интенсивностей зависело от направлений разверток поля и температуры.

Для анализа магнитных структур применим подход, предложенный в работе [8]. Будем предполагать, что выбор реализующихся магнитных структур в плоскостях, содержащих ионы Fe^{3+} , не зависит от межплоскостного обменного взаимодействия, в то время как слабое межплоскостное антиферромагнитное взаимодействие определяет взаимное расположение треугольных магнитных структур вдоль оси \mathbf{C}_3 и лишь слегка меняет ориентацию подрешеток треугольной структуры. На нижней панели рис.4 приведены схемы магнитных структур для соразмерных фаз b, c, d . Для фазы c приведена схема элементарной магнитной ячейки, на которой магнитные ионы Fe^{3+} находятся в вершинах треугольников, а ионы Rb^+ обозначены кружками и звездочками. Для всех фаз приведены схемы магнитных структур в обозначениях, предложенных в работе [8]. На этих схемах положения магнитных ионов в элементарной ячейке обозначены цифрами 1, 2, 3 с разным количеством штрихов, соответствующих принадлежности разным плоскостям слоистой структуры. Ионы Rb^+ находятся между ионами Fe^{3+} с одинаковыми численными индексами.

Из рисунка видно, что для магнитных структур c и d ионы Rb^+ находятся в двух неэквивалентных позициях, с разным магнитным окружением. Позиции ионов Rb^+ находящихся между ионами $\text{Fe}^{3+}2\text{-Fe}^{3+}2'$ и $\text{Fe}^{3+}1'\text{-Fe}^{3+}1''$, отличны от всех остальных позиций в элементарной магнитной ячейке. Магнитные моменты ближайших ионов Fe^{3+} в первом случае сонаправлены, а для всех остальных позиций – антипараллельны. Первых позиций в два раза меньше, чем вторых. Позиции ионов с сонаправленным ближайшим окружением на схеме элементарной магнитной ячейки отмечены звездочками.

В фазе b у Rb^+ существуют три неэквивалентные магнитные позиции, однако две из них имеют магнитные окружения, зеркальносимметричные относительно плоскости, параллельной \mathbf{B} и перпендикулярной базисной плоскости кристалла, поэтому проекции эффективных магнитных полей на направление внешнего поля на ядрах ^{87}Rb , находящихся в этих двух позициях, должны быть одинаковыми.

Таким образом, наличие двух линий ЯМР, интенсивности которых соотносятся как 1:2, можно объяснить в рамках рассмотренных магнитных фаз.

Естественно ожидать, что в упорядоченной фазе поле, наведенное на ядрах ^{87}Rb магнитным окружением, в основном определяется дипольными полями, так же как и в парамагнитной. Дипольные поля на ядрах ^{87}Rb были вычислены для магнитных фаз b , c , d . Наилучшее согласие с экспериментальными значениями эффективных полей, наблюдаемых в коллинеарной фазе c , были получены в предположении, что величина магнитного момента ионов Fe^{3+} составляет 0.87 ± 0.01 от значения $g\mu_B S$. Вычисленные значения дипольных полей с этим значением магнитного момента приведены на рис.4 пунктирными линиями. Измеренная в работе [7] в области малых полей величина редукции магнитного момента иона Fe^{3+} составляла близкую величину 0.75. При вычислении дипольных полей в b , d и несоразмерной (ic) фазах значение магнитного момента иона Fe^{3+} предполагалось тем же, что и в фазе c . Вычисления дипольных полей были проведены для магнитных структур с периодами вдоль оси C^3 равными 2 и 3 межплоскостным расстояниям, однако вычисленные значения B_D для этих случаев практически не различались.

Для определения углов, определяющих магнитные структуры b и d , использовались результаты расчетов, проведенных в рамках теории молекулярного поля [8] со значениями параметров $J'/J = 0.04$ и $B_{\text{sat}} = 18.5$ Тл [5]. Вычисленные зависимости $B_D(B)$ приведены на рис.4 пунктирными линиями. Наблюдаемая разница в экспериментальных и вычисленных зависимостях, по-видимому, связана с тем, что в используемой модели не учитываются тепловые и квантовые флуктуации.

Вычисления дипольных полей на ионах Rb в несоразмерной фазе A были проведены для модели, в которой предполагалось, что магнитный момент одной из подрешеток (на вставке к рис.5 – решетка 1) при переходе к следующей плоскости поворачивается на угол $2\pi \cdot 0.453$, а остальные две подрешетки в каждой плоскости выбирают положения, которые определяются обменным взаимодействием в плоскости треугольной структуры J и магнитным полем B . Такой угол поворота был выбран для того, чтобы обеспечить величину волнового вектора несоразмерности вдоль оси C_3 , полученную в работе [7]. Несмотря на то, что рассматриваемая модель достаточно грубая, основные черты спектра ЯМР, наблюдаемого в области полей A -фазы, она описывает. На нижней пане-

ли рис.5 приведены значения полей ЯМР на частоте 35 МГц для трех возможных позиций иона Rb^+ модельной структуры, вычисленных при разных значениях угла Θ между направлением магнитного момента первой подрешетки и направлением поля B . Видно, что область полей, в которой наблюдается сигнал ЯМР, в эксперименте практически совпадает с расчетной. Вычисленные границы области полей наблюдения сигнала ЯМР в несоразмерной фазе приведены на рис.4 пунктирными линиями.

Как видно на рис.5, количество ионов Rb^+ , резонансное поле ЯМР которых находится на краю спектра ЯМР, больше, чем ионов с промежуточными значениями резонансных полей, что объясняет максимумы интенсивности, наблюдаемые в эксперименте.

Таким образом можно заключить, что в квазидвумерном $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ соразмерные магнитные структуры B , C и D соответствуют фазам двумерной модели антиферромагнетика на треугольной решетке [1, 8].

Авторы признательны С.Е. Коршунову, В.И. Марченко, А.И. Смирнову, Н. Benner, А. Loidl и Н.-А. Krug von Nidda за дискуссии. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 04-02-17294, и президентской программой научных школ, а также немецким ВМБФ контрактом # VDI/ЕКМ 13N6917–А и немецким исследовательским обществом Sonderforschungsbereich 484 (Augsburg). Работа Л.Е.С. поддержана стипендией Александра фон Гумбольдта.

1. S. E. Korshunov, J. Phys.: Solid State Phys. **19**, 5927 (1986).
2. A. V. Chubukov and D. I. Golosov, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 69 (1991).
3. E. Rastelli and Tassi, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 1811 (1996).
4. Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, Кристаллография **15**, 953 (1970).
5. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova et al., Phys. Rev. **B67**, 094434 (2003).
6. G. C. Carter, L. H. Bennett, and D. J. Kahan, *Metallic shifts in NMR*, Part I, Pergamon Press, Oxford, 1977.
7. G. Gasparovich, M. Kenzelman, C. Broholm et al., March meeting of APS 2003, Session 31.
8. Р. С. Гехт, И. Н. Бондаренко, ЖЭТФ **111**, 627 (1997).