ЖЭТФ, 1999, том 115, вып. 6, стр. 2228–2241

ЯМР НА ^{55}Mn В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ $CsMnBr_3$ В ПРОДОЛЬНОМ ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*Б. С. Думеш**

Институт спектроскопии Российской академии наук
142092, Троицк, Московская обл., Россия

М. И. Куркин

Институт физики металлов
Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия

С. В. Петров, А. М. Тихонов

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
117334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 января 1999 г.

Экспериментально и теоретически исследованы спектр и интенсивности линий ЯМР при возбуждении переменным магнитным полем $\mathbf{h}_{\parallel}$, параллельным постоянному полю $\mathbf{H}$, в квазиодномерном шестиподрешеточном антиферромагнетике $CsMnBr_3$. В соответствии с теорией вблизи фазового перехода от треугольной структуры к коллинеарной ($H = H_c$) обнаружены две новых линии ЯМР, которые не возбуждаются поперечным магнитным полем $\mathbf{h}_{\perp}$ [3].

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение методов ЯМР для изучения магнитных свойств квазиодномерных многоподрешеточных антиферромагнетиков уже позволило получить такие нетривиальные результаты, как эффект подавления квантовых флуктуаций электронных спинов [1] и новый тип магнитной структуры в легкоосном треугольном антиферромагнетике $CsMnI_3$ [2]. Тем не менее возможности ЯМР для проведения таких исследований, как оказалось, еще не исчерпаны. В данной работе излагаются результаты, полученные при возбуждении ЯМР продольным переменным магнитным полем $\mathbf{h}_{\parallel}$, параллельным постоянному магнитному полю $\mathbf{H}$. Этим методом удалось обнаружить две дополнительные линии ЯМР, не возбуждаемые поперечным магнитным ВЧ полем $\mathbf{h}_{\perp}$. Эти линии интересны тем, что они имеют динамический сдвиг частоты вблизи фазового перехода из треугольной структуры в коллинеарную.

В разд. 2 и 3 статьи описаны магнитные свойства $CsMnBr_3$ и эксперименты по наблюдению ЯМР на ^{55}Mn при $\mathbf{h}_{\parallel}$. В разд. 4 приведены результаты расчетов спектра и интенсивностей линий ЯМР при различных способах возбуждения. В Заключении

*E-mail: dumesh@isan.troitsk.ru

обсуждаются эффект подавления стационарных сигналов ЯМР при больших динамических сдвигах частоты и возможности параметрического возбуждения ядерных спинов.

2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $CsMnBr_3$

$CsMnBr_3$ относится к семейству галогенидов типа ABX_3, где А — щелочной металл, В — $3d$-металл, Х — галоген. Кристаллическая структура $CsMnBr_3$ описывается пространственной группой симметрии $\mathbf{D}_{6h}^4$, причем ионы Mn^{2+} образуют гексагональную сетку в базисной плоскости (перпендикулярной оси $\mathbf{C}_6$) [4]. Кристаллическая решетка определяет специфическую магнитную структуру этого соединения [5–9]. Основная особенность решетки состоит в том, что расстояние между соседними плоскостями магнитных ионов вдвое меньше, чем расстояние между ближайшими такими ионами в одной плоскости. В результате антиферромагнитное обменное взаимодействие магнитных моментов внутри цепочек, вытянутых вдоль оси $\mathbf{C}_6$, оказывается в 10^3 раз больше межцепочечного антиферромагнитного обмена. Эта квазиодномерность существенно влияет на магнитные свойства, чем и обусловлен повышенный интерес к изучению такого класса веществ.

Легкоплоскостный характер магнитной анизотропии совместно с антиферромагнитным межцепочечным обменом приводит к формированию неколлинеарной шестиподрешеточной магнитной структуры (рис. 1*а*). Внутрицепочечный обмен обеспечивает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов $\mathbf{M}_j$ (j = 1–6) трех пар электронных подрешеток, которое описывается векторами антиферромагнетизма

$$\mathbf{L}_1 = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_4, \quad \mathbf{L}_2 = \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_6, \quad \mathbf{L}_3 = \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_5.$$

Из-за исчезающе слабой магнитной анизотропии в базисной плоскости подрешетки в

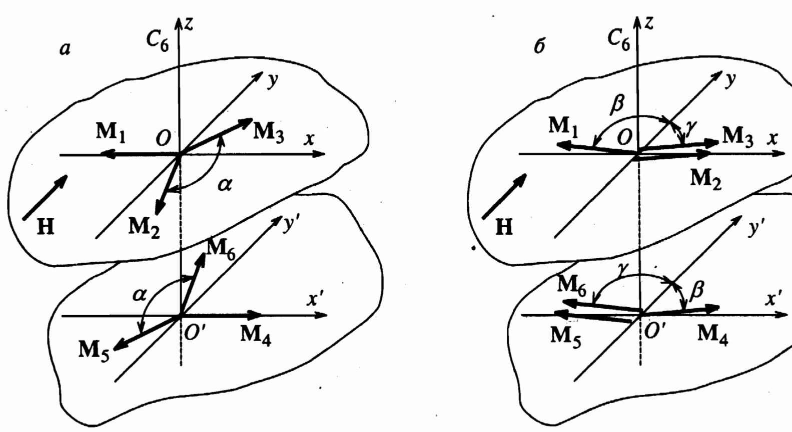

Рис. 1. Схематическое изображение магнитной структуры $CsMnBr_3$: *а* — $H \ll H_c$; *б* — $H > H_c$ ($\beta \simeq \gamma$)

слабом магнитном поле $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_6$ ориентируются так, чтобы один из указанных векторов $\mathbf{L}_i$, например $\mathbf{L}_1$, был перпендикулярен $\mathbf{H}$ (рис. 1*а*). При этом два других вектора, $\mathbf{L}_2$ и $\mathbf{L}_3$, образуют с $\mathbf{H}$ углы близкие к 30 и 150°.

С увеличением $\mathbf{H}$ угол α между $\mathbf{L}_2$ и $\mathbf{L}_3$ изменяется по закону [10]

$$\cos\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2-z}, \quad z = \frac{H^2}{H_c^2}, \tag{1}$$

где $H_c = \sqrt{H_E H_{E'}} \approx 61$ кЭ (при $T = 1.8$ К [9]), $H_E \approx 1500$ кЭ и $H_{E'} \approx 3$ кЭ — эффективные поля соответственно внутрицепочечного и межцепочечного обменных взаимодействий. В поле $H = H_c$ описанная магнитная структура превращается в коллинеарную ($\alpha = 0$), что соответствует фазовому переходу второго рода (рис. 1*б*).

Магнитные поля на ядрах подрешеток j определяются суммой внешнего $\mathbf{H}$ и сверхтонких $\mathbf{H}_{nj}$ полей:

$$H_j = |\mathbf{H}_{nj} + \mathbf{H}| = H_n\sqrt{1 + \frac{H^2}{H_n^2} - 2\frac{H}{H_n}\cos\theta_j}, \tag{2}$$

где $H_n = -AM_0$, M_0 — средний магнитный момент подрешетки, A — константа сверхтонкого взаимодействия, θ_j — угол между $\mathbf{H}$ и $\mathbf{M}_j$:

$$\begin{aligned} \cos\theta_{1,4} &= \frac{H}{H_E}, \\ \cos\theta_{2,5} &= -\sin\frac{\alpha}{2} + \frac{H}{H_E}\cos^2\frac{\alpha}{2} + o\left(\frac{H}{H_E}\right), \\ \cos\theta_{3,6} &= \sin\frac{\alpha}{2} + \frac{H}{H_E}\cos^2\frac{\alpha}{2} + o\left(\frac{H}{H_E}\right). \end{aligned} \tag{3}$$

Таким образом, при $H < H_c$ должны существовать три дважды вырожденные ветви ЯМР $\omega_{nj} = \gamma_n H_j$.

При малых H взаимодействие с голдстоуновской модой антиферромагнитного резонанса (АФМР) снимает вырождение. Частоты трех ветвей ЯМР (Ω_4, Ω_5, Ω_6) уменьшаются (так называемый динамический сдвиг частоты). Экспериментально и теоретически их спектр исследован в [1, 3]. В этих работах также обнаружена различная для спинов в позициях 1, 4 и 2, 3, 5, 6 зависимость $H_n(H)$, связанная с подавлением квантовых флуктуаций магнитным полем и соответствующим ростом $M_j(H)$. Спектр остальных ветвей описывается уравнениями (2), (3) с учетом зависимости $H_{nj}(H)$, однако для них в малых полях отсутствует эффект усиления сигнала ЯМР, и экспериментально они не наблюдались.

При $H \to H_c$ две из этих ветвей начинают взаимодействовать с модой ω_5 АФМР (в обозначениях из [8]), частота которой стремится к нулю при приближении к фазовому переходу. При этом спектр этих ветвей деформируется, а сами они становятся наблюдаемыми при возбуждении ВЧ полем $\mathbf{h}_{\parallel}$. Исследованию этих эффектов и посвящена данная работа.

3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовались монокристаллы $CsMnBr_3$, которые выращивались и ориентировались так же, как в работе [3]. Там же описан широкодиапазонный непрерывный ЯМР-спектрометр, на котором проводились измерения. Основное отличие состоит в измененной конструкции резонатора, обеспечивающей нужную поляризацию ВЧ поля $\mathbf{h}_{\parallel}$. Схематическое изображение резонансного контура приведено на рис. 2. Подвижная медная пластина (*2*) с диэлектрическим покрытием (*3*) образует с корпусом дополнительную переменную емкость, использующуюся для перестройки частоты резонатора. Узкая щель (*7*) является конструктивной емкостью контура. Двусторонней стрелкой показаны направления движения пластины. Эта конструкция размещается в сверхпроводящем соленоиде с внутренним диаметром 25 мм, при этом ВЧ поле с хорошей точностью параллельно полю соленоида **H**.

Мы использовали два резонатора, добротность которых при 4.2 К составляла $Q \approx \approx 400$. Диапазон перестройки частоты одного из них — от 390 до 470 МГц, другого — от 310 до 380 МГц. Резонатор с исследовавшимся монокристаллическим образцом размещался непосредственно в гелиевой ванне. Внешнее магнитное поле прикладывалось перпендикулярно гексагональной оси кристалла $\mathbf{C}_6$. В остальном спектрометр и методика измерений не отличались от описанных в [3].

На рис. 3 представлены записи сигнала поглощения в $CsMnBr_3$ при $T = 1.3$ К на частоте 349.6 МГц при $\mathbf{h}_{\parallel}$ (кривая *1*) и $\mathbf{h}_{\perp}$ (кривая *2*). Видно, что в этих двух случаях возбуждаются разные ветви ЯМР. Спектр ЯМР в $CsMnBr_3$ при $\mathbf{h}_{\parallel} \perp \mathbf{C}_6$ при $T = 1.3$ К приведен на рис. 4 светлыми кружками. ЯМР наблюдается вблизи H_c в широкой области частот, что демонстрирует большой динамический сдвиг частоты ЯМР. При увеличении $|H - H_c|$ сигнал убывает по интенсивности и его положение приближается к несмещенному спектру ЯМР, который изображен штриховыми линиями. Сплошными кривыми приведен спектр ЯМР, рассчитанный по ниже приведенным формулам (20),

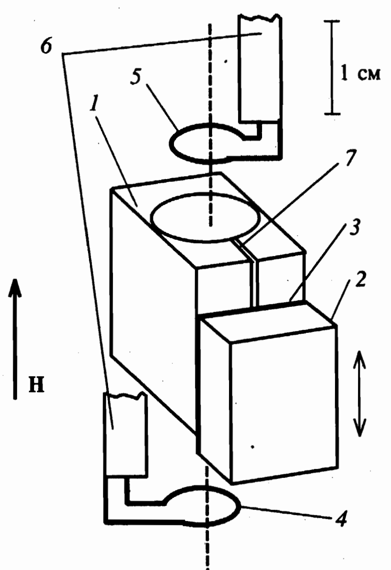

Рис. 2. Схематическое изображение резонансного контура: *1* — резонатор; *2* — подвижная медная пластина; *3* — тонкая изолирующая пленка; *4, 5* — витки связи; *6* — подводящие коаксиальные линии; *7* — узкая щель

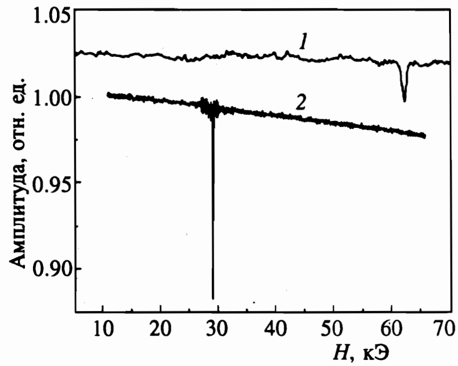

Рис. 3

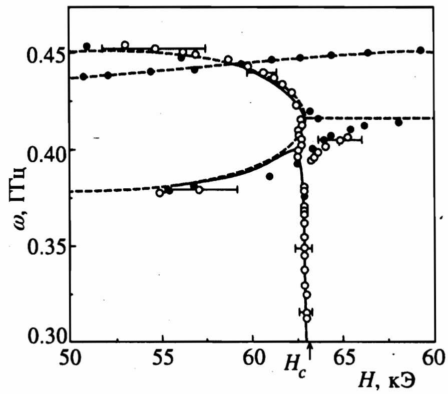

Рис. 4

Рис. 3. Экспериментальные записи сигнала поглощения в $CsMnBr_3$ ($\mathbf{H} \perp C_6$) при $T = 1.3$ K на частоте 349.6 МГц при возбуждении переменными магнитными полями $\mathbf{h}_{\parallel}$ (кривая *1*) и $\mathbf{h}_{\perp}$ (кривая *2*)

Рис. 4. Спектр ЯМР в $CsMnBr_3$ при $\mathbf{H} \perp C_6$ и $T = 1.3$ K при возбуждении переменными магнитными полями $\mathbf{h}_{\parallel}$ (светлые кружки) и $\mathbf{h}_{\perp}$ (темные точки из работы [3])

(21). При этом мы не использовали никаких подгоночных констант. Видно удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными спектрами. Наблюдаемые различия обусловлены большой шириной линии АФМР вблизи фазового перехода.

Надо отметить, что до сих пор ЯМР в параллельных полях наблюдался только в сверхтекучем гелии ^{3}He и доменных стенках ферромагнетиков. В нашем случае ЯМР возбуждается в однородном образце, так как сигнал наблюдается на достаточно большом удалении от поля фазового перехода.

Таким образом, в $CsMnBr_3$ наблюдаются пять мод ЯМР. Три из них возбуждаются при $\mathbf{h}_{\perp}$, взаимодействуют с голдстоуновской модой АФМР и наблюдаются в диапазоне полей 20–80 кЭ [3]. Две моды возбуждаются при $\mathbf{h}_{\parallel}$, взаимодействуют с модой ω_5 АФМР и наблюдаются в полях 50–65 кЭ.

4. ТЕОРИЯ

Анализ интенсивностей линий ЯМР при различных способах их возбуждения проведем с помощью тех же уравнений для намагниченностей $\mathbf{m}_j$ ($j = 1, .., 6$) ядерных подрешеток, которые использовались в [3]. Но для этого в них необходимо учесть, во-первых, взаимодействие с переменными полями $\mathbf{h}$ различной поляризации, во-вторых, ядерную магнитную релаксацию, обеспечивающую выход колебаний $\mathbf{m}_j$ на стационарный режим. Релаксационные процессы рассматривались в приближении времен релаксации, которому соответствуют уравнения Блоха [11] (см. Приложение).

На рис. 5 показано влияние поперечного поля $\mathbf{h}_{\perp}$ на ориентацию вектора $\mathbf{M}_1$, если

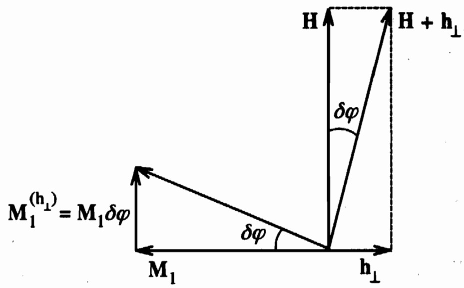

Рис. 5. Влияние $\mathbf{h}_\perp$ на ориентацию **M**

частота переменного поля значительно меньше частот АФМР (для частот ЯМР это условие хорошо выполняется при любых H благодаря сверхтонкой щели в спектре АФМР [12, 13]). Видно, что при $h_\perp \ll H$ все сводится к повороту на угол $\delta\varphi = h_\perp/H$. На такой же угол поворачиваются и все остальные векторы $\mathbf{M}_j$, поэтому их изменения описываются выражениями

$$\mathbf{M}_j^{(h_\perp)}(t) = \mathbf{M}_j \delta\varphi = \chi_\perp \mathbf{h}_\perp(t), \tag{4}$$

где

$$\chi_\perp = M_j/H \tag{5}$$

— магнитная восприимчивость в поле $h_\perp$. Из рис. 1 следует, что продольное поле $\mathbf{h}_\parallel$ практически не влияет на ориентацию векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_4$, но изменяет угол α на величину

$$\delta\alpha = \begin{cases} 4Hh_\parallel/\sqrt{(3H_c^2 - H^2)(H_c^2 - H^2)}, & H \le H_c, \\ 0, & H > H_c. \end{cases} \tag{6}$$

Выражения (6) получаются из формулы (1), если ее записать для поля $H + h_\parallel$ и разложить по степеням $h_\parallel$. Вычисление изменений векторов $\mathbf{M}_j$ при таком изменении угла α приводит к выражениям

$$\mathbf{M}_j^{(h_\parallel)}(t) = \chi_{\parallel j} \mathbf{h}_\parallel(t), \tag{7}$$

где

$$\chi_{\parallel 1} = \chi_{\parallel 4} = 0, \quad \chi_{\parallel 2} = \chi_{\parallel 6} = -\chi_{\parallel 3} = -\chi_{\parallel 5} = \chi_\parallel, \tag{8}$$

$$\chi_\parallel(H) = \begin{cases} M_0\delta\alpha/2h_\parallel, & H \le H_c, \\ 0, & H > H_c. \end{cases} \tag{9}$$

Тем самым мы рассчитали коэффициенты усиления ЯМР:

$$\eta_\perp = A\chi_\perp = H_n/H, \qquad \eta_{\parallel j} = A\chi_{\parallel j}. \tag{10}$$

В Приложении показано, что использование формул (6)–(9) в уравнениях для $\mathbf{m}_j$ позволяет записать их в виде (П.12)

$$\left[\left(\omega+\frac{i}{T_2}\right)^2-\omega_{nj}^2\right]m_{x_j}(\omega)+\gamma_n\omega_{nj}Am_{z_j}\frac{H_n}{H'_E}\sum_j\lambda_{jj'}m_{x_{j'}}(\omega)+$$
$$+\gamma_n\omega_{nj}m_{z_j}\eta_\perp h_\perp(\omega)+\gamma_n\omega_{nj}m_{z_j}\eta_{\parallel j}h_\parallel(\omega)=0. \tag{11}$$

Там же приведены выражения для величин $\lambda_{jj'}$ (П.7) и ω_{nj} (П.13). Выражения для $m_{x_j}(\omega)$, $h_\perp(\omega)$, $h_\parallel(\omega)$ связаны с $m_{x_j}(t)$, $h_\perp(t)$, $h_\parallel(t)$ преобразованием Фурье (П.16).

Детерминант системы уравнений (11) определяет значения шести частот ЯМР. Отметим, что в [3] анализировались только частоты трех из этих линий, которые возбуждаются поперечным полем $\mathbf{h}_\perp$. Теперь мы рассмотрим возможности возбуждения всех шести линий.

С учетом эффекта усиления интенсивность $I_n(\omega)$ сигнала поглощения, который измерялся в экспериментах [3], определяется выражением

$$I_n(\omega)=\sum_j\eta_j\,\mathrm{Im}\,m_{x_j}(\omega), \tag{12}$$

где $\mathrm{Im}\,m_{x_j}(\omega)$ — мнимая часть решения системы (11) для частоты ω. Наиболее простой вид эти решения имеют в случаях $H\ll H_c$, $H\approx H_c$ и $H>H_c$. Анализ случаев $H\ll H_c$ и $H>H_c$ дал результаты, которые в пределах экспериментальных погрешностей согласуются с кривыми, приведенными в [1, 3]. По этой причине мы ограничимся только случаем $H\approx H_c$, поскольку он связан с новыми экспериментальными результатами, описанными в предыдущем разделе статьи.

При $H\approx H_c$ для величин $\lambda_{jj'}$ из (П.7) получаются следующие выражения:

$$\lambda_{22}=\lambda_{33}=\lambda_{55}=\lambda_{66}=\lambda_{26}=\lambda_{35}=-\lambda_{23}=-\lambda_{63}=-\lambda_{25}=-\lambda_{56}=$$
$$=0.5\left\{2\left[1-(H/H_c)^2\right]+\epsilon\right\}^{-1}, \tag{13}$$

где $\epsilon=2m_0/H_{E'}\approx10^{-2}$ (П.5).

Компоненты λ_{1j} и λ_{4j} не имеют особенностей при $H=H_c$, поэтому их влиянием будем пренебрегать. Вторая процедура, позволяющая существенно упростить систему уравнений (11), связана с переходом к новым переменным $m_{k\pm}$ $(k=1,2,3)$:

$$m_{1\pm}=m_{x_1}\pm m_{x_4},\quad m_{2\pm}=m_{x_2}\pm m_{x_5},\quad m_{3\pm}=m_{x_3}\pm m_{x_6}. \tag{14}$$

В результате система (11) распадается на четыре независимых уравнения:

$$\left[\left(\omega+\frac{i}{T_2}\right)^2-\omega_{n1}^2\right]m_{1-}=0,$$
$$\left[\left(\omega+\frac{i}{T_2}\right)^2-\omega_{nk}^2\right]m_{k+}+2\omega_{nk}m_0\gamma_n\eta_\perp h_\perp=0,\quad k=1,2,3, \tag{15}$$

и систему двух связанных уравнений:

$$\left[\left(\omega+\frac{i}{T_2}\right)^2-\omega_{n2}^2\right]m_{2-}+\frac{1}{2}\omega_{n2}\omega_{pc}(H)\frac{m_z}{m_0}(m_{2-}-m_{3-})+2\omega_{n2}\gamma_n\eta_{\|}h_{\|}m_z=0,$$
$$\left[\left(\omega+\frac{i}{T_2}\right)^2-\omega_{n3}^2\right]m_{3-}+\frac{1}{2}\omega_{n3}\omega_{pc}(H)\frac{m_z}{m_0}(m_{3-}-m_{2-})+2\omega_{n3}\gamma_n\eta_{\|}h_{\|}m_z=0, \tag{16}$$

где обе величины,

$$\omega_{pc}(H)=\omega_{n2}(H_c)\epsilon\Big/\left[\epsilon+2(1-(H/H_c)^2)\right] \tag{17}$$

и

$$\eta_{\|}=H_n/\sqrt{H_c(H_c-H)}, \tag{18}$$

имеют особенности при $H = H_c$. Согласно (15), компонента в спектре ЯМР, соответствующая m_{1-}, не возбуждается переменным полем, а компоненты m_{k+} возбуждаются поперечным полем $\mathbf{h}_{\perp}$. На рис. 4 спектр этих компонент представлен точками, а их свойства обсуждались в [3]. Новые результаты, которым на рис. 4 соответствуют светлые кружки, описываются решениями уравнений (16). Их вид сильно зависит от соотношения между разностью частот ω_{n2} и ω_{n3} (П.13),

$$\Delta=\omega_{n2}-\omega_{n3}=2H\sin(\alpha/2), \tag{19}$$

и величиной ω_{pc} (17). При $\Delta \gg \omega_{pc}$ частоты компонент m_{2-} и m_{3-} слабо отличаются от частот компонент m_{2+} и m_{3+}, возбуждаемых полем $\mathbf{h}_{\perp}$, что согласуется с результатами, представленными на рис. 4. При $\Delta \ll \omega_{pc}$ для частот компонент m_{2-} и m_{3-}, которые являются корнями секулярного уравнения для (16), получаются выражения

$$\Omega_2^2=0.5\left[\omega_{n2}^2(H)+\omega_{n3}^2(H)\right], \quad \Omega_3^2=\Omega_2\left[\Omega_2-\omega_{pc}(H)\right]. \tag{20}$$

При $H \to H_c$ частота Ω_2 приближается к значению $\omega_{n2}(H_c) = \gamma_n A M_0$ (П.13), а Ω_3 (с учетом (17)) стремится к нулю по закону

$$\Omega_3^2(H)=\Omega_2^2(H_c)\frac{1-(H/H_c)^2}{\epsilon/2+1-(H/H_c)^2}. \tag{21}$$

Рассчитанные по этим формулам спектры приведены на рис. 4 сплошными линиями.

После подстановки соответствующих решений системы (16) в (12) для интенсивностей $I_n(\omega)$ линий ЯМР на частотах Ω_2 и Ω_3 получаются следующие выражения:

$$I_n(\Omega_3)=2m_0\eta_{\|}^2\gamma_n h_{\|}T_2, \tag{22}$$

$$I_n(\Omega_2)=4I_n(\Omega_3)\left[\frac{\gamma_n H}{\omega_{pc}(H)}\right]^2\sin^2\frac{\alpha}{2}. \tag{23}$$

Из (18), (21), (22) следует, что интенсивность

$$I_n(\Omega_3)\propto\eta_{\|}^2\propto\frac{1}{H_c-H}\propto\frac{1}{\Omega_3(H)} \tag{24}$$

должна возрастать при уменьшении $\Omega_3(H)$. В эксперименте, как видно из рис. 6, она убывает. Причина этого расхождения в том, что формулы (22) и (23) получены из решения системы (16) в приближении $m_z = m_0$. Если его не делать, то формула (20) будет иметь вид

$$\Omega_3^2 = \Omega_2 \left[\Omega_2 - \omega_{pc}(H) m_z/m_0\right]. \tag{25}$$

Поскольку $m_0^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2$, то зависимость Ω_3 от m_z означает зависимость Ω_3 от амплитуды колебаний намагниченностей ядерных подрешеток m_j. Другими словами, если при малых амплитудах колебания m_j были в резонансе с переменным полем, то с ростом этой амплитуды условия резонанса начнут нарушаться и тем быстрее, чем больше величина $\omega_{pc}(H)$ и соответственно меньше Ω_3. Отсюда следует, что при достаточно больших $\omega_{pc}(H)$ интенсивность $I_n(\Omega_3)$ начнет убывать с уменьшением Ω_3.

Влияние различных нелинейных эффектов на стационарные сигналы ЯМР в условиях динамического сдвига частоты анализировались в работах [11, 13–18]. Если воспользоваться полученными в них формулами, то в исследованном интервале частот 310–380 МГц между $I_n(\Omega_3)$ и Ω_3 получается соотношение

$$I_n(\Omega_3) \propto \Omega_3^{1/3}, \tag{26}$$

которое качественно согласуется с результатами, представленными на рис. 6. Для количественного сравнения в теории необходимо дополнительно учесть влияние неоднородностей образца, поскольку рассматривается окрестность фазового перехода.

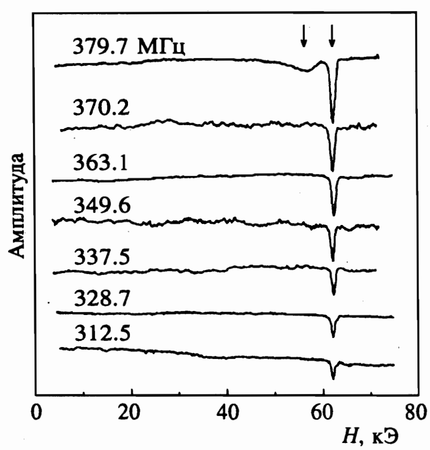

Рис. 6

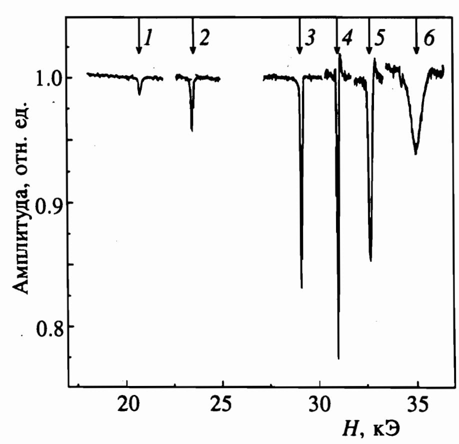

Рис. 7

Рис. 6. Экспериментальные записи низкочастотной ветви ЯМР $\Omega_3(H)$ при $T = 1.3$ K на нескольких частотах. Стрелки показывают положения центров линий ЯМР при 379.7 МГц

Рис. 7. Экспериментальные записи низкочастотной ветви ЯМР $\Omega_4(H)$ при $T = 1.3$ K на частотах 220.1 (*1*), 273.7 (*2*), 350.1 (*3*), 363.0 (*4*), 370.0 (*5*) и 375.2 (*6*) МГц

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из рис. 6, уменьшение интенсивности стационарных сигналов ЯМР, обусловленное нелинейными эффектами, существенно ограничивает интервал частот, в котором возможно наблюдение таких сигналов вблизи H_c. Аналогичная трудность имеет место и в случае малых полей $H \ll H_c$, исследованном в [1, 3]. В этом случае динамический сдвиг частоты наблюдается в гораздо более широкой области полей H, чем вблизи H_c, поэтому на записях сигналов ЯМР, представленных на рис. 7, указаны не только значения частот Ω, но и полей H. Из рис. 7 видно, что при уменьшении H и Ω (т. е. с ростом динамического сдвига частоты) интенсивность сигнала вначале растет, а затем падает. Если для описания этих сигналов воспользоваться уравнениями (11), в которых не учтены нелинейные эффекты, то для их интенсивностей $I_n(\Omega)$ (12) получается соотношение

$$I_n(\Omega) \propto \eta_\perp^2 \propto H^{-2}, \tag{27}$$

где $\eta_\perp^2$ определяется формулой (10). Как и (24), оно описывает рост $I_n(\Omega)$ при уменьшении Ω. Для более высоких значений динамического сдвига частоты, когда становятся существенными нелинейные эффекты, необходимо использовать те же формулы для I_n, которые приводят к соотношению (26). Тогда вместо (27) получается зависимость вида

$$I_n(\Omega_4) \propto H^{10/3}, \tag{28}$$

которая дает убывание I_n при уменьшении H.

Чтобы перейти к изучению свойств ядерных спинов при более низких частотах (более высоких значениях динамического сдвига частоты), есть три пути. Во-первых, можно увеличить амплитуду возбуждающего поля до значений, когда начнут сказываться гистерезисные явления, обусловленные нелинейностью динамического сдвига частоты [13–16]. На трехмерных антиферромагнетиках ($MnCO_3$, $CsMnF_3$) эти явления экспериментально изучались Тулиным [17]. Но он работал со слабыми полями H порядка 1 кЭ и меньше, когда велик коэффициент усиления $\eta_\perp$ (10). При $H \approx 20$ кЭ величина $\eta_\perp$ значительно меньше, поэтому в случае $CsMnBr_3$ для изучения гистерезисных явлений потребуются более мощные генераторы высокочастотного поля.

Во-вторых, можно использовать импульсные методики ЯМР, в частности, сигналы эха. Благодаря механизму формирования таких сигналов за счет модуляции частоты ЯМР, имеется резерв для увеличения их амплитуды в условиях большого динамического сдвига частоты. Возможности использования импульсных сигналов ЯМР для изучения свойств ядерных спинов с большим динамическим сдвигом частоты подробно обсуждались в обзоре [18].

Третья возможность изучения сигналов ЯМР при большом динамическом сдвиге частоты связана с параметрическим возбуждением ядерных спинов методом параллельной накачки [19]. Этот метод основан на том, что в условиях динамического сдвига частоты прецессия магнитных моментов ядер, как правило, становится эллиптической с эксцентриситетом, зависящим от магнитного поля. В результате переменное магнитное поле $\mathbf{h}_\parallel$ на удвоенной частоте ЯМР приводит к параметрической неустойчивости такой прецессии, если амплитуда $h(t)$ превышает пороговое значение h_0. Использование уравнений (11) приводит к следующему выражению для h_0:

$$h_0(\omega) = \frac{2}{T_2|\partial\omega_p/\partial H|}, \tag{29}$$

где ω_p — параметр динамического сдвига частоты. В $CsMnBr_3$ большой динамический сдвиг частоты имеет место в двух случаях: а) при $H \approx H_c$, когда $\omega_p(H_c) = \omega_{pc}$ (17); б) при $H \ll H_c$, когда $\omega_p(H)$ описывается выражением

$$\omega_p = \frac{12\epsilon\omega_{n1}}{9(H/H_c)^6 + 12\epsilon}. \tag{30}$$

Для этих двух случаев формула (29) принимает следующий вид:

а) при $H \approx H_c$ и $\epsilon \ll |1-(H/H_c)^2|$

$$h_0 = \frac{H_c|1-(H/H_c)^2|}{\omega_{pc}(H_c)T_2}; \tag{31}$$

б) при $H \ll H_c$ и $\epsilon \ll H/H_c$

$$h_0 = \frac{H}{3\omega_p(H)T_2}. \tag{32}$$

Формулы (31) и (32) можно использовать и для анализа пороговой амплитуды при параметрической накачке ядерных спиновых волн [20–22]. Для этого достаточно заменить величины T_2 и ω_p на $T_2(q)$ и $\omega_p(q)$, где q — волновой вектор волны.

Из приведенных формул видно, что пороговое значение амплитуды h_0 снижается с увеличением ω_p. Это означает, что условия наблюдения параметрического ЯМР улучшаются с ростом динамического сдвига частоты, а не ухудшаются, как в случае стационарного ЯМР.

В заключение авторы хотят искренне поблагодарить Н. М. Крейнес, Л. А. Прозорову, А. И. Смирнова, И. А. Фомина за плодотворное обсуждение и критические замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-02-16489 и 98-02-16572).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Как отмечалось во Введении, для вычисления интенсивностей стационарных сигналов ЯМР можно воспользоваться уравнениями, с помощью которых в [3] анализировался спектр частот ЯМР. Но для этого в них необходимо учесть взаимодействия с внешними переменными магнитными полями и с флуктуирующими полями, ответственными за ядерную магнитную релаксацию. Если пренебречь (из-за эффектов усиления [11]) прямым взаимодействием намагниченностей $\mathbf{m}_j$ ядерных подрешеток с переменным полем, а взаимодействие с флуктуирующими полями учесть в приближении времени релаксации, то получится система уравнений, совпадающая с обычными уравнениями Блоха [23] во внешнем $\mathbf{H}$ и сверхтонком $\mathbf{H}_{nj} = A\mathbf{M}_j$ [11] магнитных полях:

$$\begin{aligned} \frac{dm_{x_j}}{dt} &= \gamma_n\left(AM_{z_j} + H_{z_j}\right)m_{y_j} - \frac{m_{x_j}}{T_2}, \\ \frac{dm_{y_j}}{dt} &= -\gamma_n\left(AM_{z_j} + H_{z_j}\right)m_{x_j} + \gamma_n m_{z_j}AM_{x_j} - \frac{m_{y_j}}{T_2}, \end{aligned} \tag{П.1}$$

где (x_j, y_j, z_j) — системы координат, связанные с равновесными ориентациями векторов $\mathbf{m}_j \parallel \mathbf{H}_{nj} \parallel \mathbf{M}_j$ (отличием ориентации поля $\mathbf{H}_{nj} + \mathbf{H}$ от сверхтонкого $\mathbf{H}_{nj}$ мы пренебрегли, так как $H_{nj} \gg H$); A — константа сверхтонкого взаимодействия, γ_n — ядерное гиромагнитное отношение, T_2 — время поперечной ядерной магнитной релаксации.

Для малых колебаний m_j почти всегда можно заменить компоненты m_{zj} на равновесное значение m_0. Исключение составляют случаи колебаний с большим динамическим сдвигом частоты, когда становятся существенными нелинейные эффекты и приходится учитывать изменение компонент m_{z_j}. Однако в $CsMnBr_3$ по сравнению с двухподрешеточными трехмерными антиферромагнетиками эти эффекты никакой специфики не имеют, поэтому можно пользоваться формулами, полученными в [13–18].

Компоненты намагниченностей M_{z_j} электронных подрешеток при описании экспериментов по ЯМР всегда можно заменить на равновесные значения M_j (из-за слабого влияния сверхтонкого взаимодействия на колебания M_j).

В уравнениях (П.1) отсутствуют компоненты M_{y_j}. Как и в [3], ими пренебрегалось, поскольку сильная одноосная анизотропия препятствует выходу подрешеток из базисной плоскости ($M_{y_j} \ll M_{x_j}$). Компоненты M_{x_j} в (П.1) можно записать в виде суммы трех слагаемых:

$$M_{x_j} = M_{x_j}^{(h_\perp)} + M_{x_j}^{(h_\parallel)} + M_{x_j}^{(m)}, \tag{П.2}$$

где $M^{(h_\perp)}$ и $M^{(h_\parallel)}$ обусловлены взаимодействием с поперечным $\mathbf{h}_\perp$ и продольным $\mathbf{h}_\parallel$ переменными магнитными полями, а компоненты $M_{x_j}^{(m)}$ — сверхтонким взаимодействием с колебаниями $\mathbf{m}_j$. Для вычисления $M_{x_j}^{(m)}$ в [3] использовались уравнения, в которых принималась во внимание только одна низкочастотная ветвь АФМР. Здесь мы использовали тот факт, что частоты ЯМР гораздо меньше частот АФМР (с учетом сверхтонкой щели в спектре магнонов [12]), поэтому можно пренебречь кинетической энергией в выражении для функции Лагранжа, описывающей поведение $\mathbf{M}_j$ [24]. В этом приближении уравнения для M_{x_j} могут быть получены из условия минимума потенциальной энергии для M_{x_j} с учетом сверхтонкого взаимодействия. При этом получаются уравнения, которые применимы при любых значениях поля H, хотя мягкие моды при $H = 0$ и $H = H_c$ отличаются по симметрии:

$$\begin{aligned}
&a_1 M_{x_1}^{(m)} - b_1\left(M_{x_2}^{(m)} + M_{x_3}^{(m)}\right) = (H_n/H_{E'})(m_{x1} + m_{x4}),\\
&-b_1 M_{x_1}^{(m)} + a_2 M_{x_2}^{(m)} + b_2 M_{x_3}^{(m)} = (H_n/H_{E'})(m_{x2} + m_{x6}),\\
&-b_1 M_{x_1}^{(m)} + b_2 M_{x_2}^{(m)} + a_2 M_{x_3}^{(m)} = (H_n/H_{E'})(m_{x3} + m_{x6}),
\end{aligned} \tag{П.3}$$

$$M_{x_1}^{(m)} = M_{x_4}^{(m)}, \quad M_{x_2}^{(m)} = M_{x_6}^{(m)}, \quad M_{x_3}^{(m)} = M_{x_5}^{(m)}, \tag{П.4}$$

где $H_n = AM_0$,

$$\begin{aligned}
&b_1 = \cos\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2 - (H/H_c)^2}, \quad b_2 = \cos\alpha = 2b_1^2 - 1,\\
&a_1 = \left(\frac{H}{H_c}\right)^2 + 2b_1 + \epsilon, \quad a_2 = b_1 - \left[1 - \left(\frac{H}{H_c}\right)^2\right] b_2 + \epsilon, \quad \epsilon = \frac{2Am_0}{H_{E'}},
\end{aligned} \tag{П.5}$$

Am_0 — статическое сверхтонкое поле, действующее со стороны ядер на электроны и ответственное за сверхтонкую щель в спектре АФМР [11]; $H_{E'} = 3$ кЭ — эффективное поле внутриплоскостного обмена, α — угол между векторами $\mathbf{M}_2$ и $\mathbf{M}_3$ (рис. 1); H_c — критическое поле перехода в коллинеарную фазу. При $T > 1$ К

$$\epsilon = \frac{2Am_0}{H_{E'}} = \frac{2H_n}{H_{E'}} \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \frac{\hbar\gamma_n H_n}{kT} \le 10^{-2},$$

поэтому далее учитывались только линейные поправки по ϵ. Решение системы (П.3), (П.4) имеет вид

$$M_{x_j}^{(m)} = \frac{H_n}{H_{E'}} \sum_{j'} \lambda_{jj'} m_{x_{j'}}, \tag{П.6}$$

где

$$\begin{gathered} \lambda_{11} = \lambda_{44} = (a_2^2 - b_2^2)/\mathscr{D}, \quad \lambda_{1j} = \lambda_{4j} = b_1(a_2 - b_2)/\mathscr{D}, \\ \lambda_{22} = \lambda_{33} = \lambda_{55} = \lambda_{66} = \lambda_{26} = \lambda_{35} = (a_1 a_2 - b_1^2)/\mathscr{D}, \\ \lambda_{23} = \lambda_{63} = \lambda_{25} = \lambda_{65} = (b_1^2 - a_1 b_2)/\mathscr{D}, \quad \lambda_{jj'} = \lambda_{j'j}; \end{gathered} \tag{П.7}$$

а

$$\mathscr{D} = (a_2 - b_2)\left[a_1(a_2 + b_2) - 2b_1^2\right] \tag{П.8}$$

— детерминант системы (П.3). При $H \le H_c$ из (П.5) и (П.8) имеем

$$\mathscr{D}(H) = [b_1(H) + 1]\left[1 - (H/H_c)^2 + \epsilon\right]\left[3b_1(H)\epsilon + (H/H_c)^6 b_1(H)(b_1(H) + 1)^2\right], \tag{П.9}$$

а при $H \ge H_c$

$$\mathscr{D} = \left[(H/H_c)^2 - 1 + \epsilon\right](H/H_c)^2\left[(H/H_c)^2 + 3\right]. \tag{П.10}$$

В точках $H = 0$ и $H = H_c$ детерминант $\mathscr{D}(H)$ принимает минимальные значения:

$$\mathscr{D}(0) = 9\epsilon/4, \quad \mathscr{D}(H_c) = 4\epsilon, \tag{П.11}$$

а компоненты $M_{x_j}^{(m)}$ — максимальные значения.

С учетом (П.2), (П.6), (7), (9) и (10) уравнения (П.1) можно записать в виде

$$\begin{gathered} \left[\left(\omega + \frac{i}{T_2}\right)^2 - \omega_{nj}^2\right] m_{x_j}(\omega) + \gamma_n \omega_{nj} A m_{z_j} \frac{H_n}{H_{E'}} \sum_{j'} \lambda_{jj'} m_{x_j}(\omega) + \\ + \gamma_n \omega_{nj} m_{z_j} \eta_\perp h_\perp(\omega) + \gamma_n \omega_{nj} m_{z_j} \eta_{\|_j} h_\|(\omega) = 0, \end{gathered} \tag{П.12}$$

где

$$\begin{aligned} \omega_{n1} &= \omega_{n4} = \gamma_n A M_1, \\ \omega_{n2} &= \omega_{n5} = \gamma_n A M_2 + H\sin(\alpha/2), \\ \omega_{n3} &= \omega_{n6} = \gamma_n A M_2 - H\sin(\alpha/2) \end{aligned} \tag{П.13}$$

— несмещенные (не возмущенные динамическим сдвигом) частоты ЯМР, а

$$\eta_\perp = A\chi_\perp = H_n/H \tag{П.14}$$

и

$$\eta_{\|2} = \eta_{\|6} = -\eta_{\|3} = -\eta_{\|5} = \eta_{\|} = A\chi_{\|}, \quad \eta_{\|1} = \eta_{\|4} = 0 \tag{П.15}$$

— коэффициенты усиления для полей $h_\perp$ и $h_\|$; переменные $m_{x_j}(\omega)$, $h_\perp(\omega)$ и $h_\|(\omega)$ связаны с $m_{x_j}(t)$, $h_\perp(t)$ и $h_\|(t)$ преобразованием Фурье:

$$m_{x_j}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) m_{x_j}(t)dt. \tag{П.16}$$

Для $h_\perp(\omega)$ и $h_\|(\omega)$ имеют место аналогичные соотношения.

Литература

1. А. С. Боровик-Романов, Б. С. Думеш, С. В. Петров, А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **66**, 725 (1997).
2. Б. С. Думеш, С. В. Петров, А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **67**, 988 (1998).
3. А. С. Боровик-Романов, Б. С. Думеш, С. В. Петров, А. М. Тихонов, ЖЭТФ **113**, 352 (1998).
4. J. Goodyear and D. J. Kennedy, Acta Cristallogr. B **28**, 1640 (1974).
5. M. Eibischutz, R. C. Sherwood, F. S. L. Hsu, and D. E. Cox, in *Proc. of the 18-th Annual Conf. on Magnetism and Magnetic Materials* (Denever, 1972), AIP Conf. Proc. No. 10, AIP, New York (1973), p. 684.
6. B. D. Gaulin, T. E. Mason, M. F. Collins, and J. Z. Larese, Phys. Rev. Lett. **62**, 1380 (1989).
7. B. D. Gaulin, M. F. Collins, and W. J. L. Buyers, J. Appl. Phys. **61**, 3409 (1987).
8. И. А. Зализняк, Л. А. Прозорова, С. В. Петров, ЖЭТФ **97**, 359 (1990).
9. S. I. Abarzhi, A. N. Bazhan, L. A. Prozorova, and I. A. Zaliznyak, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 3307 (1992).
10. A. V. Chubukov, J. Phys. C **21**, 441 (1988).
11. М. И. Куркин, Е. А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение*, Наука, Москва (1990).
12. И. А. Зализняк, Н. Н. Зорин, С. В. Петров, Письма в ЖЭТФ **64**, 433 (1996).
13. P. G. de Gennes, P. Pincus, F. Hartmann-Bourtron, and J. M. Winter, Phys. Rev. **129**, 1105 (1963).
14. М. И. Куркин, Письма в ЖЭТФ **28**, 675 (1978).
15. М. И. Куркин, Ю. Г. Райдугин, В. Н. Седышкин, Ф. П. Танкеев, ФТТ **32**, 1577 (1990).
16. М. И. Куркин, ФТТ **33**, 1805 (1991).
17. В. А. Тулин, ЖЭТФ **55**, 831, (1968); **78**, 149, (1980).
18. А. С. Боровик-Романов, Ю. М. Буньков, Б. С. Думеш и др., УФН **142**, 537 (1984).
19. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Наука, Москва (1994), с. 285.
20. P. M. Richards and L. M. Hinderks, Phys. Rev. **183**, 575 (1969).
21. B. T. Adams, L. W. Hinderks, and P. M. Richards, J. Appl. Phys. **41**, 931 (1970).
22. V. I. Ozhogin and A. Yu. Yakubovsky, Phys. Lett. **43**, 505 (1973).
23. F. Bloch, Phys. Rev. **40**, 460 (1946).
24. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980).