

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ $MnCO_3$ В ОБЛАСТИ ЯМР $Mn^{55}$

Б.С.Думеш<sup>1)</sup>, В.А.Панфилов

Институт спектроскопии РАН

142092 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 9 октября 1996 г.

Измерена действительная часть динамической магнитной восприимчивости  $\chi'$  антиферромагнитного  $MnCO_3$  в области ЯМР  $Mn^{55}$ . Обнаружены два новых явления: обращение  $\chi'$  в нуль на несмещенной частоте ЯМР в области больших динамических сдвигов частоты (ДСЧ) ЯМР и уширение линии ЯМР при переходе от больших сдвигов к малым. Полученные результаты удовлетворительно описываются концепцией ДСЧ ЯМР, развитой в работах Е.А.Турова, М.И.Куркина и В.И.Цифриновича.

PACS: 75.50.Ee, 76.60.-k

Явление динамического сдвига частоты (ДСЧ) ЯМР, происходящее вследствие сильной сверхтонкой связи между электронными и ядерными спинами в антиферромагнетиках, и связанные с ним ядерные спиновые волны (ЯСВ) представляют большой интерес для физики магнетизма, и их исследованию посвящено довольно много работ. В частности довольно подробно исследованы полевые зависимости ДСЧ, возбуждение ЯСВ, нестационарные процессы в антиферромагнетиках с ДСЧ ЯМР [1]. Однако почти все эксперименты относятся к ситуации, когда ДСЧ  $\delta\omega_p = \omega_{n0} - \omega_n$  велик по сравнению с шириной линии ЯМР  $\Delta\omega_n$ . Здесь  $\omega_{n0} = \gamma_n H_n$  – несмещенная, а  $\omega_n(H, T)$  – реальная частота ЯМР,  $\gamma_n$  – ядерное гиромагнитное отношение,  $H_n = A\langle M \rangle$  – сверхтонкое поле,  $A$  – константа сверхтонкого расщепления,  $\langle M \rangle$  – средний момент магнитной подрешетки. В то же время исследования в области  $\delta\omega_p \leq \Delta\omega_n$  весьма интересны.

Действительно, ядерные спиновые системы с ДСЧ ЯМР (и соответственно, ЯСВ) характеризуются типом порядка, существенно отличным от обычных парамагнитных спиновых систем (без ДСЧ), и переход между ними, вообще говоря, нетривиален<sup>2)</sup>. Так, для существования ДСЧ необходима когерентная прецессия ядерных спинов в сравнительно макроскопических областях образца, чему препятствует микронеоднородное уширение (локальный разброс  $\omega_{n0}$  из-за точечных дефектов кристалла). Поэтому в реальных образцах требуемая для существования ДСЧ автоподстройка локальных частот прецессии ядерных спинов может происходить только за счет самого ДСЧ, при его достаточно большой величине.

Теоретически показано, что переход от парамагнитной ядерной спиновой системы к условиям большого ДСЧ должен сопровождаться двумя интересными явлениями: исчезновением квадрупольной структуры ЯМР [2] и сужением линии ЯМР вследствие подавления микронеоднородного уширения [1, 3, 4]. Первое

<sup>1)</sup> e-mail: dms@isan.msk.su

<sup>2)</sup> Этот переход обычно происходит с ростом температуры или магнитного поля, которые уменьшают ДСЧ.

наблюдалось в ЯМР на  $Mn^{55}$  в  $MnF_2$  на образцах рекордно высокой чистоты [5], но подробно не исследовано. Второе явление до сих пор не обнаружено.

Экспериментальное исследование переходной области осложняется тем, что все возможные особенности связаны не с положением, а с формой и амплитудой линии ЯМР, которые измеряются с существенно меньшей точностью. Более того, поведение динамической восприимчивости вблизи частоты ЯМР изучено недостаточно даже при больших ДСЧ. Так, например, из решения уравнений связанных колебаний ядерных и электронных спинов в антиферромагнетиках следует, что при типичной для ЯМР поляризации высокочастотного поля  $h \perp H$  полная динамическая восприимчивость описывается формулой [6]

$$\chi = \chi_{e\perp} \frac{\omega_{e0}(\omega_{n0}^2 - \omega^2)}{(\omega_e^2 - \omega^2)(\omega_n^2 - \omega^2)}, \quad (1)$$

где  $\chi_{e\perp}$  – поперечная восприимчивость электронных спинов,  $\omega_{e0}$  и  $\omega_e$  – несдвинутая и сдвинутая частоты АФМР.

Легко видеть, что здесь помимо резонансных полюсов на частотах  $\omega_e$  и  $\omega_n$  имеется еще одна интересная особенность  $\chi(\omega_{n0}, H) = 0$ , которая до сих пор экспериментально не наблюдалась. Физический смысл этой особенности легко понять, если учесть, что на  $\omega_{n0}$  находится верх зоны ЯСВ с максимальными волновыми векторами. То есть на этой частоте соседние ядерные спины колеблются почти в противофазе, откуда и следует  $\chi(\omega_{n0}) = 0$ . Следовательно, по этой особенности можно следить за возникновением зоны ЯСВ. Кроме того, именно в этой особенности состоит качественное отличие восприимчивости (1) от типичной для парамагнитной ядерной спин-системы в антиферромагнетиках:

$$\chi = \chi_{e\perp} + \chi_n \eta^2 \frac{\omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2}. \quad (2)$$

Здесь  $\chi_n$  – статическая восприимчивость ядерной спин-системы,  $\eta \approx H_n/H$  – коэффициент усиления ЯМР.

Однако до сих пор эта особенность не наблюдалась, так как она должна проявляться в действительной части восприимчивости  $\chi'$ , а в ЯМР спектрометрах обычно измеряется сигнал поглощения, пропорциональный мнимой части восприимчивости  $\chi''$  и близкий к нулю везде, кроме узкой резонансной области. Следует также отметить, что вследствие этой особенности предельный переход от формулы (1) к (2) при малых сдвигах частоты нетривиален, так как при стремлении  $\omega_n$  к  $\omega_{n0}$  в (1) возникает неопределенность, что также повышает интерес к экспериментам в переходной области. Цель данной работы – измерение действительной части магнитной восприимчивости  $\chi'$  в антиферромагнетиках с большим ДСЧ ЯМР в широкой области частот и магнитных полей, в том числе таких, где сдвиг частоты сравнивается с шириной линии ЯМР.

Измерения проводились на монокристаллических образцах  $MnCO_3$ , выращенных в Институте кристаллографии РАН.

$MnCO_3$  – легкоплоскостной антиферромагнетик со слабым ферромагнитным моментом ( $T_N = 32.4$  К) – характеризуется довольно простым и хорошо изученным спектром ЯМР иона  $Mn^{2+}$  [7], демонстрирующим сильный ДСЧ уже при 4.2 К. Спектр состоит из одной ветви, определяемой формулами

$$\omega_n^2 = \frac{\omega_{n0}\omega_{e0}^2}{\omega_{e0}^2 - \omega_T^2}, \quad \omega_{e0}^2 = \gamma_e^2 H_{\perp}(H_{\perp} + H_D), \quad (3)$$

где  $\omega_{n0} = 640$  МГц,  $\omega_T^2/\gamma_e^2 = 5.7/T$  (кЭ)<sup>2</sup>/К – частота связи,  $\gamma_e$  – электронное гиромангнитное отношение,  $H_D = 4.4$  кЭ – поле Дзялошинского,  $H_{\perp}$  – проекция магнитного поля на базисную плоскость образца. Во всех экспериментах образцы были сориентированы так, чтобы постоянное и переменное магнитные поля были взаимно перпендикулярны и лежали в базисной плоскости.

Эксперименты проводились на модифицированном непрерывном ЯМР спектрометре дециметрового диапазона, подробно описанном в [8]. Для измерения  $\chi'$  длинный образец размещался между соосно расположенными одновитковыми катушками, подсоединенными к передающей и приемной коаксиальным линиям. Такая схема в первом приближении эквивалентна трансформатору и коэффициент передачи пропорционален магнитной проницаемости образца<sup>3</sup>). При измерении частотных зависимостей частота облучающего СВЧ генератора сканировалась в широком диапазоне и отслеживалась электронно-счетным частотомером. Для обеспечения равномерности сканирования СВЧ генератор управлялся компьютером типа IBM PC. СВЧ сигнал, прошедший на приемный детектор, измерялся цифровым вольтметром и вместе с показаниями частотомера регистрировался компьютером.

Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом, калиброванным датчиком Холла. Проводились также измерения с разверткой магнитного поля при постоянной частоте. При этом частота СВЧ генератора стабилизировалась управляющим компьютером по определенным показаниям частотомера. При всех измерениях образец размещался в жидком гелии при температуре 4.2 К.

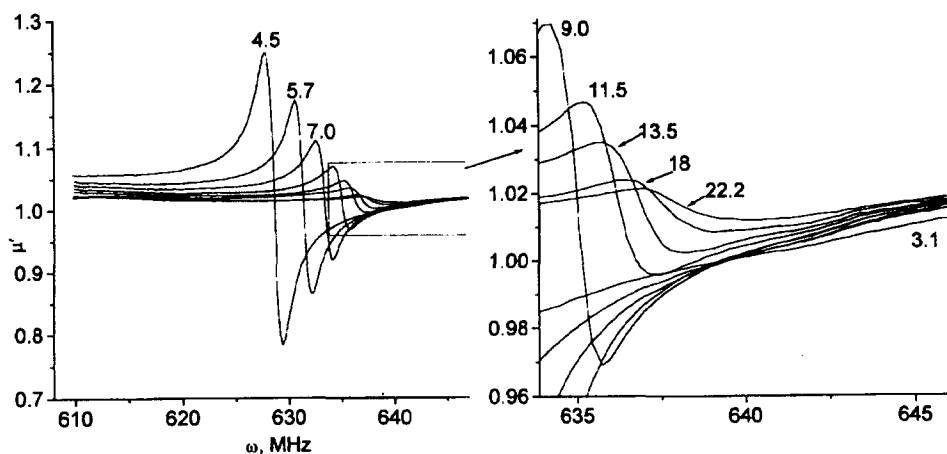


Рис.1. Спектры магнитной проницаемости  $MnCO_3$  в разных магнитных полях (цифры над кривыми – поле в килоэрстедах). На вставке масштаб увеличен

Для определения частотных зависимостей магнитной проницаемости образца компьютер нормировал измеренные в постоянном поле спектры пропускания на спектр, измеренный при 1 кЭ. Это поле достаточно для намагничивания образца, но настолько мало, что можно пренебречь частотной зависимостью восприимчивости в интересующем нас диапазоне частот. Для уменьшения

<sup>3</sup>) Этот метод измерений опробован А.М.Тихоновым в дипломной работе МФТИ, 1995 год.

ошибки при нормировке спектров шаг частотной выборки составлял 100 кГц, что много меньше как ширины линии ЯМР ( $\approx 1.5$  МГц) так и характерных периодов неравномерности собственной частотной характеристики спектрометра.

Полученные при разных магнитных полях спектры магнитной проницаемости приведены на рис.1. Для определения восприимчивости (в относительных единицах) необходимо из измеренных значений вычесть единицу. На спектрах хорошо виден ЯМР  $Mn^{55}$ , имеющий в данном случае характерный вид дисперсионной кривой. С ростом магнитного поля резонанс падает по амплитуде и смещается в сторону больших частот. При этом положение резонанса хорошо описывается формулой (3) с вышеприведенными константами. Наблюдаемая на малых частотах подставка определяется полевой зависимостью поперечной электронной восприимчивости в слабых ферромагнетиках [6]  $\chi_{e\perp} = \chi_{e0}(1 + H_D/H)$  (где  $\chi_{e0}$  – статическая восприимчивость образца) и величина ее удовлетворительно коррелирует с этой формулой.

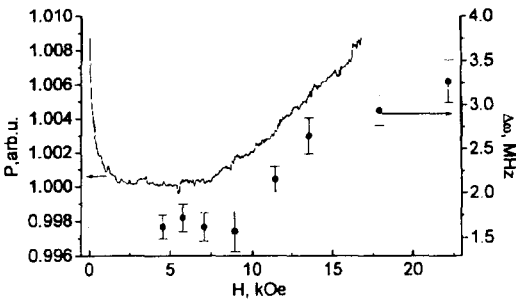


Рис.2. Полевые зависимости ширины линии ЯМР (правая шкала) и сигнала пропускания образца на частоте 639.5 МГц

На вставке хорошо видно, что все низкополевые спектры пересекаются вблизи точки с частотой 639.5 МГц и величиной магнитной проницаемости единица ( $\chi' = 0$ ), а высокополевые спектры заметно уширены. Более явно эти особенности видны на рис.2, где приведены полевые зависимости ширины линии ЯМР (расстояние между экстремумами) и запись полевой зависимости сигнала пропускания на частоте 639.5 МГц. Видно, что на этой зависимости есть ярко выраженная полочка, начинающаяся с момента намагничивания образцов и продолжающаяся вплоть до 8 кЭ, при котором и происходит схлопывание зоны ЯСВ. Примерно с этого же поля начинается резкий рост ширины линии ЯМР. Мы полагаем, что он связан с прекращением действия механизма подавления микронеоднородного уширения. Существенно также, что величина ДСЧ, при котором нарушается условие  $\chi(\omega_{n0}) = 0$ , близка к ширине линии ЯМР в больших полях.

В то же время в интенсивности линии ЯМР никаких особенностей не происходит. Так, на рис.3 приведена зависимость интегральной интенсивности (произведение размаха на ширину). Видно, что во всем диапазоне магнитных полей удовлетворительно выполняется соотношение  $I \sim H^{-2}$ , которое определяется полевой зависимостью коэффициента усиления ЯМР в формуле (2). Следует отметить, что при  $\delta\omega_p \gg \Delta\omega_n$  формулу (1) вблизи частоты ЯМР легко привести к виду (2) с перенормированным коэффициентом усиления, однако заметные отличия от закона  $H^{-2}$  наблюдаются только в малых полях.

Форма линии ЯМР также остается вполне симметричной, что противоречит результатам Цифриновича [4], которые предсказывают появление заметной асимметрии формы линии в переходной области. Возможно, расхождение связано с тем, что в модельных расчетах [4] не учитывалось макронеоднородное уширение, существенное в экспериментальной ситуации.

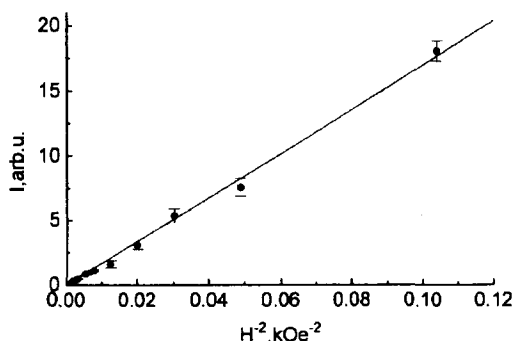


Рис.3. Полевая зависимость интегральной интенсивности ЯМР  $\text{MnCO}_3$

Таким образом, в данной работе показано, что измерение действительной части магнитной восприимчивости дает интересную дополнительную информацию по сравнению со стандартным ЯМР. Так, нами обнаружена предсказанная ранее для антиферромагнетиков с большим ДСЧ ЯМР особенность  $\chi'(\omega_{n0}, H) = 0$ , по положению которой можно существенно увеличить точность определения несмещенной частоты  $\omega_{n0}$ , а по ее возникновению определена полевая граница области существования ЯСВ, оказавшаяся близкой к теоретическим предсказаниям  $\delta\omega_p \approx \Delta\omega_{n\mu}$ , (микронеоднородное уширение) [1, 3, 4]. Кроме того, нами обнаружен предсказанный там же резкий рост ширины линии ЯМР в больших магнитных полях.

Было бы весьма интересно провести подобные эксперименты на образцах с малой величиной микронеоднородного уширения, однако для этого требуется очень высокое качество образцов.

Авторы выражают глубокую благодарность А.С.Боровику-Романову и А.М.Тихонову за плодотворные обсуждения и Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 95-02-03797) за поддержку работы.

1. М.И.Куркин, Е.А.Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение*, М.: Наука, 1990.
2. М.И.Куркин, Н.Г.Парфенова, ФТТ **8**, 1839 (1966); Д.А.Гаранин, В.С.Лутовинов, ФТТ **26**, 2821 (1984); В.И.Цифринович, ЖЭТФ **92**, 1394 (1987).
3. М.И.Куркин, Е.А.Туров, в сб. *Проблемы магнитного резонанса*, М.: Наука, 1978.
4. В.И.Цифринович, ФТТ **23**, 3521 (1981); В.А.Игнатченко, В.И.Цифринович, *Ядерные сигналы в магнитоупорядоченных средах*, Новосибирск: Наука, 1993.
5. A.R.King, V.Jaccarino, and S.M.Rezende, Phys. Rev. Lett. **37**, 533 (1976).
6. Е.А.Туров, В.Г.Кулеев, ЖЭТФ **49**, 248 (1965).
7. В.А.Тулин, ЖЭТФ **55**, 831 (1968).
8. Б.С.Думеш, ПТЭ **1**, 135 (1986).