Письма в ЖЭТФ, том 96, вып. 8, с. 568 – 571 © 2012 г. 25 октября

ЯМР в неколлинеарном антиферромагнетике $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$

А. М. Тихонов[1)], *Н. Г. Павлов*[+], *О. Г. Удалов*[1) *]

Институт физических проблем им. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

[+]*Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия*

[*]*Институт физики микроструктур РАН, 603950 Н.Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 23 августа 2012 г.
После переработки 10 сентября 2012 г.

Исследован спектр ЯМР ^{55}Mn неколлинеарного 12-подрешеточного антиферромагнетика $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ в частотном диапазоне 200–640 МГц во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel [001]$ при $T = 1.2$ К. В полях, меньших поля переориентационного перехода H_c, при поляризации радиочастотного поля $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ обнаружено три линии поглощения. При $H > H_c$ и $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ наблюдается две линии поглощения. Параметры спектра указывают на то, что магнитная структура марганцевого граната слабо отличается от обменной треугольной 120-градусной структуры. Анизотропия редукции спина и (или) слабый антиферромагнетизм, разрешенные симметрией кристалла, в поле $H < H_c$ приводят к различию в намагниченности подрешеток на $\approx 3\%$. При повороте спиновой плоскости от ориентации, перпендикулярной оси C_3, к ориентации, перпендикулярной оси C_4, происходит уменьшение величины всех магнитных моментов электронной подсистемы на $\approx 2\%$ от средней величины в нулевом поле.

В марганцевом гранате $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ при температуре $T < 6.8$ К реализуется треугольное 12-подрешеточное антиферромагнитное упорядочение. В этом письме мы сообщаем о результатах исследования магнитной структуры граната по спектрам ЯМР ^{55}Mn. Из них получена информация о релятивистских искажениях обменной спиновой структуры $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$, вызванных такими явлениями, как анизотропная редукция спина и слабый антиферромагнетизм.

Согласно нейтронографическим исследованиям в магнитоупорядоченном состоянии $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ (кристаллическая группа симметрии O_h^{10}) магнитные моменты Mn^{2+} (основное состояние $^6S_{5/2}$) лежат в плоскости (111) и направлены вдоль или против осей [211], [121], [112] (см. рис. 1) [1, 2]. При приложении внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ вдоль направления [001] происходит поворот спиновой плоскости, который заканчивается при достижении внешнего поля критической величины $H_c \approx 2.4$ Тл [3]. В полях больше H_c спиновая плоскость ориентирована перпендикулярно внешнему полю.

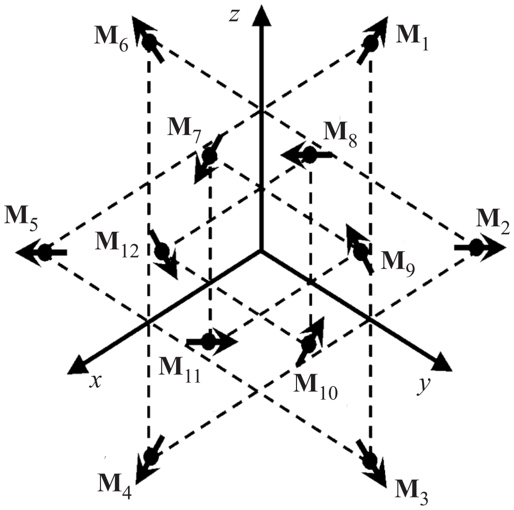

Рис. 1. Магнитная структура неколлинеарного антиферромагнетика $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ в обменном приближении

Ранее в результате исследования $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ при гелиевых температурах в полях, меньших H_c, были обнаружены три ветви антиферромагнитного резонанса [4]. Частота одной из них при $\mathbf{H} \parallel [001]$ сильно понижается при приближении к H_c. Для описания полученных результатов в работе [4] использовалось обменное приближение. Так как экспериментальное изучение магнитного резонанса проводилось на частотах более 20 ГГц, при интерпретации его результатов эффектами, связанными с релятивистскими искажениями обменной спиновой структуры, а также сверхтонким взаимодействием в ионе Mn^{2+} пренебрегалось.

Вопрос о влиянии релятивистских взаимодействий в кристалле $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ на низкочастотную часть спектра магнитного резонанса с учетом сверхтонкого взаимодействия теоретически рассмотрен в

[1)]e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru; udalov@ipmras.ru

работе [5]. Для определения констант теории и проверки ее выводов мы провели исследование спектра ЯМР ^{55}Mn (100-процентно изотопный состав) в монокристаллах $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ с помощью широкополосного спектрометра непрерывного ЯМР, принцип действия которого описан в [6].

В наших экспериментах использовалась широкополосная резонансная система типа “разорванное кольцо”. Вместе с монокристаллическим образцом граната она размещалась в вакуумной камере (при давлении теплообменного газа ^{4}He в камере менее 1 Торр), погружаемой в ванну с жидким гелием. Температура в эксперименте ($T = 1.2$ K) контролировалась по давлению насыщенных паров гелия в ванне. Регистрация поглощения осуществлялась сканированием магнитного поля при фиксированной частоте ν радиочастотного поля $\mathbf{h}$ ($\Delta\nu/\nu \sim 10^{-5}$). Отметим, что особенность наблюдения ЯМР в соединениях с ионами Mn^{2+} связана с высокой частотой резонанса в нулевом поле ($\nu_n \sim 600$ МГц). Последняя задается большим значением среднего локального поля на ядре ($H_n \approx \nu_n/\gamma_n \sim 60$ Тл), вызванного сверхтонким взаимодействием спинов ядра и иона (гиромагнитное отношение для ^{55}Mn $\gamma_n \approx 10.57$ МГц/Тл). Кроме того, в соединениях с магнитными ионами Mn^{2+} часто наблюдается динамический сдвиг частоты ЯМР [7–9]. Поэтому ядерный резонанс можно наблюдать в диапазоне частот от 200 до 700 МГц.

На рис. 2 приведены примеры сканов поля ($\mathbf{H} \parallel [001]$) на частоте $\nu \sim 610$ МГц при двух поляризациях: $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ (сплошная и штриховая линии соответственно). В полях, меньших поля переориентационного перехода ($H_c \approx 2.4$ Тл), обнаружены три линии поглощения, которые возбуждаются радиочастотным полем $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$. В полях $H > H_c$ наблюдаются две линии поглощения, которые возбуждаются при $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$. Интенсивность поглощения в этом диапазоне сильно зависит от частоты. Ее максимум приходится на ~ 608 МГц.

При внешнем магнитном поле, направленном вдоль [001], в частотном диапазоне 200−600 МГц в окрестности H_c наблюдаются две линии поглощения: одна – при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ и $H < H_c$, а другая – при $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ и $H > H_c$. Возникновение этих ветвей в широком диапазоне частот, очевидно, обусловлено взаимодействием колебаний ядерной намагниченности ^{55}Mn с низкочастотной ветвью антиферромагнитного резонанса. На рис. 3 кружками показано положение максимумов поглощения для спектра ядерноподобных колебаний в $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ как при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$, так и при $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$.

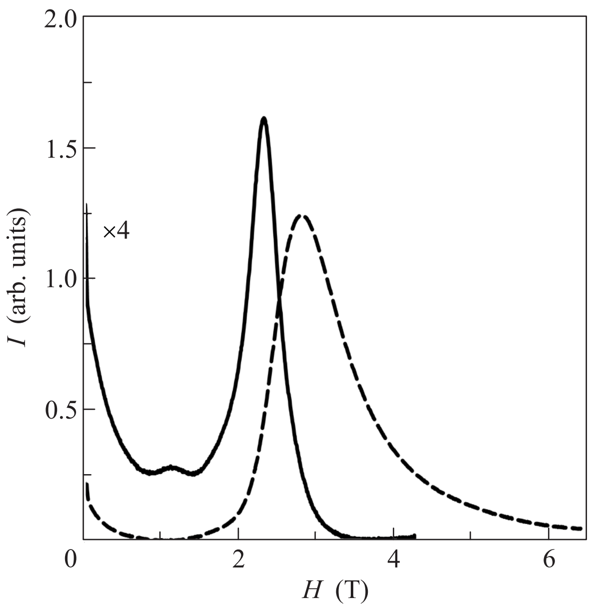

Рис. 2. Примеры сканов магнитного поля на частоте ~ 610 МГц при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ (сплошная линия) и $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ (штриховая линия) ($\mathbf{H} \parallel [001]$)

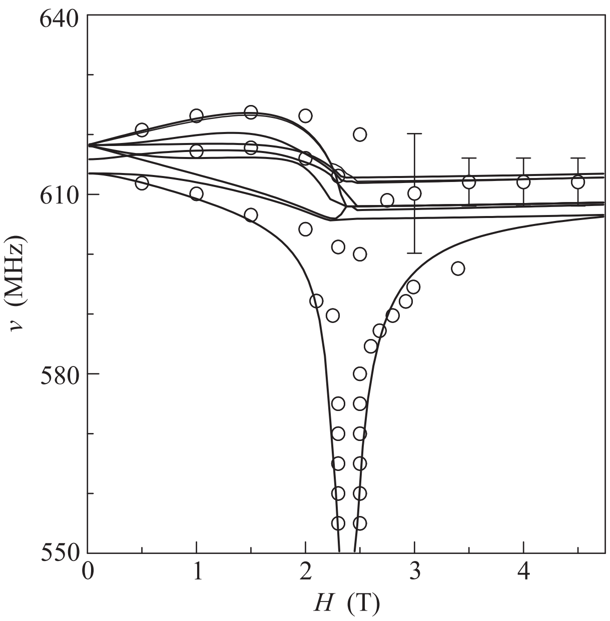

Рис. 3. Спектр ЯМР в антиферромагнетике $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$: кружки – положение максимумов поглощения в эксперименте; линии – теоретический расчет [5]

Для объяснения экспериментальных зависимостей положения резонансных частот от величины внешнего магнитного поля использовалась теория, развитая в работе [5], с применением макроскопического подхода [10]. Резонансные частоты

ЯМР определяются энергией сверхтонкого взаимодействия магнитных моментов m ядер ^{55}Mn с магнитными моментами $M = \gamma h\langle S\rangle$ электронов, $-A(\mathbf{m},\mathbf{M})/h^2\gamma_n\gamma$ (где $\langle S\rangle$ – средний спин электронов в ионе, $h \approx 6.626\cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, а $\gamma \approx 28.02$ ГГц/Тл – электронное гиромагнитное отношение), а также взаимодействием с внешним магнитным полем, $-(\mathbf{m},\mathbf{H})$. Константа сверхтонкого взаимодействия для иона Mn^{2+} в кислородном окружении $A \approx 1.6\cdot 10^{-25}$ Дж [11–13]. Область частот, в которой лежат резонансы ядерных магнитных моментов, определяется средней величиной поля сверхтонкого взаимодействия, $H_n \approx A\langle S\rangle/h\gamma_n$, так как $H_n \gg H$. Из нашего эксперимента следует, что $\nu_n \approx 615$ МГц, т.е. $\langle S\rangle \approx h\nu_n/A \approx 2.5$.

Анизотропия в кристалле $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ (при приложении внешнего поля вдоль оси C_4) может приводить к двум типам искажений обменной спиновой структуры граната (см. рис. 1), которая описывается двумя единичными ортогональными векторами, образующими спиновую плоскость [4]. Во-первых, это анизотропная редукция спина, которая ранее была обнаружена в кристалле $CsMnI_3$ [14, 15]. В гранате она проявляется в относительном изменении длин ортогональных антиферромагнитных векторов параметра порядка $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$ ($L_1^2 \neq L_2^2$). В полях, превосходящих поле переориентационного перехода, это приводит к подкашиванию магнитных моментов электронов относительно оси $[-110]$. Вторым типом искажений, разрешенным симметрией данного кристалла, при указанном направлении внешнего поля является слабый антиферромагнетизм. При этом к намагниченностям $\mathbf{M}_i$ подрешеток с $i = 1, 2, 3, 10, 11, 12$ вектор слабого антиферромагнетизма $\mathbf{a}$ прибавляется ($\mathbf{M}_i \to \mathbf{M}_i + \mathbf{a}$), а из намагниченностей с $i = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ он отнимается ($\mathbf{M}_i \to \mathbf{M}_i - \mathbf{a}$) ($a \ll M$). Вектор $\mathbf{a}$ также направлен вдоль оси $[-110]$ (см. рис. 1). Очевидно, что оба явления приводят к отклонению магнитной структуры граната от треугольной 120-градусной структуры.

Согласно теории в нулевом поле может наблюдаться три резонансных частоты ЯМР. Наибольшая резонансная частота вырождена девятикратно, центральная – однократно, а наименьшая – двукратно. При этом расстояние между ними определяется отношением $\chi_n A^2M^2/\lambda_b$. Здесь λ_b – энергия анизотропии, а ядерная магнитная восприимчивость $\chi_n = N_{\mathrm{A}}\gamma_n^2h^2I(I+1)/3kT$, где $N_{\mathrm{A}} \approx 6.022\cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ – число Авогадро, $I = 5/2$ – спин ядра ^{55}Mn, $k \approx 1.381\cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана ($\chi_n \approx 5\cdot 10^{-7}$ ед. СГС/моль при $T = 1.2$ К).

Другой характерной особенностью спектра ЯМР является "провал" в области поля переориентационного перехода. Этот "провал" связан с тем, что одна из ветвей спектра антиферромагнитного резонанса "спускается" в область низких частот вблизи поля H_c. Это приводит к сильному взаимодействию электронных и ядерных степеней свободы и в конечном итоге к отталкиванию одной из ядерных веток от электронной. Ширина (по полю) "провала" на зависимости резонансных частот от величины внешнего поля пропорциональна величине расщепления веток спектра в нулевом поле. Подгоняя теоретические кривые к экспериментальным в области "провала", можно оценить величину расщепления спектра ЯМР в нулевом поле. Она составляет ~ 2 МГц (0.3% от ν_n).

Различие резонансных частот ЯМР во внешнем поле возникает из-за разницы в величине магнитных моментов электронов на различных узлах решетки, а также различия их ориентаций относительно внешнего поля. Высокая симметрия кристалла $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ приводит к тому, что величина и ориентация магнитных моментов электронов определяются относительно небольшим набором параметров. Часть этих параметров известна из работы [4], где проводилось исследование спектра колебаний магнитных моментов электронов. В частности, отношение продольной магнитной восприимчивости электронов (вдоль вектора $[\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2]$) к поперечной составляет 1.28, а величина $\gamma(2\lambda_b/\sqrt{3}\chi_\perp)^{1/2} = 39$ ГГц (здесь $\chi_\perp \approx 0.3$ см^3/моль – поперечная магнитная восприимчивость электронной подсистемы [3], а $\lambda_b \approx 4.4$ Дж/моль).

Как указано в работе [5], при ориентации внешнего поля вдоль оси C_4 (направление [001]) спектр ЯМР содержит, вообще говоря, девять ветвей, три из которых являются двукратно вырожденными. В области полей, больших поля переориентационного перехода, наблюдаются две резонансные частоты, слабо зависящие от величины внешнего поля. Одна из них отвечает ветви, поднимающейся из области низких частот. Вторая частота соответствует остальным восьми ветвям, которые в силу слабого расщепления не разрешаются в эксперименте.

Отметим, что резонанс в области полей $H > H_c$ лежит ниже резонанса в нулевом поле на 5–10 МГц. Это связано с тем, что релятивистские искажения обменной структуры приводят к одинаковому для всех узлов изменению величины магнитного момента электронов (см. формулу (6) в работе [5]). На рис. 3 линиями представлены подгоночные теоретические кривые для спектра ЯМР в $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$, при построении которых величина слабого антиферромагнетизма задавалась двумя параметрами, а анизотропия редукции спина – одним.

Наши данные показывают, что искажения обменной треугольной структуры граната, связанные с наличием в кристалле релятивистских взаимодействий, малы. Путем подгонки теоретических кривых к экспериментальным можно установить, что изменение величин всех магнитных моментов электронной подсистемы за счет релятивистских искажений обменной спиновой структуры при повороте спиновой плоскости от ориентации, перпендикулярной оси C_3, к ориентации, перпендикулярной оси C_4, составляет $\approx 2\%$ ($\Delta M/M \approx -0.02$), а также оценить величину обменной константы ($C_1 \approx 250$ Дж/моль), определяющей значение квадрата параметра порядка (см. формулы (4) и (6) в работе [5]). К сожалению, для имеющихся экспериментальных данных в поле $H > H_c$ надежно разделить вклады в расщепление спектра слабого антиферромагнетизма и анизотропной редукции спина не представляется возможным.

Авторы благодарны Б.В. Милю за предоставление монокристаллов марганцевого граната и А.Ю. Семанину за помощь в проведении экспериментов. Кроме того, они признательны В.И. Марченко за полезные обсуждения. Работа выполнена при содействии РФФИ (грант # 11-02-12225-офи_м-2011).

1. N. Prandl, Phys. Stat. Sol. B **55**, K159 (1973).
2. A. Gukasov, V.P. Plakhty, B. Dorner et al., J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2869 (1999).
3. З.А. Казей, Н.П. Колмакова, М.В. Леванидов и др., ЖЭТФ **92**, 2277 (1987).
4. Л.А. Прозорова, В.И. Марченко, Ю.В. Красняк, Письма в ЖЭТФ **41**, 522 (1985).
5. О.Г. Удалов, ЖЭТФ **140**, 561 (2011).
6. А.Ю. Семанин, Г.Д. Соколов, А.М. Тихонов, ПТЭ **1**, 100 (2011).
7. А.С. Боровик-Романов, В.А. Тулин, Письма в ЖЭТФ **1/5**, 18 (1965).
8. Е.А. Туров, М.П. Петров, *ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках*, М.: Наука, 1969.
9. М.И. Куркин, Е.А.Туров, *ЯМР на магнитоупорядоченных веществах и его применение*, М.: Наука, 1990.
10. А.Ф. Андреев, В.И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980).
11. W.M. Walsh Jr., J. Jeener, and N. Bloembergen, Phys. Rev. **139**, 1338 (1965).
12. A.J. Shuskus Jr., J. Chem. Phys. **41**, 1885 (1964).
13. С. Гешвинд, *Сверхтонкое взаимодействие в твердых телах* (под ред. А.Д. Фримана, Р.Б. Френкеля), М.: Мир, 1970, с. 103.
14. Б.С. Думеш, С.В. Петров, А.М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **67**, 661 (1998).
15. В.И. Марченко, А.М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **69**, 41 (1999).