

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Влияние квантовых флуктуаций на магнитные свойства квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков

Б.С. Думеш

Дан обзор экспериментов по исследованию влияния квантовых флуктуаций на намагниченность и средние спины магнитных подрешеток квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков (АФ). В магнитных измерениях обнаружены малая намагниченность по сравнению со случаем классических спинов, нелинейный рост параллельной восприимчивости в магнитном поле, остаточная анизотропия намагниченности в полях, больших поля переориентационного перехода. По ^{55}Mn ЯМР измерена полевая зависимость средних спинов магнитных подрешеток и обнаружена анизотропия их значений для магнитно-неэквивалентных АФ цепочек. Результаты интерпретируются на основе спин-волновой теории квантовых флуктуаций в антиферромагнетиках. В CsMnI_3 при $H||C_6$ обнаружена новая магнитная фаза. Показано, что она обусловлена анизотропией средних спинов подрешеток.

PACS numbers: 75.25. + z, 75.30.Cr, 76.60. -d

Содержание

1. Введение (403).
 2. Магнитные свойства квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков (404).
 - 2.1. Магнитные структуры и фазовые диаграммы. 2.2. Антиферромагнитный резонанс.
 3. Квантовые флуктуации и намагниченность (407).
 - 3.1. Особенности намагниченности, связанные с квантовыми флуктуациями. 3.2. Анизотропия редукции спинов в неэквивалентных АФ-цепочках.
 4. ^{55}Mn ЯМР в квазиодномерных треугольных антиферромагнетиках (408).
 - 4.1. Особенности ЯМР в многоподрешеточных АФ. 4.2. ^{55}Mn ЯМР в CsMnBr_3 . 4.3. ^{55}Mn ЯМР в CsMnI_3 . 4.4. ^{55}Mn ЯМР в RbMnBr_3 .
 5. Редукция спинов Mn^{2+} и ее подавление магнитным полем в квазиодномерных треугольных антиферромагнетиках (413).
 6. Природа промежуточной магнитной фазы в CsMnI_3 (415).
 7. Заключение (417).
- Список литературы (417).

1. Введение

Проблема определения основного магнитного состояния антиферромагнитных диэлектриков имеет давнюю и драматичную историю. В простейшей теории, развитой

Неелем, оно описывается антипараллельным упорядочением соседних магнитных моментов с определенными значениями среднего спина в каждом узле магнитной решетки $\langle S \rangle = S$ (спин магнитного иона). Однако легко показать, что соответствующая этому состоянию волновая функция не является собственной для оператора гейзенберговского обменного взаимодействия. Приведем высказывание А.С. Боровика-Романова, четко поясняющее суть проблемы: "Состояние идеального антиферромагнитного порядка в кристаллической решетке не соответствует минимуму ее энергии. Это связано с тем, что в отличие от ферромагнитного случая в антиферромагнетике при обмене двух соседних спинов происходит нарушение строгого порядка чередующихся спинов. Таким образом, сама природа обменного взаимодействия делает неустойчивым состояние со строгим разделением спинов на две подрешетки" [1].

Волновую функцию истинного основного состояния можно представить в виде разложения по ортонормированной системе волновых функций, соответствующих определенному набору поворотов спина. При этом модуль среднего значения проекции спина узла на ось квантования $\langle S \rangle$ будет меньше номинала S . Такие повороты спинов в целом приводят к уменьшению энергии $\mathcal{E}$, хотя диагональная часть обменной энергии при этом увеличивается [2]:

$$-NjS^2z > \mathcal{E}_g > -NjS^2z \left(1 + \frac{1}{zS}\right). \quad (1)$$

Здесь слева стоит энергия неелевского состояния, N — полное число спинов, z — число ближайших соседей.

Это явление, называемое редукцией спинов в АФ, в течение многих лет привлекает внимание как теоретиков, так и экспериментаторов. Процедуры вычислений редук-

Б.С. Думеш. Институт спектроскопии РАН
142092 г. Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 334-02-39. E-mail: dumesh@isan.troitsk.ru

Статья поступила 3 июля 1999 г.,
после доработки 9 февраля 2000 г.

ции спинов можно продемонстрировать, исходя из простого гамильтониана с гейзенберговским обменным взаимодействием и одноионной анизотропией

$$\mathcal{H} = 2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - D \sum_i (\hat{S}_i^z)^2. \quad (2)$$

Для определения его основного состояния сначала с помощью преобразования Хольштейна–Примакова проводится его разложение по операторам рождения и уничтожения спиновых волн (a_k^+, a_k) :

$$H' = \sum_k A_k a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \sum_k (B_k a_k^+ a_{-k}^+ + B_k^* a_k a_{-k}), \quad (3)$$

а затем основное состояние находится диагонализацией этого гамильтониана (преобразование Боголюбова). В результате для $\Delta S = S - \langle S \rangle$ получается выражение [2]

$$\Delta S = \frac{1}{2} \int \left(\frac{A_k}{\hbar \omega(k)} - 1 \right) dk, \quad (4)$$

где

$$\hbar \omega(k) = (A_k^2 - |B_k|^2)^{1/2} \quad (5)$$

— энергия спиновых волн. Таким образом, редукция средних спинов в АФ связана со спин-волновыми квантовыми флуктуациями.

Величина редукции спинов для 3D АФ невелика. Согласно расчетам Андерсона [2] для простой кубической решетки $\Delta S \approx 0,078$, т.е. эффект хорошо заметен только для малых спинов $S = 1/2$. Однако эксперименты с такими ионами (Cu^{2+}) трудно интерпретировать из-за сложности точного учета орбитальных эффектов, которые имеют порядок величины $g - 2$, где g — электронное гиромагнитное отношение, и сравнимы с искомой редукцией спинов. Ситуация существенно проще для ионов в S-состоянии — Fe^{3+} , Mn^{2+} ($^6\text{S}_{5/2}$), однако для них редукция составляет всего 3–5 %.

Существуют два регулярных метода измерения значений средних магнитных моментов — по амплитуде брэгговских пиков в упругом рассеянии нейтронов и по величинам сверхтонких полей на ядрах магнитных ионов. Точность первого метода ограничена необходимостью учета эффектов экстинкции (ослабления и перерассеяния) пучка нейтронов и, как правило, не превышает 3–5 %. Точность измерения сверхтонких полей по магнитному резонансу на ядрах магнитных ионов в магнитодиэлектриках на порядок выше. Но для вычисления $\langle S \rangle$ необходимо независимо определить сверхтонкую константу A . Она находится из сверхтонкого расщепления спектра ЭПР того же иона, включенного в виде слабой примеси в изоморфную данному веществу немагнитную матрицу (например, $\text{MnO} \leftrightarrow \text{Mg}_{0,999}\text{Mn}_{0,001}\text{O}$). Однако точность измерения сверхтонкой константы также недостаточна для измерения тонких эффектов.

В результате такой сложной экспериментальной ситуации интерес к проблеме редукции спинов в АФ в 70–80-е годы заметно упал, и нам не известны обзоры по этой тематике, вышедшие между серединой 70-х годов и 1993 г. [3]. "Второе дыхание" проблема измерения редукции спинов обрела в конце 80-х годов в связи с экспериментами в квази-1D АФ, где связанные с ней эффекты оказались существенно больше и уверенно наблюдаемыми в экспериментах по рассеянию нейтронов.

Кроме того, при $j'/j \leq 10^{-2}$ значительно проще вычислять интегралы типа (4), где j' — мецепочечный обмен. Результаты расчета для квадратных и треугольных решеток с учетом кинематического взаимодействия [4] и сравнение с экспериментами для пяти квази-1D АФ приведены в [3] и продемонстрировано их совпадение с точностью 10 %. В связи с большой редукцией спинов в квази-1D АФ появилась возможность исследовать эффекты более высокого порядка, в частности полевые зависимости среднего спина. Качественно влияние магнитного поля на $\langle S \rangle$ легко видно из формулы (4). Существенный вклад в редукцию вносят полюса подынтегрального выражения, т.е. области $\omega_c(k) \approx 0$. При наложении поля в спектре спиновых волн появляются щели и величина интеграла (соответственно, редукция спинов) уменьшается. Этот эффект получил название "подавление квантовых флуктуаций магнитным полем" и интенсивно изучается в последние годы. С экспериментальной точки зрения его исследование также более предпочтительно, так как оно сводится к относительным измерениям, обладающим большей точностью.

Редукция спинов и, соответственно, эффекты, связанные с подавлением квантовых флуктуаций наибольшей величины достигают в квазиодномерных треугольных АФ. Как будет показано, квантовые флуктуации не только приводят к заметной перенормировке магнитных параметров этих веществ, но и инициируют новые магнитные фазовые переходы. Их описанию посвящен данный обзор. Он строится следующим образом: в разделе 2 рассмотрены магнитные свойства этих соединений; в разделе 3 изложены результаты измерений намагниченности в CsMnBr_3 и CsNiCl_3 , где впервые проявились эффекты подавления квантовых флуктуаций; в разделе 4 описаны измерения средних спинов ионов Mn^{2+} и их полевых зависимостей в CsMnBr_3 , RbMnBr_3 и CsMnI_3 по ^{55}Mn ЯМР, а также обнаруженная в последнем веществе новая магнитная фаза; в разделе 5 интерпретируются результаты по средним спинам и их полевым зависимостям; в разделе 6 обсуждается природа новой магнитной фазы.

2. Магнитные свойства квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков

2.1. Магнитные структуры и фазовые диаграммы

К квазиодномерным АФ с треугольной магнитной структурой относятся около двух десятков соединений с химической формулой ABX_3 , где A — Rb или Cs, B — атом переходного металла, X — атом галогена. Они имеют близкую кристаллографическую структуру [5] (рис. 1). Ионы B^{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. Элементарная ячейка содержит две формульных единицы и имеет симметрию D_{6h}^4 . Все ионы B^{2+} кристаллографически эквивалентны.

Расстояние между соседними вдоль цепочки ионами B^{2+} приблизительно в 2 раза меньше, чем с соседними в плоскости. Соответственно величина j обменного интеграла между ними в несколько сот раз больше по сравнению с мецепочечным j' . Мы рассмотрим только

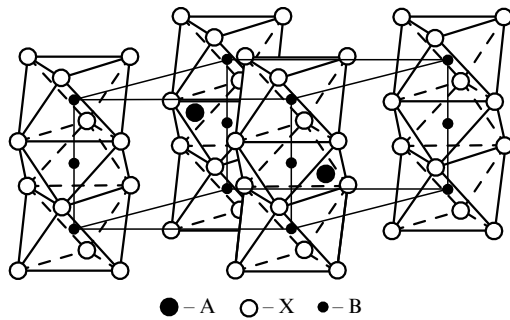


Рис. 1. Кристаллическая структура квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков типа ABX_3 .

случай, когда оба обмена антиферромагнитны. За счет междоцепочечного обмена j' при $T \approx 10$ К в этих веществах возникает магнитное упорядочение. При этом спины B^{2+} в цепочках упорядочены антиферромагнитно, а взаимная поляризация цепочек определяется j' и кристаллической анизотропией. Вследствие фрустрированности АФ-обменного упорядочения на плоской гексагональной сетке в этих веществах реализуются "треугольные" шестиподрешеточные магнитные структуры — в малых полях спины соседних в плоскости ионов B^{2+} лежат на сторонах равносторонних треугольников.

Из-за нетривиальности таких магнитных структур их исследованию уделяется большое внимание. Например, вышедший в 1997 г. обзор Коллинза и Петренко [6] по магнитным свойствам таких веществ содержит 300 работ. Магнитные свойства этих соединений с ионами V, Mn, Ni в первом приближении описываются модельным гейзенберговским гамильтонианом системы эквивалентных спинов с учетом одноионной анизотропии и зеемановской энергии магнитных моментов во внешнем поле H :

$$\mathcal{H} = 2j \sum_i S_i S_{i+\Delta_x} + 2j' \sum_i S_i S_{i+\Delta_\perp} + D \sum_i (S_i^z)^2 - g\mu_B H \sum_i S_i^z, \quad (6)$$

где g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора, $j > 0$, $j' > 0$ — интегралы антиферромагнитного обменного взаимодействия, D — константа анизотропии. Первое слагаемое описывает обменное взаимодействие вдоль оси C_6 , второе — обменное взаимодействие в плоскости, перпендикулярной C_6 .

В CsMnBr_3 и ванадатах $D > 0$ (легкоплоскостная анизотропия), поэтому спины B^{2+} ориентированы в гексагональной плоскости образца и в отсутствии магнитного поля образуют правильные треугольники. Так как анизотропия в этой плоскости исчезающе мала, в слабых магнитных полях спиновая структура ориентируется так, что одна из биссектрис треугольника направлена вдоль $H_\perp$ (рис. 2) (проекции поля обозначены относительно C_6).

Поведение легкоплоскостных треугольных АФ в сильном магнитном поле определяется соотношением между междоцепочечным обменом j' и анизотропией. CsMnBr_3 (и RbMnBr_3 , о котором пойдет речь ниже) представляет случай сильной анизотропии: $D > 3j'$. Поэтому при любых магнитных полях, приложенных в

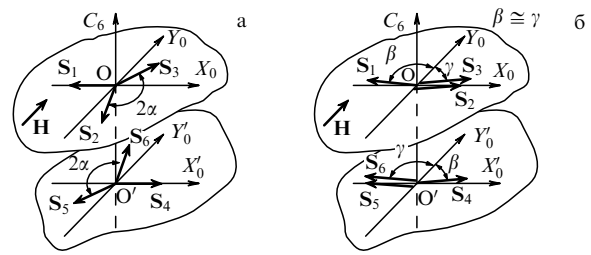


Рис. 2. Низкотемпературная магнитная структура квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков с сильной легкоплоскостной анизотропией (CsMnBr_3) при $|H| \ll H_C$ (а) и $|H| > H_C$ (б).

базисной плоскости, спины Mn^{2+} из нее не выходят, а происходит деформация спинового треугольника так, что угол при его основании уменьшается по закону [7]

$$\cos \alpha = \frac{1}{2-z}, \quad z = \frac{H^2}{H_C^2}, \quad (7)$$

обращаясь в нуль в поле $H_C = (48jj')^{1/2}S$ (для CsMnBr_3 $H_C = 64$ кЭ при $T = 1,8$ К [8]). При H_C происходит фазовый переход второго рода в коллинеарную структуру, состоящую из антиферромагнитно упорядоченных ферримагнитных плоскостей с соотношением спинов 2:1. При выходе магнитного поля из гексагональной плоскости положение перехода задается формулой

$$H_C^2(\phi) = H_C^2 \frac{d-1}{d \cos^2 \phi - 1}, \quad (8)$$

где $d = D/3j'$, а ϕ — угол между полем и гексагональной плоскостью. Магнитная структура и фазовая диаграмма CsMnBr_3 достаточно хорошо исследованы по измерениям намагниченности и рассеяния нейтронов [8–11]¹.

В никелатах и CsMnI_3 $D < 0$ (легкоосная анизотропия), поэтому спины B^{2+} стремятся выстроиться вдоль оси C_6 . Однако установлению такой коллинеарной структуры препятствует междоцепочечный обмен j' . Реальная магнитная структура является результатом компромисса между анизотропией и обменом. При этом у трети АФ-цепочек спины направлены вдоль оси C_6 (спины S_A), а остальные спины (S_B) образуют с ней угол, определяемый формулой [6]

$$\cos \Theta = \frac{1}{2 - D/3j'}. \quad (9)$$

Таким образом, создается компланарная шестиподрешеточная магнитная структура², в которой антиферромагнитные цепочки (А и В) магнитно-неэквивалентны (рис. 3). В отсутствии магнитного поля спиновая плоскость может свободно вращаться относительно оси C_6 , а в поле она разворачивается так, что ее нормаль параллельна $H_\perp$.

При $H \parallel C_6$ такая структура энергетически невыгодна и в поле $H_{sf} \approx (16DjS^2)^{1/2}$ происходит спин-флоп переход, в результате которого все спины B^{2+} ориентированы в гексагональной плоскости. При отклонении направле-

¹ Критические свойства треугольных антиферромагнетиков рассмотрены в обзоре [12].

² Плоскость, которой параллельны спины B^{2+} , мы в дальнейшем будем называть спиновой плоскостью.

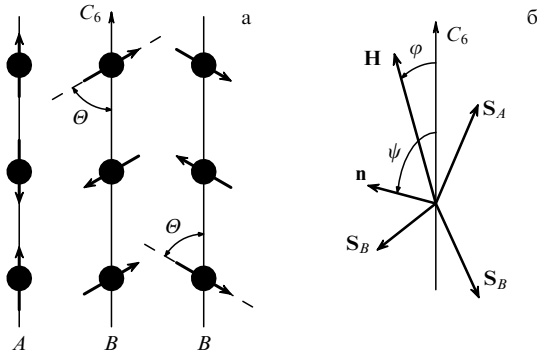


Рис. 3. Низкополевая магнитная структура легкоосных квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков (а), положение спиновой плоскости относительно магнитного поля и кристаллических осей (б).

ния внешнего поля от оси C_6 разворот спиновой плоскости осуществляется плавно, так что [13]

$$\tan 2\psi = \frac{H^2 \sin 2\varphi}{H^2 \cos 2\varphi - H_{sf}^2}, \quad (10)$$

где ψ — угол между нормалью к спиновой плоскости $\mathbf{n}$ и C_6 , φ — угол между $\mathbf{H}$ и C_6 (рис. 3б).

Непосредственный переход из парамагнитной фазы в низкополевую невозможен, поэтому они разделены промежуточной фазой, в которой упорядочены только проекции спинов на ось C_6 . Соответственно, существуют две температуры Нееля T_{N1} и T_{N2} . При этом все три магнитоупорядоченные и парамагнитная фазы сосуществуют в одной мультикритической точке ($T_m = 10$ К, $H_m = 60$ кЭ для CsMnI_3). Таким образом, мы описали H - T -фазовую диаграмму легкоосных треугольных антиферромагнетиков, приведенную для CsMnI_3 на рис. 4 [14].

Магнитная восприимчивость треугольных антиферромагнетиков в малых полях анизотропна. Эту анизотропию удобно описывать феноменологическим параметром $\eta = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/\chi_{\perp}$, где $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ — восприимчивости в поле, параллельном и перпендикулярном нормали к спиновой плоскости. Для классических спинов

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{16Dj}, \quad \eta = 1. \quad (11)$$

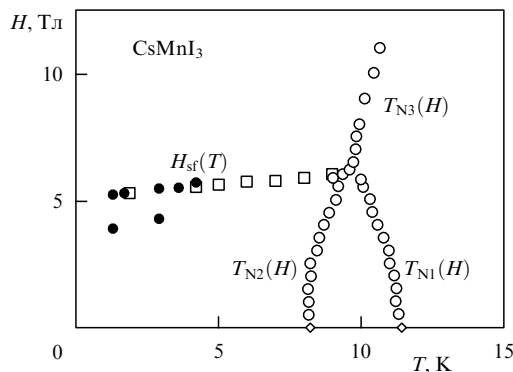


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма CsMnI_3 при $H \parallel C_6$: $\circ$, $\square$ — данные [14], $\bullet$ — из спектра ^{55}Mn ЯМР.

Особенности восприимчивости, связанные с подавлением квантовых флуктуаций магнитным полем, рассмотрены ниже.

2.2. Антиферромагнитный резонанс

Резонансные свойства треугольных АФ исследованы довольно подробно. Мы рассмотрим только важные для дальнейшего результаты по низколежащим модам антиферромагнитного резонанса (АФМР) в легкоплоскостных соединениях с сильной анизотропией (CsMnBr_3) и легкоосных веществах. Теория АФМР в легкоплоскостных треугольных АФ развита в работах [7, 15], а эксперимент в CsMnBr_3 проводился в [16, 17]. Существует бесщелевая (голдстоуновская) мода АФМР ω_{e1} (в обозначениях [16]), связанная с крутильными колебаниями спиновой плоскости. При $H \parallel C_6$ $\omega_{e1} = 0$, а при $H \perp C_6$ в малых полях частота этой моды описывается выражением

$$\frac{\omega_{e1}}{\gamma_e} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{H^3}{H_C^2}. \quad (12)$$

При $H \rightarrow H_C$ $\omega_{e1} \rightarrow \gamma_e H_C$, и после перехода $\omega_{e1} = \gamma_e H$. В промежуточных полях аналитическое выражение для ω_{e1} отсутствует и ее спектр вычисляется из уравнения, полученного в [7].

Кроме того, имеется "дыхательная" мода АФМР ω_{e5} , связанная с колебаниями угла при вершине спинового треугольника. При $H = 0$ $\omega_{e5} \approx 190$ ГГц (CsMnBr_3). Однако при $H \rightarrow H_C$ щель в этой ветви стремится к нулю по закону

$$\omega_{e5}^2 = \gamma_e^2 (H_C^2 - H^2). \quad (13)$$

Существенно, что в этой моде участвуют только спины скошенных к магнитному полю подрешеток и возбуждается она при параллельной ориентации постоянного и высокочастотного магнитных полей [15]. Обе эти моды наблюдались экспериментально, и полученные спектры удовлетворительно согласуются с теорией. Остальные ветви АФМР в CsMnBr_3 расположены достаточно высоко.

В легкоосных треугольных АФ существуют три моды АФМР, активационный характер которых связан с релятивистской анизотропией или внешним магнитным полем [13, 18]. В нашем изложении мы будем, в основном, следовать работе [13], где теория АФМР строится на основе макроскопической динамики магнетиков [19].

Одна из мод (e_2 в обозначениях [13]) соответствует крутильным колебаниям спиновой плоскости относительно оси C_6 и в отсутствии поля является бесщелевой. Спектр ее определяется формулой

$$\omega_{e2}^2 = \gamma_e^2 \frac{\eta}{2} \left[(H^4 + H_{sf}^4 - 2H^2 H_{sf}^2 \cos 2\varphi)^{1/2} + H^2 - H_{sf}^2 \right], \quad (14)$$

которую при $H \ll H_C$ можно упростить:

$$\frac{\omega_{e2}}{\gamma_e} = \frac{\sqrt{\eta} H H_{sf} \sin \varphi}{\sqrt{H_{sf}^2 - H^2}}. \quad (15)$$

Существенно, что в этой моде участвуют только спины S_B .

Щели в остальных модах определяются релятивистскими инвариантами второго

$$\omega_{e1}^2(0) = \gamma_e^2 H_{sf}^2 \quad (16)$$

и шестого порядков (мода e_3). Так как существует четыре таких инварианта, поведение ω_{e3} в поле в общем случае достаточно произвольно:

$$\omega_{e3}^2(H) = \frac{\gamma_e^2}{\chi_\perp} \frac{36\eta}{1+\eta} \frac{H_{sf}^2 - H^2}{\eta H_{sf}^2 + H^2} F(H), \quad (17)$$

где

$$F(H) = b_1 + b_2 H^2 + b_3 H^4 + b_4 H^6. \quad (18)$$

Релятивистские инварианты шестого порядка определяют также ориентацию спиновых треугольников в спиновой плоскости и для систем, описываемых гамильтонианом (6), могут быть вычислены. Расчет при $H||C_6$ [13] дает

$$F(H) = \frac{D^3 S^2}{216j'^2} \left(1 - \frac{H^2}{H_{sf}^2}\right)^3. \quad (19)$$

Измеренные в эксперименте спектры АФМР в CsNiCl_3 [16] и CsMnI_3 [13, 20, 21] достаточно хорошо совпадают с расчетом, однако для второго вещества полученная из отношения щелей ω_{e1}/ω_{e3} величина D/j' заметно отличается от определенной из угла спинового треугольника (формула (9)).

3. Квантовые флуктуации и намагниченность

3.1. Особенности намагниченности, связанные с квантовыми флуктуациями

Квантовые флуктуации и их подавление магнитным полем оказывают существенное влияние на магнитные свойства квазиодномерных магнетиков. Наиболее явно оно проявляется в перенормировке констант спинового гамильтониана (6) и существенном отличии намагниченностей от значений, вычисленных для классических спинов (11). На рисунках 5, 6 приведен полевой ход

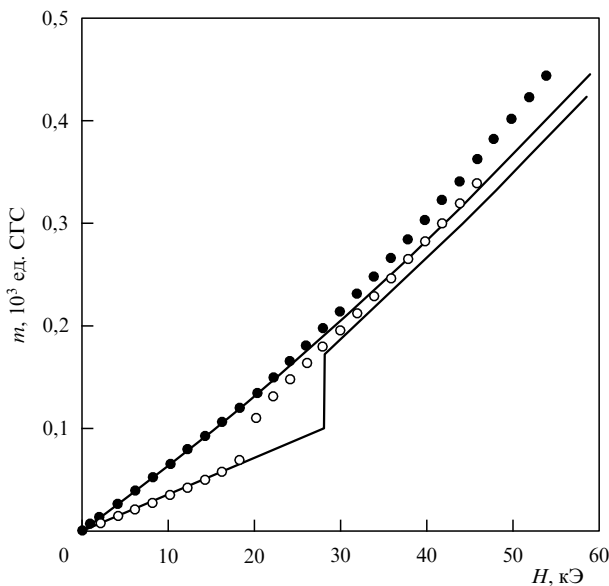


Рис. 5. Полевой ход намагниченности CsNiCl_3 при $H||C_6$ (о) и $H \perp C_6$ (•) [22]. Сплошные линии — расчет [25].

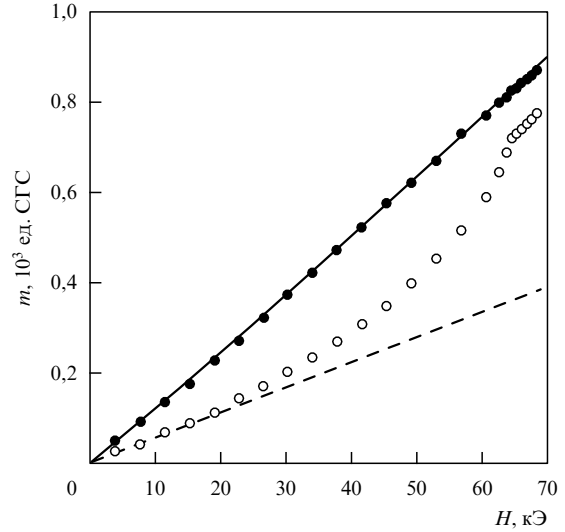


Рис. 6. Полевой ход намагниченности CsMnBr_3 при $H \perp C_6$ (о) и $H||C_6$ (•) [8]. Сплошная линия — расчет, штриховая — низкополевая асимптотика [25].

намагниченностей CsMnBr_3 и CsNiCl_3 , измеренных при низких температурах в [8, 22]. Обращают на себя внимание три особенности: малая величина намагниченностей по сравнению с пределом для классических спинов, нелинейный рост $m_\perp$ в сильных магнитных полях, особенно заметный для CsNiCl_3 , и остаточная анизотропия намагниченности выше переориентационного фазового перехода. В работе Зализняка [22] первая особенность была связана с перенормировкой констант спинового гамильтониана, а вторая — с поевым ростом средних спинов магнитных подрешеток, обусловленным подавлением квантовых флуктуаций. В [22] из данных по намагниченности был вычислен полевой ход средних спинов. Как показано в следующем разделе, порядок величины эффекта определен правильно, но действительность оказалась существенно интереснее.

Анизотропия намагниченности также была объяснена на основе учета квантовых поправок к основному состоянию треугольных квазиодномерных АФ [23]. Более корректные численные расчеты были проделаны в работе [24], а аналитические — в [25]. Согласно последней в легкоплоскостных треугольных квази-1D АФ квантовые поправки к $\langle S \rangle$ и m при $H||C_6$ даются формулами

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= S \left\{ 1 - \frac{1}{2\pi S} \left[\ln \frac{16j}{3j'} - \pi - \frac{1}{2} \langle \ln(1 - \gamma_k) \rangle - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \left\langle \ln \left(1 + 2\gamma_k + \frac{D}{3j'} + \frac{H^2}{48jj'S^2} \right) \right\rangle \right] \right\}, \\ m &= \frac{H}{8j} \left\{ 1 - \frac{1}{2\pi S} \left[\ln \frac{16j}{3j'} - 2 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \left\langle \ln \left(1 + 2\gamma_k + \frac{D}{3j'} + \frac{H^2}{48jj'S^2} \right) \right\rangle \right] \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

где $\gamma_k = (1/3)(\cos k_x + 2 \cos k_x/2 \cos k_y)$, а усреднение проводится по двумерной зоне Бриллюэна. Численные значения в изотропном случае $\langle \ln(1 - \gamma_k) \rangle = -0,176$, $\langle \ln(1 + 2\gamma_k) \rangle = -0,452$ достаточно малы, и при $j \gg j'$ основной добавочный член $\ln(16j/3j')$ — общий для

обеих формул. Существенно, что член с полевой зависимостью нормирован на поле переориентационного перехода H_C , которое в треугольных АФ сравнительно невелико. Поэтому полевые эффекты заметны уже в полях $H \approx H_C$. В этой же работе рассчитаны полевые зависимости $m_{||}$ и $m_{\perp}$ для легкоосных треугольных АФ (сплошные линии на рис. 5). Видно, что эксперимент в CsMnBr_3 хорошо, а CsNiCl_3 качественно описывается теорией. Расхождение может быть связано с относительно высокой по сравнению с $T_N = 4,4$ К температурой, при которой проводился эксперимент в этом веществе ($T = 1,8$ К). Численные расчеты полевого хода средних спинов и намагниченности в CsNiCl_3 [24] хорошо коррелируют с результатами [25].

Таким образом, полевые зависимости намагниченности в треугольных антиферромагнетиках хорошо описываются в рамках теории подавления квантовых флуктуаций магнитным полем. Однако намагниченность — интегральная характеристика, зависящая, вообще говоря, от многих параметров, и нет гарантии отсутствия альтернативных объяснений наблюдаемых явлений. Поэтому весьма актуальны прямые измерения редукции спинов и ее полевых зависимостей.

3.2. Анизотропия редукции спинов в неэквивалентных АФ-цепочках

Для легкоосных треугольных антиферромагнетиков предсказан интересный эффект, который в прямых измерениях намагниченности невозможно наблюдать. В работе [26] на основе численного конструирования преобразований Боголюбова рассчитана редукция спинов в легкоосных треугольных АФ и показано, что для магнитно-неэквивалентных АФ-цепочек одного вещества она разная. На рисунке 7 представлены результаты расчета редукции спинов для модельной гексагональной структуры с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = 2j' \sum_i S_i S_{i+\Delta} + D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (21)$$

в зависимости от отношения констант анизотропии и обмена $D/2j'$. В легкоосном случае ($D > 0$) при

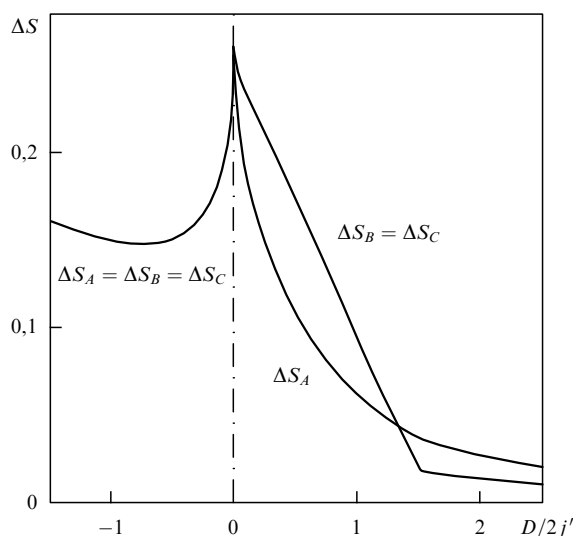


Рис. 7. Редукция средних спинов для модельной треугольной системы в зависимости от отношения констант анизотропии и обмена [26].

$D/2j' < 1,3$ редукция для спинов S_A , параллельных оси симметрии, меньше, чем для остальных. Изменение знака разности редукции при большой анизотропии связано с приближением к переходу в коллинеарную структуру при $D/2j' = 1,5$.

Рисунок 8 демонстрирует расчет редукции спинов для реальной шестиподрешеточной АФ-структуры (гамильтониан (6) без магнитного поля) в зависимости от отношения обменных констант j/j' при $D/2j' = 0$ (сплошная кривая) и $D/2j' = 1$ (штриховые кривые). Видно, что для квазиодномерных АФ ($j/j' > 0$) (и в том числе в CsMnI_3) разница редукции в неэквивалентных АФ-цепочках довольно велика. Этот эффект легко понять на основе линейной теории редукции спинов в АФ. Для спинов S_B в интеграле (4) имеется полюс, связанный с обращением в нуль электронной спиновой моды e_2 . Так как спины S_A в этой моде не участвуют, величина интеграла и, соответственно, редукция для них меньше.

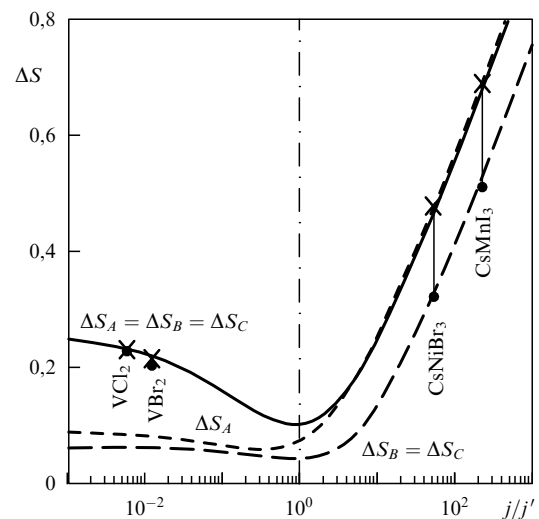


Рис. 8. Зависимость редукции средних спинов в шестиподрешеточных треугольных АФ от отношения обменных констант, сплошная линия — при $D/2j' = 0$, штриховые — при $D/2j' = 1$ [26].

Как будет показано ниже, реальная анизотропия в этом веществе заметно меньше. Тем не менее предсказанный эффект достаточно интересен, чтобы попытаться его экспериментально обнаружить. Кроме того необходимо непосредственно исследовать процесс подавления редукции спинов магнитным полем. Для этой цели были проведены исследования ^{55}Mn ЯМР в CsMnBr_3 , RbMnBr_3 и CsMnI_3 , которым посвящена оставшаяся часть данного обзора.

4. ^{55}Mn ЯМР в квазиодномерных треугольных антиферромагнетиках

4.1. Особенности ЯМР в многоподрешеточных АФ

Основной вклад в эффективное поле на ядрах магнитных ионов вносит сверхтонкое взаимодействие. Обусловленное им сверхтонкое поле для 3d-ионов $\mathbf{H}_{ni} = A \langle \mathbf{S}_i \rangle \approx 10^2 - 10^3$ кЭ, где A — постоянная сверхтонкой структуры, $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ — средний спин i -й магнитной подрешетки. Частоты ЯМР определяются эффективным полем, являющимся векторной суммой сверхтонкого и внеш-

него магнитных полей на данном ядре:

$$\frac{\omega_{ni}}{\gamma_n} = |\mathbf{H}_{ni} + \mathbf{H}|. \quad (22)$$

Видно, что из частот ЯМР в нулевом поле определяются средние спины подрешеток, а из полевого расщепления — углы между спинами и полем. Сложная магнитная структура треугольных АФ приводит к богатому спектру ЯМР. Так, при $H \perp C_6$ спектр ^{55}Mn ЯМР в треугольной фазе CsMnBr_3 должен состоять из трех двукратно вырожденных ветвей:

$$\frac{\omega_{ni}}{\gamma_n} = |\mathbf{H}_{ni} + \mathbf{H}| \approx \begin{cases} H_n \pm H \sin \alpha, \\ H_n, \end{cases} \quad (23)$$

а в коллинеарной фазе все ветви сливаются в одну

$$\omega_n \approx \gamma_n H_n \left(1 + \frac{H^2}{H_n^2} - 2 \frac{H_{\perp}^2}{H_n H_E} \right)^{1/2} \approx \gamma_n H_n. \quad (24)$$

Для простоты формула (23) приводится в линейном по H приближении. В расчетах спектра учитывались и квадратичные члены.

Для низкополевой фазы CsMnI_3 спектр ЯМР в общем случае состоит из двух невырожденных (для спинов S_A) и двух дважды вырожденных ветвей (спины S_B):

$$\begin{cases} \frac{\omega_{Ai}}{\gamma_n} = H_{nA} \pm H_{\parallel}, \\ \frac{\omega_{Bi}}{\gamma_n} = H_{nB} \pm H_{\parallel} \cos \Theta. \end{cases} \quad (25)$$

Здесь $H_{\parallel} = H \sin(\psi - \varphi)$ — проекция поля на спиновую плоскость.

Реальный спектр ЯМР при низких температурах существенно усложняется из-за взаимодействия с низколежащими ветвями АФМР. Это явление возникает вследствие влияния ядерных спинов на движение электронных моментов за счет того же сверхтонкого взаимодействия и называется "динамический сдвиг частоты (ДСЧ) ЯМР". Теория его для двухподрешеточных АФ построена в [27], где показано, что сдвиг частоты пропорционален средней ядерной намагниченности $\langle m_n \rangle = \chi_n H_n$:

$$\Omega_n = \omega_n \left[1 - 2 \left(\frac{\omega_T}{2\omega_e} \right)^2 \right], \quad (26)$$

где Ω_n — реальная частота ЯМР, $\omega_T = \gamma_e(2H_E A \langle m_n \rangle)^{1/2}$ — частота связи, H_E — обменное поле. Эта формула справедлива при $\omega_T/\omega_e \ll 1$. Так как в величину связи входит большое обменное поле, для ряда антиферромагнетиков на основе марганца ДСЧ ЯМР хорошо проявляется уже при $T = 4,2$ К. В дальнейшем в работе [28] было получено уравнение для спектра связанных колебаний электронных и ядерных моментов в двухподрешеточных АФ во всем диапазоне частот:

$$(\omega_{ej}^2 - \Omega^2)(\omega_n^2 - \Omega^2) - (\omega_T \Omega)^2 = 0. \quad (27)$$

Оно хорошо описывает все известные примеры ДСЧ из-за взаимодействия одной моды ЯМР с различными модами АФМР ω_{ej} в двухподрешеточных АФ [29].

ДСЧ для нескольких несмещенных мод ЯМР был рассчитан только в двух частных случаях: классического

антиферромагнетика с двумя неэквивалентными положениями ядерных спинов [30] и легкоплоскостного треугольного антиферромагнетика в малых полях [31, 32]. В работе [33] для описания ДСЧ ЯМР предложена формула, объединяющая оба этих случая:

$$\omega_{ej}^2 - \Omega^2 = \frac{\Omega^2 \omega_T^2}{\sum \rho_i} \sum_{i=1}^m \frac{\rho_i}{\omega_{ni}^2 - \Omega^2}, \quad (28)$$

где ρ_i — число спинов (на магнитную ячейку) в i -й моде ЯМР, m — число этих мод. Это уравнение хорошо описывает все известные экспериментальные примеры ДСЧ нескольких мод ЯМР [30, 33–37], а при $i = 1$ переходит в уравнение Турова (27). Оно имеет одно электроноподобное: $\Omega_{ej}^2 = \omega_{ej}^2 + \omega_T^2$ и m ядерноподобных решений, удовлетворяющих условию: $\omega_{ni-1} < \Omega_{ni} < \omega_{ni}$. Сильно сдвигается только нижняя ветвь спектра ЯМР Ω_{nm} , которая при условии $\omega_{nm} \omega_T^2 / \omega_{ej}^2 \gg \omega_{n1} - \omega_{nm}$ описывается близкой к ядерноподобному решению (27) формулой

$$\Omega_{nm}^2 = \tilde{\omega}_{n0}^2 \frac{1}{1 + \omega_T^2 / \omega_{ej}^2}, \quad (29)$$

где

$$\tilde{\omega}_{n0}^2 = \frac{1}{\sum \rho_i} \sum_{i=1}^m \rho_i \omega_{ni}^{-2}. \quad (30)$$

Таким образом, для описания связанных электроноядерных колебаний в многоподрешеточных АФ требуется только одна добавочная константа ω_T , которую легко можно найти из величины температурно-зависящей щели в спектре АФМР. Для CsMnBr_3 она определена в [31], а для CsMnI_3 — в [38]. Как будет показано ниже, экспериментальные спектры ЯМР хорошо описываются в рамках теории ДСЧ с этими константами.

Техника ЯМР в сильных полях, рассматриваемых в следующих частях обзора, также имеет особенности. Для возбуждения сигнала спинового эха в обычных импульсных спектрометрах необходимо выполнение условия

$$\gamma_n \eta_{p,q} h \tau \approx \frac{\pi}{2},$$

где h — амплитуда ВЧ-поля, τ — длительность импульсов, $\eta_{p,q} \approx H_n/H$ — коэффициент усиления. При обычных $\tau \approx 1$ мкс и $\eta_{p,q} < 10$ требуемые амплитуды поля $h \approx 10^2$ Э трудно достижимы. В то же время оптимальное условие наблюдения непрерывного ЯМР

$$\gamma_n \eta_{p,q} h \sqrt{T_1 T_2} \approx 1,$$

где T_1, T_2 — продольное и поперечное времена релаксации, достигается при вполне реальных полях 1–10 Э. Поэтому все обсуждаемые ниже эксперименты проводились на непрерывном ЯМР спектрометре [39].

4.2. ^{55}Mn ЯМР в CsMnBr_3

Эксперименты с CsMnBr_3 , RbMnBr_3 и CsMnI_3 проводились на монокристаллических образцах, выращенных С.В. Петровым (ИФП им. П.Л. Капицы РАН) методом Бриджмена. Образцы ориентировались по естественным сколам по бинарным плоскостям. Для предотвращения гидратации образцы покрывались защитной пленкой резинового клея и хранились в гелиевой атмосфере.

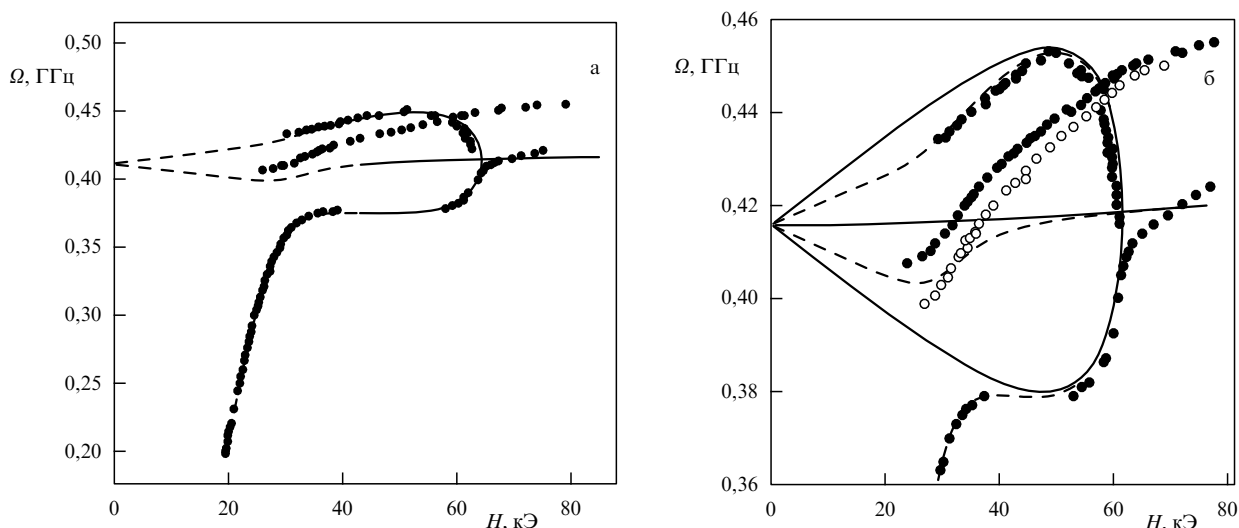


Рис. 9. (а) Спектр ^{55}Mn ЯМР в CsMnBr_3 при $H \perp C_6$, $T = 1,3$ К (•). (б) То же в увеличенном масштабе и спектр средней ветви при $T = 3,0$ К (○). Сплошные линии — несмещенный спектр, штриховые — он же с учетом ДСЧ ЯМР [35].

Измерения ЯМР проводились на непрерывном модуляционном спектрометре типа описанного в [39] со сменными резонаторами в диапазоне частот 200–500 МГц и температур 1,3–4,2 К (в основном, при $T = 1,3$ К). Магнитное поле до 80 кЭ создавалось небольшим сверхпроводящим соленоидом (внутренний диаметр 20 мм) и измерялось холловским датчиком. Датчик калибровался по сигналу ЯМР водорода в пленке резинового клея, защищавшей образец. Определенная по ширине ^1H ЯМР неоднородность поля на образце была меньше 10^{-3} . Вследствие довольно сильной зависимости частот ^{55}Mn ЯМР от магнитного поля большинство измерений проводилось прохождением через резонанс по магнитному полю.

Сигнал ЯМР ^{55}Mn в CsMnBr_3 наблюдался при $H \perp h \perp C_6$. Как правило, он состоял из нескольких линий разной ширины ($\Delta\omega \approx 0,5\text{--}4$ МГц) и интенсивности. Спектр ^{55}Mn ЯМР при $T = 1,3$ К приведен на рис. 9 [35]. При $H < 63$ кЭ наблюдаются три ветви ЯМР, соответствующие треугольной магнитной структуре CsMnBr_3 . В полях, меньших 45 кЭ, все они деформированы вследствие взаимодействия с голдстоуновской модой АФМР (см. формулу (12)). Сплошные линии на рисунке — несмещенные частоты ЯМР (расчет по формулам (23), (24) с $\omega_{n0} = 416$ МГц, штриховые — спектр с учетом ДСЧ при $\omega_T = 6$ ГГц. Видно, что расчет хорошо описывает поведение верхней и нижней ветвей спектра вплоть до переориентационного перехода. Положение средней ветви в малых полях близко к расчетному, но с ростом поля ее частота аномально растет, а после перехода в коллинеарную фазу скорость роста несколько замедляется. Положение нижней ветви спектра выше перехода в среднем близко к расчетному, однако также заметен аномальный рост ее частоты.

Аномалии спектра происходят, в основном, в области полей, где ДСЧ ЯМР ^{55}Mn уже пренебрежимо мал, и характерны для подрешеток, перпендикулярных магнитному полю. Единственное возможное их объяснение — рост $H_n(H)$, разный для магнитно-неэквивалентных АФ-цепочек. Полевая зависимость сверхтонких полей на ядрах ^{55}Mn в CsMnBr_3 приведена на рис. 10 [40]. В следующем разделе показано, что сверхтонкое поле

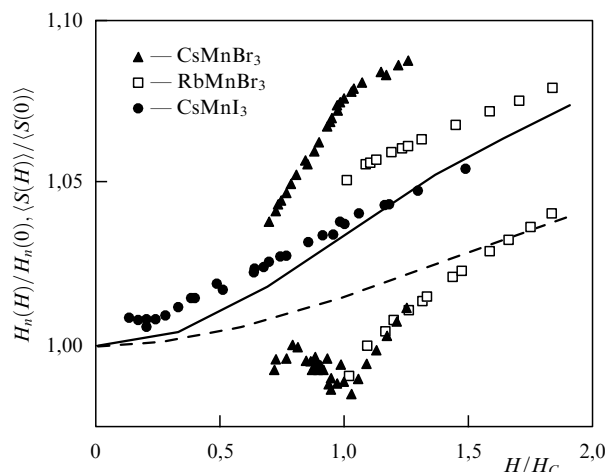


Рис. 10. Полевые зависимости средних спинов АФ-цепочек в CsMnBr_3 , RbMnBr_3 , CsMnI_3 (спины S_B) при $H \perp C_6$. Поле нормировано на поле перехода в коллинеарную или спин-флоп фазу [40]. Сплошная кривая — расчет [24], штриховая — расчет [25].

однозначно связано с $\langle S \rangle$. Таким образом, действительно наблюдается подавление редукции спинов магнитным полем, но разное для неэквивалентных АФ-цепочек. Определенный из величины $\omega_{n0} = 416 \pm 4$ МГц и полученной из ЭПР в изоморфном CsMgBr_3 сверхтонкой константы Mn^{2+} [41] средний спин магнитных подрешеток $\langle S \rangle = 1,80 \pm 0,05$ хорошо коррелирует с нейтронографическими данными [10] и расчетом [25]. Основной вклад в погрешность вносит неточность измерения сверхтонкой константы A .

Так как при $H > 40$ кЭ поправки от ДСЧ ЯМР малы, из полевых зависимостей верхней и нижней ветвей ЯМР можно непосредственно определить углы между магнитными подрешетками и магнитным полем. Совпадение между измеренными спектрами и расчетом подтверждает справедливость предсказанной в [7] полевой зависимости углов треугольника (7). Следует отметить, что этот эксперимент — первое прямое наблюдение полевых деформаций треугольных структур в этом классе АФ.

4.3. ^{55}Mn ЯМР в CsMnI_3

В CsMnI_3 спектр ^{55}Mn ЯМР наиболее просто выглядит при $H \perp C_6$ ($\varphi = 90^\circ$). В этой геометрии все спины Mn^{2+} перпендикулярны магнитному полю и несмещенный спектр ЯМР состоит из двух (при учете $\langle S_A \rangle \neq \langle S_B \rangle$) вырожденных ветвей. Сильный сдвиг частоты должен наблюдаться только в малых полях, так как частота голдстоуновской моды АФМР быстро растет с полем: $\omega_{e2} = \gamma_e \sqrt{\eta} H$, а мода ω_{e3} в этой геометрии расположена достаточно высоко ($\omega_{e3} = \text{const} = 34$ ГГц) и слабо взаимодействует с ЯМР.

При $H \perp C_6$ удалось обнаружить только ветвь ^{55}Mn ЯМР с сильным ДСЧ. Спектр ее при $T = 1,3$ К приведен на рис. 11 [40]. Можно полагать, что в этой геометрии для остальных ветвей ЯМР коэффициент усиления ВЧ-поля слишком мал. Так как в данном случае взаимодействуют только одна ядерная и одна электронная моды, спектр ЯМР описывается формулой Туро́ва (27), причем частота связи ω_T определена в измерениях АФМР [38]. Единственный свободный параметр $\omega_{nB}(0) = 388$ МГц хорошо определяется из наклона полевой зависимости частоты ЯМР в малых полях.

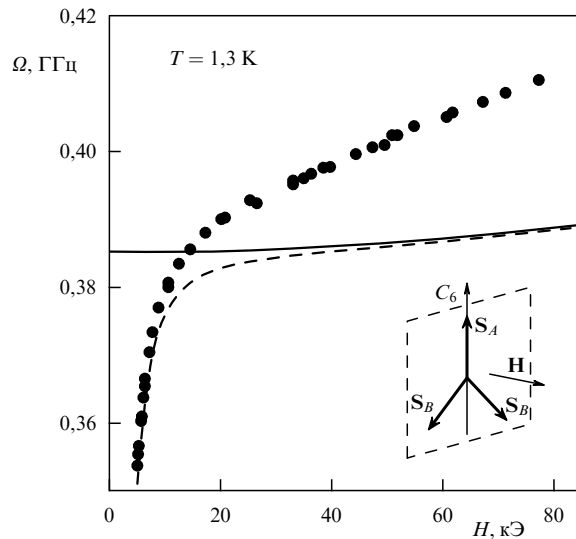


Рис. 11. Спектр нижней ветви ^{55}Mn ЯМР в CsMnI_3 при $H \perp C_6$, $T = 1,3$ К (•). Сплошная линия — несмещенный спектр, штриховые — он же с учетом ДСЧ ЯМР [40].

Рассчитанный по формуле (27) спектр приведен на рис. 11 штриховой кривой. Видно, что расчет хорошо описывает экспериментальные данные при магнитных полях до 7 кЭ, т.е. в той области, где ДСЧ ЯМР существует. В больших полях происходит довольно сильный рост частоты ЯМР. Он значительно превышает квадратичные поправки к несмещенной частоте ЯМР (сплошная кривая на рис. 11) и связан с полевой зависимостью сверхтонкого поля $H_{nB}(H)$, т.е. с подавлением редукции спинов магнитным полем.

^{55}Mn ЯМР в CsMnI_3 при $H \perp C_6$ в магнитных полях до 10 кЭ независимо наблюдался в [42] методом спинового эха. В этой работе получены две растущие с полем ветви ^{55}Mn ЯМР. Спектр одной из них ($\Omega_{n1} \approx 200$ –380 МГц) хорошо совпадает с данными [40]. Вторая ветвь ЯМР с частотами $\sim 2\Omega_{n1}(H)$ нами не обнаружена. Эта ветвь представляется довольно странной, например

она соответствует anomalно большому среднему спину Mn^{2+} $\langle S \rangle = 3,1$. Можно полагать, что в [42] наблюдается одна ветвь ЯМР, которая возбуждается как на собственной, так и на двойной частотах. Так, в MnCO_3 , где также присутствует ДСЧ ЯМР, наблюдалось спиновое эхо на ^{55}Mn при возбуждении двумя импульсами с частотой $2\Omega_n$. Сигнал эха также регистрировался на $2\Omega_n$ [43].

Существенно богаче выглядит спектр ^{55}Mn ЯМР в CsMnI_3 , измеренный под малыми углами между внешним полем и осью C_6 . При этих углах наблюдаются все шесть возможных мод ЯМР, соответствующие шести спином Mn^{2+} в элементарной ячейке. Спектр пяти из них при $H \parallel C_6$ приведен на рис. 12 [36] (частота шестой моды в этой геометрии равна нулю, однако она наблюдается при отклонении H от оси C_6). Спектр достаточно сложен, однако основные особенности магнитной структуры CsMnI_3 хорошо видны. Так, при $H \rightarrow 0$ моды с сильной полевой зависимостью сходятся к $\omega_{n1} = 417$ МГц, а со слабой — к $\omega_{n2} = 388$ МГц. Таким образом, неэквивалентные АФ-цепочки действительно имеют разные $\langle S \rangle$. При $H < 39$ кЭ экспериментальные данные хорошо соответствуют расчетному спектру для низкополевой фазы (сплошные кривые на рис. 12). По частотам ЯМР определяются средние спины АФ-цепочек: $\langle S_A(0) \rangle = 1,86 \pm 0,1$, $\langle S_B(0) \rangle = 1,74 \pm 0,1$. Здесь приведена только погрешность из-за неточности определения частоты ЯМР. Неопределенность в величине сверхтонкой константы составляет 4 % [41]. Результаты ЯМР хорошо коррелируют с нейтронографическими данными $\langle S(0) \rangle = 1,8$ [45, 46].

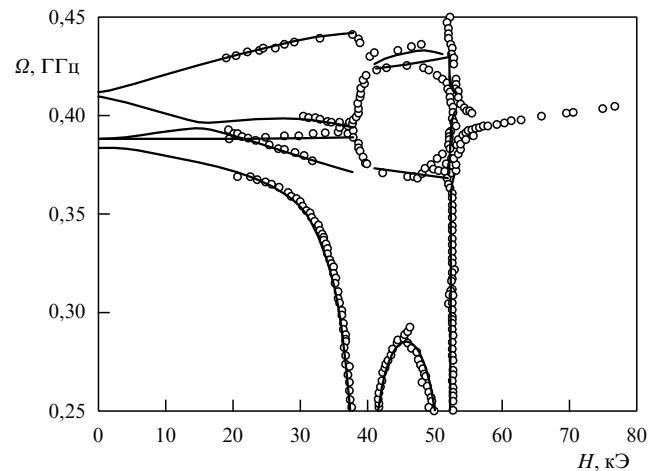


Рис. 12. Спектр ^{55}Mn ЯМР в CsMnI_3 при $H \parallel C_6$, $T = 1,3$ К (○) [36]. Сплошные линии — расчет спектра с учетом ДСЧ ЯМР [44].

В полях $H > 52,5$ кЭ наблюдается только одна мода ЯМР. Это означает, что все спины Mn^{2+} равны и эквивалентно расположены относительно внешнего магнитного поля, т.е. в этих полях реализуется известная высокополевая фаза. Положение перехода совпадает с данными, полученными из статических измерений (см. рис. 4). Трансформация спектров ЯМР отражает характерные черты спин-флоп перехода: резкая перестройка в одну ветвь, наличие при H_{sf} поглощения шириной $\sim 0,2$ кЭ в широком диапазоне частот (почти вертикальная ветвь на рис. 12), существование особенности только при малых $\varphi < 1^\circ$. Это означает, что разворот спиновой

плоскости в положение, перпендикулярное внешнему полю, происходит скачком.

При $H_C = 39$ кЭ наблюдается резкая перестройка всех ветвей ЯМР, что означает фазовый переход в новую магнитную фазу. Он сохраняется и при отклонении поля от оси C_6 на углы до 15° . Ряд деталей спектра (расхождение трех верхних мод ЯМР выше H_C , резкое смягчение вблизи H_C моды ЯМР, связанной с ω_{e3}) указывают на то, что при H_C происходит переориентация спинов внутри спиновой плоскости. В ней возможны только две симметричные ориентации спиновых треугольников — одна из сторон параллельна оси C_6 (низкополевая фаза CsMnI_3) или одна из биссектрис параллельна этой оси (аналогично CsMnBr_3). Обе фазы схематично изображены на рис. 13. Детальный расчет спектров ЯМР (сплошные прямые на рис. 12), базирующийся на магнитной структуре фазы 3, показывает, что она действительно реализуется при $39 \text{ кЭ} < H < 52,5 \text{ кЭ}$. Эта картина подтверждается исследованиями спектров ^{55}Mn ЯМР при отклонении поля от оси C_6 [36]. Измеренные поля перехода H_C приведены на фазовой диаграмме CsMnI_3 (рис. 4).

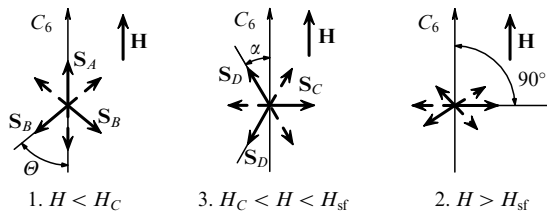


Рис. 13. Низкотемпературные магнитные фазы (1–3) CsMnI_3 при $H||C_6$.

До исследований ^{55}Mn ЯМР фаза 3 не наблюдалась, так как намагниченность CsMnI_3 при H_C не имеет особенностей, а мода АФМР ω_{e3} в этой фазе имеет слишком низкие неудобные для наблюдения частоты. Данные нейтронографических исследований в этой области полей также отсутствуют.

Хотя расчеты ДСЧ ЯМР достаточно хорошо описывают экспериментальные спектры, точность их недостаточна для выявления тонких деталей магнитной структуры. Для этого удобнее непосредственно измерять несмещенные моды ЯМР. В CsMnI_3 они реализуются при отклонении поля от оси C_6 . При этом частота моды АФМР ω_{e2} резко возрастает (формулы (14), (15)) и для связанных с ней мод ЯМР ДСЧ становится несущественным уже в сравнительно небольших магнитных полях. В этих условиях из спектров ЯМР можно непосредственно (без добавочных констант) определять величины сверхтонких полей и углов между магнитными подрешетками. Так, в фазе 3 несмещенный спектр ЯМР состоит из трех двукратно вырожденных ветвей, частоты которых в линейном по H/H_n приближении выражаются формулой (обозначения C и D соответствуют рис. 13)

$$\frac{\omega_D^{\pm}}{\gamma_n} = H_{nD} \pm H \cos \alpha \sin(\psi - \varphi), \quad \frac{\omega_C}{\gamma_n} = H_{nC}, \quad (31)$$

где 2α — угол между направлениями спинов соседних АФ-цепочек D , ψ — угол между нормалью спиновой плоскости и внешним полем.

В фазе 3 при $\varphi \approx 7^\circ$ $\omega_{e2}^2 \gg \omega_T^2$, и для ветвей ЯМР, взаимодействующих с этой модой, ДСЧ пренебрежимо мал. Из их спектров можно определить сверхтонкие поля $H_{nC} = \omega_C/\gamma_n$, $H_{nD} = (\omega_D^+ + \omega_D^-)/2\gamma_n$ и углы между спинами S_D и полем:

$$\cos \alpha \sin(\psi - \varphi) = \frac{\omega_D^+ - \omega_D^-}{2\gamma_n H}. \quad (32)$$

В фазе 3 отличие углов спинового треугольника от 60° мало, соответственно, по формуле (32) можно определить $\psi(H)$. Эта зависимость приведена на рис. 14 [47]. Рассчитанные из величин сверхтонких полей $\langle S(H) \rangle$ представлены на рис. 15 [47].

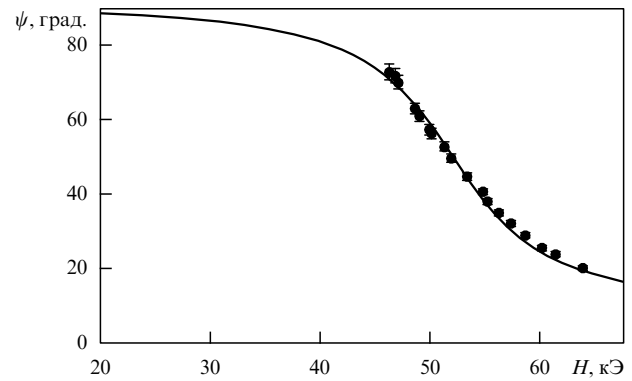


Рис. 14. Полевая зависимость угла между нормалью спиновой плоскости и осью C_6 в CsMnI_3 при $\varphi = 7^\circ$ [47]. Сплошная линия — расчет по формуле (10).

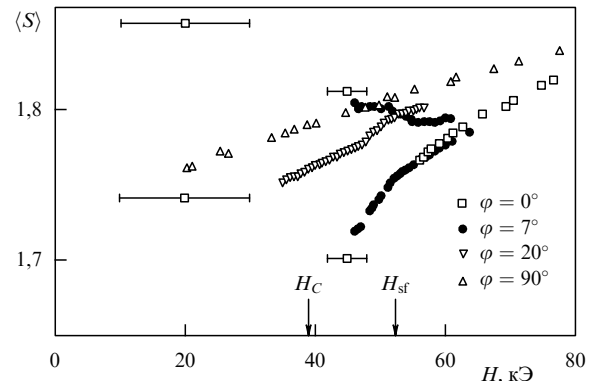


Рис. 15. Полевые зависимости средних спинов в CsMnI_3 при различных ориентациях магнитного поля [47] (для ∇ , Δ — спин $\langle S_B \rangle$).

Аналогичным образом из спектров ЯМР при больших углах между полем и осью C_6 определяются сверхтонкие поля и углы между спинами в низкополевой фазе 1. Так, рис. 16 демонстрирует полученную из спектров ЯМР при $\varphi \approx 20^\circ$ полевую деформацию спинового треугольника в низкополевой фазе. Определенные в этих же экспериментах полевые зависимости средних спинов магнитных подрешеток анализируются в следующем разделе.

4.4. ^{55}Mn ЯМР в RbMnBr_3

В этом же цикле работ исследован ^{55}Mn ЯМР в RbMnBr_3 . Это вещество по своим структурным и магнитным свойствам является искаженным аналогом CsMnBr_3 .

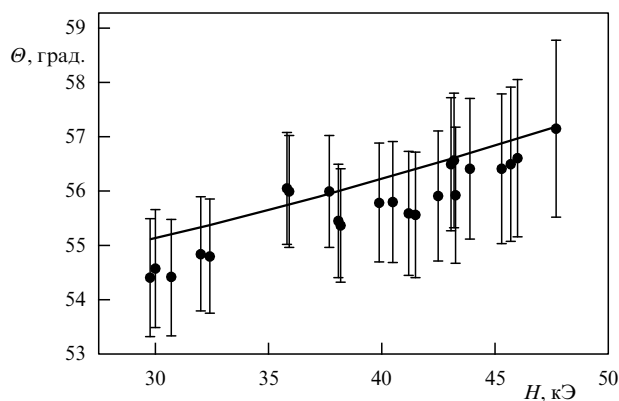


Рис. 16. Полевая зависимость угла при основании спинового треугольника в низкополевой фазе CsMnBr₃ (при $\varphi = 20^\circ$) [47]. Сплошная линия — расчет [44].

При комнатной температуре структура RbMnBr₃ описывается той же группой симметрии D_{6h}^4 . Однако при $T \approx 150$ К возникают орторомбические искажения [48], которые оказывают сильное влияние на магнитные свойства этого вещества.

Магнитные свойства RbMnBr₃ довольно подробно исследованы по упругому [49] и неупругому [49, 50] рассеянию нейтронов, измерению статической намагниченности [51], антиферромагнитному резонансу [52]. Точно так же, как и в CsMnBr₃, ниже $T_N = 8,5$ К спины в цепочках упорядочиваются антиферромагнитно и при этом направлены вдоль базисной плоскости. Однако взаимная ориентация цепочек существенно сложнее. В слабых магнитных полях в этом веществе возникает несоизмерная с кристаллической решеткой магнитная структура (скорее всего, плоская спираль), причем угол разворота соседних в базисной плоскости спинов зависит от магнитного поля.

При $H \approx 30$ кЭ (рассматривается случай $H \perp \tilde{C}_6$)³ происходит сопровождаемый гистерезисом фазовый переход I рода в соразмерную треугольную магнитную структуру. При дальнейшем росте при $H_{C2} = 41$ кЭ наблюдается фазовый переход II рода в коллинеарную структуру, аналогичную высокополевой фазе CsMnBr₃.

Эксперименты по ^{55}Mn ЯМР в RbMnBr₃ проводились по той же методике, что и в CsMnBr₃ и CsMnI₃. Во всех экспериментах постоянное и переменное магнитные поля лежали в базисной плоскости образца и были взаимно перпендикулярны.

Сигнал ^{55}Mn ЯМР наблюдался только в соразмерных фазах RbMnBr₃ в диапазоне частот 350–450 МГц в магнитных полях 30–80 кЭ при $T = 1,3$ –4,2 К. Можно полагать, что в несоизмерной фазе RbMnBr₃ отсутствует усиление сигнала ЯМР и не хватает чувствительности для его наблюдения. Спектр ^{55}Mn ЯМР при $H \perp \tilde{C}_6$ приведен на рис. 17 [32]. Он хорошо воспроизводится от образца к образцу. Анизотропия в базисной плоскости не наблюдается. ДСЧ ЯМР отсутствует, что довольно естественно, так как влияние голдстоуновской моды АФМР в полях $H > 30$ кЭ мало. Сплошные линии на рис. 17 — несмещенный спектр ЯМР, рассчитанный по формулам (23), (24).

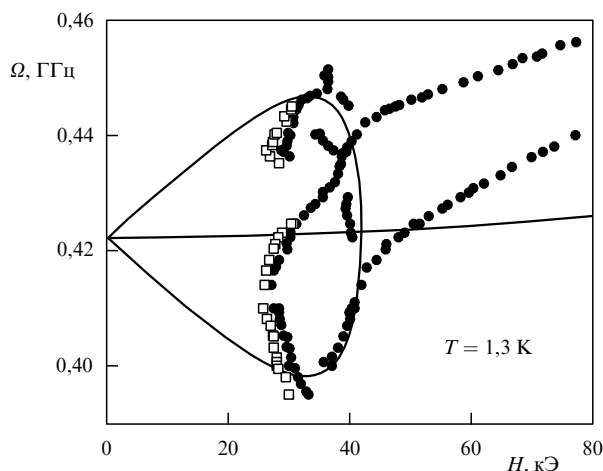


Рис. 17. Спектр ^{55}Mn ЯМР в RbMnBr₃ при $H \perp C_6$, $T = 1,3$ К (•). Квадраты — положение линий при обратном ходе поля в области гистерезиса. Сплошные линии — несмещенный спектр [32].

В спектре ЯМР хорошо проявляются оба фазовых перехода: первый — в виде сопровождаемого гистерезисом поглощения в широком диапазоне частот вблизи 30 кЭ (в области гистерезиса центры линий поглощения при прямом и обратном ходе поля обозначены кружками и квадратами); второй — аналогично CsMnBr₃ через слияние верхней и нижней ветви ЯМР. Вообще, выше H_{C1} спектр качественно похож на случай CsMnBr₃. Действительно, в треугольной фазе наблюдаются три ветви ЯМР, причем средняя аномально сильно зависит от магнитного поля. В результате в коллинеарной фазе остаются две ветви, причем частота нижней растет с полем заметно круче, чем верхней. В RbMnBr₃ этот эффект замечен существенно отчетливее, так как удается провести измерения в большем (относительно H_{C2}) диапазоне магнитных полей. Полевой ход сверхтонких полей на ядрах ^{55}Mn в коллинеарной фазе RbMnBr₃ приведен на рис. 10. Частота ЯМР в нулевом поле $\omega_n(0) = 422 \pm 8$ МГц. Полученный отсюда средний спин с учетом сверхтонкой константы RbMnBr₃, определенной в [53], $\langle S(0) \rangle = 1,8 \pm 0,1$ совпадает с нейтронографическими данными [49].

Таким образом, во всех исследованных веществах $\langle S(0) \rangle \approx 1,8$, что демонстрирует сильную редукцию спинов Mn^{2+} и хорошо коррелирует с нейтронографическими данными. Во всех веществах наблюдается заметный рост сверхтонких полей (средних спинов) в магнитном поле и их различие для магнитно-неэквивалентных АФ-цепочек. Кроме того, в CsMnI₃ обнаружена новая магнитная фаза. Как будет показано ниже, она связана с различием средних спинов. Анализ результатов по полевым зависимостям сверхтонких полей (средних спинов) проведен в следующем разделе.

5. Редукция спинов Mn^{2+} и ее подавление магнитным полем в квазиодномерных треугольных антиферромагнетиках

Прежде чем приступить к обсуждению результатов по измерению средних спинов, следует подробнее рассмотреть природу сверхтонкой константы иона Mn^{2+} и оценить связанные с ней неопределенности. При этом мы будем следовать работе [54].

³ Мы оставляем для обозначения осей симметрию высокотемпературной фазы.

Основной вклад в сверхтонкое взаимодействие в 3d-ионах вносит поляризация остова $H_p = A_p \langle S \rangle$, причем константа A_p отрицательна [55]. Она зависит от химического окружения иона, но при одном и том же количестве и типе лигандов влияние локальной симметрии и расстояния до лигандов мало. Так, в работе [56] исследован ЭПР на Mn^{2+} во многих немагнитных соединениях фтора (координационное число шесть) и показано, что при изменении межатомных расстояний на 10 % сверхтонкая константа изменяется только на 2 %.

Вклад орбитального взаимодействия в сверхтонкое поле вычислен в работе [57]:

$$H_{nL} = 2\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \Delta g_L = +125 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{ат.ед.}} \Delta g_L. \quad (33)$$

Здесь $[H_{nL}] = \kappa\mathcal{E}$, $\langle 1/r^3 \rangle$ — средний обратный куб радиуса иона, $\Delta g_L = g - 2$ — орбитальный вклад в g -фактор. Преимущество ионов Mn^{2+} в том, что в них Δg мало ($\Delta g \approx 0,004$ для $CsMnBr_3$ и $RbMnBr_3$, $\Delta g \approx 0,008$ для $CsMnI_3$ [41, 53]). Следовательно, для этих веществ орбитальная (зависящая от ориентации) часть сверхтонкого взаимодействия составляет меньше 1 %.

Вклад в сверхтонкое поле от окружающих магнитных ионов [58, 59] возникает вследствие переноса поляризованной спиновой плотности, т.е. имеет ту же природу, что и обменное взаимодействие. Для квази-1D АФ его естественно разделить на две части: от соседей внутри цепочки H_{ntr} и от соседей в плоскости H'_{ntr} . При этом $H'_{ntr} \approx H_{ntr} j'/j$, т.е. несущественно мало. H_{ntr} пропорционально числу ближайших соседей и, соответственно, в 3 раза меньше оценки, полученной в [58, 59], и составляет $H_{ntr} \leq 1,5\%$. Оно наряду с неточностью измерения сверхтонкой константы из ЭПР является основным источником абсолютной погрешности определения средних спинов ионов Mn^{2+} .

Переходя к результатам ЯМР-экспериментов, можно отметить, что в $CsMnBr_3$ и $RbMnBr_3$ наблюдается рост H_n только для перпендикулярных магнитному полю подрешеток. При этом их положение относительно осей кристалла не меняется, а значит, не связано с изменениями A_L . То же относится и к полевой зависимости H_{nB} в $CsMnI_3$ при $H \perp C_6$. В принципе, вклад в $H_n(H)$ может давать связанное с магнитострикцией изменение A_p . Однако магнитострикция в треугольных АФ, измеренная в $CsNiCl_3$ [60], мала ($\Delta l/l \approx 10^{-5}$), поэтому полевой ход A_n пренебрежимо мал. Следовательно, относительная погрешность определения $\langle S(H) \rangle$ для $CsMnBr_3$ и $RbMnBr_3$ составляет примерно 0,003 (точность определения центров линий ЯМР).

В $CsMnI_3$ ситуация несколько сложнее, так как в нем меняются направления магнитных подрешеток относительно кристаллографических осей и анизотропия A_L , вообще говоря, существенна. Кроме того, в ряде случаев информация извлекается из деформированных взаимодействием спектров ЯМР, что влияет на точность определения H_n . Для этого вещества относительная погрешность определения $\langle S_i \rangle \approx 0,01$, что также существенно меньше наблюдаемых эффектов.

Определенный вклад в $\langle S \rangle$ дают также тепловые флуктуации спинов. Однако при $T \approx 1,3$ К они невелики. Так, из данных по температурной зависимости H_n в $CsMnBr_3$ следует, что $\langle S(0) \rangle - \langle S(1,3 \text{ К}) \rangle \leq 0,01 \langle S(0) \rangle$ [35]. Кроме того, температурные флуктуации вымораживаются при выполнении условия $\hbar\omega_c(H) > kT$, т.е. в

сравнительно небольших магнитных полях. На рисунке 9 приведена полевая зависимость частот средней ветви ^{55}Mn ЯМР в $CsMnBr_3$ при $T \approx 1,3$ и 3 К. Видно, что заметная в малых полях температурная добавка становится несущественной при $H > 60$ кЭ. Полученные из ^{55}Mn ЯМР величины $\langle S(0) \rangle$ вместе с данными по дифракции нейтронов и теоретическими значениями приведены в таблице. Видно, что результаты в $RbMnBr_3$ и $CsMnI_3$ хорошо совпадают с нейтронными данными (с учетом того, что последние не различают разницу $\langle S_A \rangle$ и $\langle S_B \rangle$ в $CsMnI_3$). Для $CsMnBr_3$ различие довольно велико, однако следует учитывать, что измерения по дифракции нейтронов проводились при весьма высокой $T \geq 4,2$ К. Измеренная по ЯМР редукция спинов Mn^{2+} в $CsMnBr_3$ хорошо совпадает с расчетом [25].

Антиферромагнетик	$\langle S(0) \rangle$		
	Дифракция нейтронов	ЯМР	Теория
$CsMnBr_3$	1,65 [9]	1,8 [40]	1,82 [25]
$RbMnBr_3$	1,8 [49]	1,8 [40]	
$CsMnI_3$	1,85 [45]	1,74; 1,86 [33]	2; 1,8 [26]

В $CsMnI_3$ обнаружен новый эффект, предсказанный в [26], — различие редукции для магнитно-неэквивалентных спинов Mn^{2+} . Порядок его величины $\langle S_A \rangle - \langle S_B \rangle \approx 0,12$ близок к расчетному (0,2), однако знак противоположен. Можно полагать, что это различие связано с сильно завышенным отношением анизотропии к межатомному обмену $D/j' \approx 2$, использованным в [26], в то время как совокупность экспериментальных данных по $CsMnI_3$ дает $D/j' \approx 0,6$ (см. ниже). Как отмечалось в разделе 3.2, разница $\langle S_A \rangle - \langle S_B \rangle$ весьма критична к этому отношению и при приближении к критическому (для перехода в коллинеарную фазу) значению $D/j' = 3$ меняет знак. Таким образом, эксперимент продемонстрировал предсказанное в работе [26] различие редукции спинов в магнитно-неэквивалентных АФ-цепочках Mn^{2+} в $CsMnI_3$, а для количественного сравнения необходим расчет с реальным отношением D/j'^4 .

В иницированной результатами ЯМР работе [62] в рамках теории обменной симметрии магнетиков [19] найдены соотношения между величинами средних спинов Mn^{2+} в $CsMnI_3$ в фазах 1 и 3:

$$\begin{aligned} \text{фаза 1: } S_A &= S(1 + \Delta), \quad S_B = S\left(1 - \frac{\Delta}{2}\right), \\ \text{фаза 3: } S_D &= S\left(1 + \frac{\Delta}{2}\right), \quad S_C = S(1 - \Delta), \end{aligned} \quad (34)$$

где $(3/2)\Delta$ — относительная разность спинов при $H = 0$. Эксперимент дает: $S_A = 1,86 \pm 0,01$, $S_B = 1,74 \pm 0,01$, $S_D = 1,81 \pm 0,02$, $S_C = 1,70 \pm 0,03$ ⁵. (Здесь приведена

⁴ Во время рецензирования данного обзора автор получил письмо с результатами расчета редукции спинов при $D/j' \approx 1$: $\langle S_A \rangle = 1,95$, $\langle S_B \rangle = 1,80$ [61], что хорошо совпадает с нашими данными.

⁵ При вычислении средних спинов для фазы 3 в [36] допущена досадная ошибка. Сверхтонкие поля (приведенные в статье) были лишний раз поделены на γ_n и получены величины $\langle S_C \rangle$ и $\langle S_D \rangle$ в 1,06 раза меньше правильных.

только погрешность из-за неточности определения H_n .) Видно, что эти результаты удовлетворительно совпадают с соотношениями (34).

На рисунке 10 приведены (в относительных единицах) полевые зависимости $\langle S(H) \rangle$ для всех исследованных по ^{55}Mn ЯМР треугольных АФ при $H \perp C_6$. Для удобства сравнения магнитное поле нормировано на поле перерождения фазового перехода (для CsMnBr_3 и RbMnBr_3 H_C — поле перехода в коллинеарную фазу, для CsMnI_3 H_{sf} — поле спин-флоп перехода).

Видно, что для легкоплоскостных АФ CsMnBr_3 и RbMnBr_3 полевые зависимости $\langle S \rangle$ весьма близки: одного порядка величины расщепление и близкие наклоны $\langle S(H) \rangle$ в коллинеарной фазе, причем наклон нижних ветвей заметно больше, чем верхних. Наблюдаемый в районе H_C минимум H_n для нижних ветвей, возможно, связан с неточностью модельного описания спектра ЯМР вблизи фазового перехода. Величина расщепления в коллинеарной фазе того же порядка, что и разница $\langle S_A \rangle - \langle S_B \rangle$ для CsMnI_3 . Рост $\langle S_B \rangle$ в CsMnI_3 близок к линейному, причем его наклон близок к наклону верхних ветвей в коллинеарной фазе CsMnBr_3 и RbMnBr_3 .

Количественное сравнение экспериментальных результатов с теорией подавления квантовых флуктуаций магнитным полем затруднено, так как отсутствуют расчеты для экспериментальной ситуации. Насколько нам известно, работа [26] единственная, где рассматривается возможность различной редукции спинов для кристаллографически эквивалентных позиций магнитных ионов. Расчеты $\langle S(H) \rangle$ для CsMnBr_3 проделаны в [25] (формула (20)), но при $H \parallel C_6$ (штриховая кривая на рис. 10). В этой геометрии все спины Mn^{2+} эквивалентны и расщепление отсутствует. Как будет показано ниже, этот расчет соответствует оценке снизу для наблюдаемых нами эффектов, тем не менее он дает правильный порядок величины $\delta \langle S(H) \rangle$. В классе легкоосных треугольных АФ расчет при $H \perp C_6$ проделан в [24] для CsNiCl_3 . При этом предполагалось, что в случае $H = 0$ редукция всех спинов одинакова. Результаты [24] в нормированном виде $\langle S(H/H_{sf}) \rangle / \langle S(0) \rangle$ приведены на рис. 10 сплошной кривой. Учитывая, что результат расчета зависит от трех констант (j, j', D), а H_{sf} — только от двух (j, D), можно констатировать хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента для $\langle S_B(H) \rangle$ в CsMnI_3 .

Качественную картину наблюдаемого расщепления можно получить из линейной теории редукции спинов. Действительно, существенный вклад в интеграл (4) дают области вблизи дна спинволновой зоны, т.е. спиновые волны с малыми k и частотами, близкими к АФМР. В легкоплоскостных АФ при $H \perp C_6$ есть два полюса: при $H = 0$, где зануляется голдстоуновская мода АФМР, и при $H = H_C$, где обращается в нуль частота дыхательной ветви АФМР. При приложении магнитного поля частота голдстоуновской ветви растет пропорционально H^3 , что приводит к заметному увеличению $\langle S \rangle$. Однако для скошенных к полю АФ-цепочек Mn^{2+} одновременно происходит уменьшение $\langle S \rangle$ вследствие падения частоты дыхательной моды⁶. Можно полагать, что эти вклады одного порядка. Следовательно, в треугольной фазе

легкоплоскостных АФ происходит сильный рост $\langle S(H) \rangle$ для перпендикулярных полю АФ-цепочек при почти постоянных $\langle S(H) \rangle$ для скошенных цепочек. Выше H_C рост $\langle S(H) \rangle$ для первых замедляется, так как в коллинеарной фазе $\omega_{e1} \propto H$, зато начинается резкий рост вторых, поскольку частота дыхательной моды резко увеличивается. Уже отмечалось, что наклоны $\langle S_B(H) \rangle$ для CsMnI_3 и $\langle S(H) \rangle$ в коллинеарной фазе CsMnBr_3 и RbMnBr_3 близки. Это довольно естественно, так как при больших полях для всех трех веществ щель в спектре спиновых волн $\omega(k=0) \approx \gamma_e H$.

При $H \parallel C_6$ в CsMnBr_3 $\omega_{e1}(H) \equiv 0$, поэтому рост $\langle S(H) \rangle$ связан только с полевыми зависимостями верхних ветвей АФМР, вклад которых в интеграл (4) заметно меньше. Поэтому результат [25] можно рассматривать как оценку полевых зависимостей $\langle S(H) \rangle$ снизу.

Средние спины ионов Mn^{2+} в различных позициях CsMnI_3 и их полевые зависимости при разных углах между полем и осью C_6 приведены на рис. 15. При $\varphi \approx 0^\circ$ в фазах 1 и 3 полевые зависимости $\langle S \rangle$ слабые и не выходят за пределы точности эксперимента. Здесь явно заметна только полевая зависимость $\langle S \rangle$ в спин-флоп фазе. При $\varphi \approx 7^\circ$ $\langle S_D(H) \rangle$ слабо зависит от поля, а $\langle S_C(H) \rangle$ сильно. Эта ситуация близка к легкоплоскостным треугольным АФ с сильной полевой зависимостью перпендикулярных полю спинов. В больших полях $\langle S \rangle$ для малых φ практически совпадают. Кроме того на рис. 15 приведены $\langle S_B(H) \rangle$, рассчитанные из несмещенных спектров ЯМР при $\varphi \approx 20^\circ$ и $\varphi \approx 90^\circ$. Следует отметить, что все зависимости $\langle S(H) \rangle$ сходятся в больших полях.

Полученные результаты также можно качественно объяснить на основе полевого поведения низколежащих мод АФМР ω_{e2} и ω_{e3} в CsMnI_3 и их влияния на интеграл (4). При $\varphi \approx 0$ и $H < H_{sf}$ $\omega_{e2} \equiv 0$, а ω_{e3} в малых полях слабо зависит от H . Поэтому в фазе 1 вплоть до окрестности H_C $\langle S_A \rangle$ и $\langle S_B \rangle$ практически не меняются. Полевой ход $\langle S_B \rangle$ при $\varphi \approx 20^\circ$ и $\varphi \approx 90^\circ$ (фаза 1) связан с возрастанием ω_{e2} .

Более слабый в малых полях рост $\langle S_B \rangle$ при $\varphi = 20^\circ$ по сравнению с $\varphi = 90^\circ$ связан с более слабой полевой зависимостью ω_{e2} (формулы (14), (15)). Однако с приближением к H_{sf} рост ω_{e2} при $\varphi \approx 20^\circ$ ускоряется и при $H \gg H_{sf}$ ее угловая анизотропия стремится к нулю. Соответственно в больших полях уменьшается и анизотропия средних спинов Mn^{2+} .

Таким образом, основные черты полевых зависимостей средних спинов в CsMnI_3 находят качественное объяснение. Можно надеяться, что микроскопические расчеты позволят получить количественное согласие с экспериментальными данными.

6. Природа промежуточной магнитной фазы в CsMnI_3

Остается объяснить появление новой фазы 3 в CsMnI_3 . Следует отметить, что теоретики [63–65] конструировали модели промежуточной магнитной фазы в легкоосных треугольных АФ. Однако эти фазы связаны с перерождением спиновой плоскости относительно кристаллографических осей, а обнаруженная новая фаза отличается от низкополевой фазы 1 перерождением спиновых треугольников внутри спиновой плоскости.

В рамках теории обменной симметрии показано [66], что разность энергий фаз 1 и 3 определяется теми же

⁶ Участие в дыхательной моде только скошенных к полю подрешеток экспериментально показано в [37].

релятивистским инвариантам шестого порядка, что и спектр моды АФМР ω_{e3} (формулы (17), (18)), так что

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_3 = 2F(H) = 2(b_1 + b_2 H^2 + b_3 H^4 + b_4 H^6).$$

При $H \cong H_{sf}$ все члены суммы должны быть одного порядка величины и разность энергий может изменить знак. Таким образом, появление фазы 3 совместимо с теорией обменной симметрии магнетиков, но вопрос о ее реализации на фазовой диаграмме остается открытым. Однако можно рассчитать энергию спиновых цепочек с конфигурациями фаз 1 и 3 при учете двух обменов и анизотропии и тем самым выразить b_i через микроскопические константы. Проведенный в работе [13] расчет показал, что разность энергий этих фаз обращается в нуль при $H = H_{sf}$ (формула (19)). Но в этом расчете не учтено обнаруженное в CsMnI_3 различие средних спинов неэквивалентных АФ-цепочек. Как показано в [44], его учет приводит к появлению фазы 3.

Магнитная энергия записывается, как и в [13], в виде суммы энергий соседних АФ-цепочек:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & -2j \sum_{\text{Ось}} S_i S_j - 2j' \sum_{\text{Плоскость}} S_i S_j \cos \beta_{ij} - \\ & - D \sum_i S_i^2 \cos^2 \beta_i - \frac{H^2}{48j} \sum_i \sin^2 \gamma_i, \end{aligned} \quad (35)$$

где β_{ij} — углы между направлениями i -го и j -го спинов, β_i — углы между i -м спином и осью C_6 , γ_i — углы между i -м спином и внешним полем. Если для величин средних спинов использовать формулу (34), то при $H \parallel C_6$ это выражение сводится к

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = & -3jS^2 \left(1 + \frac{D}{2}\right) - 2j'S^2 \left(1 - \frac{D}{2}\right) \times \\ & \times \left[2(1 + D) \cos \Theta - \left(1 - \frac{D}{2}\right) \cos 2\Theta\right] - \\ & - \frac{H^2}{48j} 2 \sin^2 \Theta - \frac{DS^2}{3} \left[(1 + D)^2 + 2\left(1 - \frac{D}{2}\right)^2 \cos^2 \Theta\right], \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 = & -3jS^2 \left(1 + \frac{D}{2}\right) - 2j'S^2 \left(1 + \frac{D}{2}\right) \times \\ & \times \left[2(1 - D) \sin \alpha + \left(1 + \frac{D}{2}\right) \cos 2\alpha\right] - \\ & - \frac{H^2}{48j} (1 + 2 \sin^2 \alpha) - \frac{2DS^2}{3} \left(1 + \frac{D}{2}\right)^2 \cos^2 \alpha. \end{aligned} \quad (37)$$

Из условий минимума энергии по углам Θ и α между спинами и осью C_6 (в обозначениях рис. 13) получим в первом порядке по D :

$$\cos \Theta = \left(1 + \frac{3}{2} D\right) \left[2 - \frac{D}{3j'} \left(1 - \frac{H^2}{H_{sf}^2}\right)\right]^{-1}, \quad (38)$$

$$\sin \alpha = \left(1 - \frac{3}{2} D\right) \left[2 + \frac{D}{3j'} \left(1 - \frac{H^2}{H_{sf}^2}\right)\right]^{-1}. \quad (39)$$

При $D = 0$ формула (38) переходит в известное выражение (9) для углов спинового треугольника, при $D/j' = 0$ эти результаты совпадают с вычисленными в [62].

После подстановки в (36), (37) выражений для углов находится разность энергий фаз 1 и 3, которая при нормировке на DS^2 зависит от трех параметров — D/j' , D и H/H_{sf} . Аналитические выражения достаточно громоздки, поэтому мы приведем только формулу для b_1 (см. формулы (18), (19)) и численные расчеты самой функции:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0) = \frac{b_1}{2} = & -\frac{D^3 S^2}{108 j'^2} \left(1 + 54 \frac{D^2 j'^2}{D} + 12 \frac{D j'}{D}\right) \\ & \text{при } \frac{D}{j'} \leq 1. \end{aligned} \quad (40)$$

На рисунке 18а приведена разность $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$ при $D/j' = 0,6$, $D = 0,045$. Хорошо видно, что она меняет знак при $H_C = 0,72 H_{sf}$, т.е. переход в фазу 3 происходит достаточно далеко от H_{sf} . Рисунок 18б демонстрирует зависимость $H_{C1}(D)$ при $D/j' = 0,6$. Если D уменьшается, H_C стремится к H_{sf} . Это означает, что фаза 3 может существовать только при различном значении средних спинов в соседних АФ-цепочках.

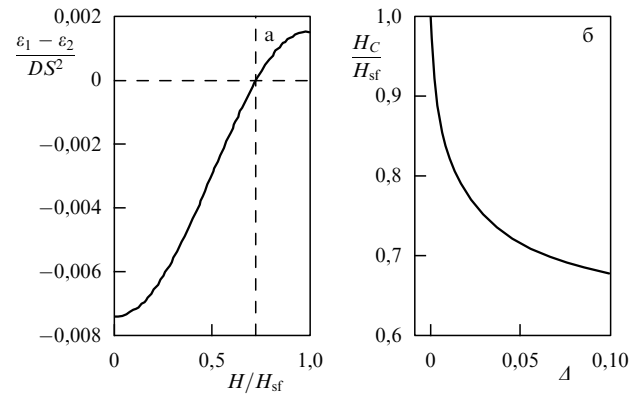


Рис. 18. Разность энергий первой и третьей фаз CsMnI_3 в зависимости от магнитного поля (а) и зависимость поля перехода в фазу 3 от разницы средних спинов неэквивалентных АФ-цепочек (б) [44].

Более точно, условием фазового перехода является исчезновение энергетического барьера между фазами. Но так как в CsMnI_3 $\omega_{e3}^2 \propto F(H) = (\varepsilon_1 - \varepsilon_3)/2$, при равенстве энергий исчезает и энергетический барьер.

Для количественного сравнения с экспериментом необходимо знание D/j' . До сих пор разные эксперименты давали различные значения этого отношения. Прямым является определение D и j' из спектров спиновых волн [43]: $D/j' = 0,5$. Другой способ — измерение отношения щелей мод АФМР $\omega_{e1}/\omega_{e3} \propto \sqrt{b_1}$. Используя для b_1 формулу (40), получим $D/j' = 0,6$. Эта величина совпадает с данными неупругого рассеяния нейтронов [46] в пределах их точности и является, по нашему мнению, наиболее корректной.

Этот же параметр определяет углы между спинами соседних АФ-цепочек, которые согласно нейтронографическим данным равны $\Theta(0) = 51 \pm 1^\circ$ [45, 46]. Однако при вычислении интенсивностей рассеяния нейтронов не учитывалась анизотропия спинов Mn в АФ-цепочках. Легко показать, что ее учет даст рост угла на величину

$$\frac{\delta \sin \Theta}{\sin \Theta} \approx \frac{\Delta S}{S},$$

т.е. скорректированный угол $\Theta(0) = 52 - 54^\circ$. Он близок к данным по ^{55}Mn ЯМР.

Полевой ход угла между спинами Θ в низкополевой фазе при $D/j' \approx 0,6$, $\Delta = 0,045$ приведен на рис. 16 и видно, что он хорошо совпадает с экспериментом. При этих же значениях параметров получаем $H_C = 37,8$ кЭ, что хорошо совпадает с экспериментальным значением $H_C = 39$ кЭ.

Следовательно, учет анизотропии редукции спинов Mn позволяет не только объяснить появление промежуточной магнитной фазы 3, но и устраняет известные противоречия [13] в расчетах на основе модельного гамильтониана (6).

В рамках этой же модели можно рассчитать зависимость H_{C1} от угла φ между внешним полем и осью C_6 . Для этого в формуле (35) учитывается зависимость углов β_i и γ_i от φ и ψ (угла между нормалью спиновой плоскости и осью C_6). При этом изменяются два последних члена в формулах (36), (37):

$$\varepsilon_1 = \dots - \frac{H^2}{48j} \left\{ \cos^2(\psi - \varphi) + 2 \left[1 - \sin^2(\psi - \varphi) \cos^2 \Theta \right] \right\} - \frac{DS^2}{3} \left[\left(1 + \Delta \right)^2 \sin^2 \psi + 2 \left(1 - \frac{\Delta}{2} \right)^2 \cos^2 \Theta \sin^2 \psi \right], \quad (41)$$

$$\varepsilon_3 = \dots - \frac{H^2}{48j} \left[3 - 2 \sin^2(\psi - \varphi) \cos^2 \alpha \right] - \frac{2DS^2}{3} \left(1 + \frac{\Delta}{2} \right)^2 \cos^2 \alpha \sin^2 \psi. \quad (42)$$

Затем ε_1 и ε_3 минимизируются по этому углу и сравниваются между собой. Результат расчета приведен на рис. 19 вместе с результатами измерений. Экспериментальная зависимость $H_C(\varphi)$ несколько круче, и при $\varphi = 20^\circ$ переход в фазу 3 отсутствует, однако качественное совпадение имеется. Следует отметить, что полученная при этом полевая зависимость $\psi(H)$ для обеих фаз близка к рассчитанной в [13] (формула (10)) и хорошо совпадает с данными ЯМР эксперимента (см. рис. 14).

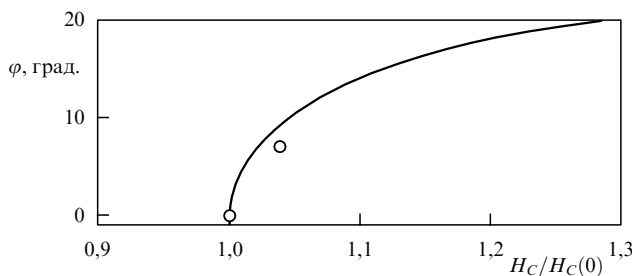


Рис. 19. Зависимость поля перехода в фазу 3 от угла между полем и осью C_6 [44]. Кружки — эксперимент [36].

Таким образом, учет анизотропии редукции средних спинов позволяет описать совокупность низкотемпературных магнитных свойств CsMnI_3 . Можно полагать, что это рассмотрение применимо и для других легкоосных треугольных антиферромагнетиков.

Обнаруженная в CsMnI_3 в полях, приложенных под малыми углами к оси C_6 , промежуточная фаза 3 обязана своим существованием анизотропии средних спинов неэквивалентных АФ-цепочек. Эта анизотропия

является следствием анизотропии квантовых флуктуаций в квази-1D шеститиподрешеточных АФ. До сих пор были известны два случая реализации магнитоупорядоченных структур, обязанных своим существованием квантовым флуктуациям: высокополевая фаза в CsCuCl_3 при $H \parallel C_6$ [67, 68] и "страйп" фаза в CaV_3O_7 [69, 70]. В отличие от этих веществ CsMnI_3 является весьма простым соединением с совершенной гексагональной структурой. Возникновение новой магнитной фазы вследствие влияния анизотропии квантовых флуктуаций наблюдается впервые. Возможно, существует аналогия между нашими результатами и моделью Чубукова для 2D АФ-структур, где промежуточная фаза получает конечную (по магнитному полю) область существования благодаря влиянию квантовых флуктуаций [71].

7. Заключение

Таким образом, квантовые флуктуации кардинально влияют на магнитные свойства квазиодномерных треугольных АФ вплоть до инициирования новых фазовых переходов без разрушения магнитного порядка. Наблюдаемое в поле поведение намагниченности полуколичественно, а средних спинов подрешеток качественно соответствует спин-волновой теории квантовых флуктуаций. Для более детального сравнения необходимы микроскопические расчеты подавления полем редукции спинов в близких к эксперименту ситуациях. Можно надеяться, что к описанным в обзоре довольно подробным результатам по полевым зависимостям средних спинов и их анизотропии для магнитно-неэквивалентных АФ-цепочек проявят интерес теоретики.

Открыто достаточно широкое поле и для дальнейших экспериментов. Так, важно изучить магнитную фазовую диаграмму CsMnI_3 при более высоких температурах. Если фаза 3 существует вплоть до мультикритической точки, вся концепция последней может существенно измениться. Интересно также поискать эту фазу в других легкоосных треугольных АФ, в частности в CsNiBr_3 , где D/j' довольно велико. Полезно также продолжить эксперименты по полевым зависимостям средних спинов в более сильных магнитных полях. В частности, интересно выяснить, сохраняется ли анизотропия редукции спинов при $H \perp C_6$ вплоть до обменных полей. Эти исследования важны как для легкоплоскостных, так и для легкоосных треугольных антиферромагнетиков.

Автор посвящает этот обзор памяти А.С. Боровика-Романова, инициатора и руководителя многих приведенных в обзоре работ. Статья [35] — последняя, написанная его рукой. Автор выражает глубокую благодарность А.Ф. Андрееву за предоставление возможности выполнить эту работу в ИФП им. П.Л. Капицы РАН, а также А.М. Тихонову, в содружестве с которым проведены эксперименты по ^{55}Mn ЯМР, С.В. Петрову за изготовление образцов и В.А. Панфилову за помощь в оформлении рукописи. Автор благодарен РФФИ за поддержку данной работы (грант 97-02-16795).

Список литературы

1. Боровик-Романов А. С., в сб. *Итоги науки* Вып. 4 (Под ред. Я. Г. Дорфмана) (М.: Изд-во АН СССР, 1962) с. 35
2. Anderson P W *Phys. Rev.* **86** 694 (1952)
3. Welz D *J Phys. Cond. Matter* **5** 3643 (1993)

4. Ishikawa T, Oguchi T *Prog. Theor. Phys.* **54** 1282 (1975)
5. Александров К С и др. *Фазовые переходы в кристаллах галогидных соединений ABX₃* (Новосибирск: Наука, 1981)
6. Collins M F, Petrenko O A *Can. J. Phys.* **75** 605 (1997)
7. Chubukov A V *J. Phys. C* **21** 441 (1988)
8. Abarzhi S et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 3307 (1992)
9. Eibishutz M et al. *AIP Conf. Proc.* **17** 864 (1972)
10. Gaulin B D et al. *Z. Phys. Rev. Lett.* **62** 1380 (1989)
11. Xu X et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **8** L371 (1996)
12. Kawamura H *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 4707 (1998)
13. Абаржи С И и др. *ЖЭТФ* **104** 3232 (1993)
14. Katori H A, Goto T, Ajiro Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 743 (1993)
15. Tanaka H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 2930 (1989)
16. Зализняк И, Прозорова Л, Петров С *ЖЭТФ* **97** 359 (1990)
17. Kimura S, Ohta H, Motokawa M *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 4027 (1997)
18. Tanaka H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 3979 (1988)
19. Андреев А Ф, Марченко В И *УФН* **130** 39 (1980)
20. Cambe T, Tanaka H, Nagata K *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 3388 (1993)
21. Kambe T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1799 (1996)
22. Zaliznyak I *Solid State Commun.* **84** 573 (1992)
23. Abanov A G, Petrenko O A *Phys. Rev. B* **50** 6271 (1994)
24. Ohyama T, Shiba H *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 3454 (1994)
25. Zhitomirsky M, Zaliznyak I *Phys. Rev. B* **53** 3428 (1996)
26. Watabe Y, Suzuki T, Natsume Y *Phys. Rev. B* **52** 3400 (1995)
27. De-Gennes P G et al. *Phys. Rev.* **129** 1105 (1963)
28. Туров Е А, Кулеев В Г *ЖЭТФ* **49** 248 (1965)
29. Туров Е А, Петров М П *ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках* (М.: Наука, 1969) гл. 2
30. Welsh L B *Phys. Rev.* **156** 370 (1967)
31. Зализняк И, Зорин Н, Петров С *Письма в ЖЭТФ* **64** 473 (1996)
32. Тихонов А М Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ИФП им. П Л Капицы РАН, 1998)
33. Думеш Б С, Петров С В, Тихонов А М *Письма в ЖЭТФ* **67** 661 (1998)
34. Гуревич Г и др. *ЖЭТФ* **84** 823 (1983)
35. Боровик-Романов А С и др. *ЖЭТФ* **113** 352 (1998)
36. Думеш Б С, Петров С В, Тихонов А М *Письма в ЖЭТФ* **67** 988 (1998)
37. Думеш Б С и др. *ЖЭТФ* **115** 2228 (1999)
38. Прозорова Л А и др. *ЖЭТФ* **112** 1893 (1997)
39. Думеш Б *ПТЭ* (1) 135 (1986)
40. Боровик-Романов А С и др. *Письма в ЖЭТФ* **66** 759 (1997)
41. McPherson G, Koch R C, Stucky G D *J. Chem. Phys.* **60** 1424 (1974)
42. Kubo T, Miyakita J, Maegawa S *J. Magn. Magn. Matter* **177–181** 829 (1998)
43. Говорков С, Тулин В *Письма в ЖЭТФ* **37** 383 (1983)
44. Dumes B, Panfilov V, Fourzikov D *Phys. Rev. B* (to be published)
45. Zandbergen H W J. *Solid State Chem.* **35** 367 (1980)
46. Harrison A et al. *Phys. Rev. B* **43** 679 (1991)
47. Dumes B et al., in *Proc. 22 Int. Conf. LT Phys.* (Helsinki, 1999); submitted to *Physica B*
48. Tzihnyuk Yu, in "EPDIS-6" (Budapest, 1998) p. 83
49. Glinka C J et al. *AIP Conf. Proc.* **10** 684 (1973)
50. Heller L et al. *Phys. Rev. B* **49** 1104 (1994)
51. Бажан А Н и др. *ЖЭТФ* **103** 691 (1993)
52. Витебский И М и др. *ЖЭТФ* **103** 326 (1993)
53. Kirklin K H, McPherson G L *J. Phys. C* **16** 6539 (1983)
54. Гешвинд С, в сб. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах* (М.: Мир, 1970) с. 103
55. Ватсон Р, Фримен А, в *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах* (М.: Мир, 1970) с. 62
56. Ogawa S *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** 1475 (1960)
57. Abragam A, Pryce M H L *Proc. R. Soc. London Ser. A* **205** 135 (1951)
58. Taylor D R, Owen J *Phys. Rev. Lett.* **17** 159 (1966)
59. Huang N L, Orbach R, Simanek E *Phys. Rev. Lett.* **17** 134 (1966)
60. Raine J A, Collins J F, White G K *J. Appl. Phys.* **55** 2404 (1984)
61. Natsume Y, Частное сообщение
62. Марченко В, Тихонов А *Письма в ЖЭТФ* **69** 41 (1999)
63. Plumer M J, Caille A, Hood K *Phys. Rev. B* **39** 4489 (1989)
64. Plumer M J, Caille A *J. Appl. Phys.* **70** 5961 (1991)
65. Житомирский М Е и др. *ЖЭТФ* **108** 343 (1995)
66. Марченко В, Тихонов А *Письма в ЖЭТФ* **68** 844 (1998)
67. Stnesser N et al. *Physica B* **213–214** 164 (1995)
68. Nikuni T, Shiba H *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 3268 (1993)
69. Harashina H, Kodama K *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1570 (1996)
70. Kontani H, Zhitomirsky M, Ueda K *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1566 (1996)
71. Chubukov A V et al. *J. Phys.: Cond. Matter.* **3** 69 (1991)

Influence of quantum fluctuations on the magnetic properties of quasi-one-dimensional triangular antiferromagnets

B.S. Dumes

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences
142092 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 334-02 39
E-mail: dumesb@isan.troitsk.ru*

A review is presented of the experimental work on the influence of quantum fluctuations on the magnetization and the mean spin of magnetic sublattices in quasi-one-dimensional triangular antiferromagnets. The principal results in this area are the strong magnetic-field dependence of magnetic sublattice mean spins; anisotropy in mean spin values in magnetically nonequivalent antiferromagnetic chains; the reduction of magnetization compared to the classical spin case; the nonlinear growth of the parallel magnetic susceptibility; a residual magnetization anisotropy at high fields. The results obtained are explained based on the spin-wave theory of the quantum fluctuations in antiferromagnets. A new magnetic phase was observed in CsMnI₃ for $H||C_6$ and shown to be due to the anisotropy of the mean spins of the sublattices.

PACS numbers: **75.25.+z**, **75.30.Cr**, **76.60.-d**

Bibliography — 71 references

Received 3 July 1999, revised 9 February 2000