

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ФЕРРИМАГНЕТИКЕ Mn_2Sb

М. И. Куркин^{}, И. Ф. Мирсаев^{**}, Е. А. Туров^{***}*

*Институт физики металлов
Уральское отделение Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 8 октября 2003 г.

Проанализированы возможности резонансного возбуждения ядерных спинов переменным электрическим полем (ядерный магнитоэлектрический резонанс) в ферримагнитном соединении Mn_2Sb с точки зрения изучения магнитоэлектрических эффектов в этом соединении.

PACS: 75.80.+q, 76.50.+g, 76.60.-k

1. ВВЕДЕНИЕ

При симметричном описании магнитоэлектрического эффекта, который проявляется в намагничивании вещества электрическим полем \mathbf{E} и его электрической поляризации магнитным полем \mathbf{H} [1], используются инвариантные (относительно операций симметрии кристалла) комбинации векторов ферромагнетизма \mathbf{M} , антиферромагнетизма \mathbf{L} и электрической поляризации \mathbf{P} [2], входящие в выражение для термодинамического потенциала в виде слагаемых:

$$\Phi_{MP} = -\gamma^{\alpha\beta\nu} M^\alpha L^\beta P^\nu, \quad (1)$$

где $\gamma^{\alpha\beta\nu}$ — компоненты магнитоэлектрического тензора, соотношения между которыми определяются симметрией кристалла [1]. Как следует из формулы (1), с возникновением поляризации $P^\nu = \kappa^{\nu\delta} E^\delta$ ($\kappa^{\nu\delta}$ — компоненты тензора электрической восприимчивости) в электрическом поле \mathbf{E} появляется эффективное магнитное поле

$$H_{eff}^\alpha = -\frac{\partial\Phi}{\partial M^\alpha} \propto L^\beta P^\nu = L^\beta \kappa^{\nu\delta} E^\delta,$$

обеспечивающее появление намагниченности

^{*}E-mail: kurkin@imp.uran.ru

^{**}E-mail: mirsaev@imp.uran.ru

^{***}E-mail: turov@imp.uran.ru

$$M^\lambda = \chi^{\lambda\alpha} H_{eff}^\alpha \propto \chi^{\lambda\alpha} L^\beta \kappa^{\nu\delta} E^\delta, \quad (2)$$

где $\chi^{\lambda\alpha}$ — компоненты тензора магнитной восприимчивости. Соответственно, с намагниченностью в магнитном поле, $M^\alpha = \chi^{\alpha\delta} H^\delta$, связано эффективное электрическое поле

$$E_{eff}^\nu = -\frac{\partial\Phi}{\partial P^\nu} \propto M^\alpha L^\beta = \chi^{\alpha\delta} H^\delta L^\beta,$$

которое создает электрическую поляризацию

$$P^\lambda = \kappa^{\lambda\nu} E_{eff}^\nu \propto \kappa^{\lambda\nu} \chi^{\alpha\delta} H^\delta L^\beta. \quad (3)$$

Из выражений (2) и (3) следует, что обе величины, M^λ и P^λ , отличны от нуля только при $L^\beta \neq 0$. По этой причине магнитоэлектрический эффект легче всего изучать в антиферромагнетиках [2], поскольку они характеризуются большим вектором \mathbf{L} и нулевым вектором \mathbf{M} . В ферромагнетиках с двумя и более подрешетками, наоборот, отличен от нуля вектор \mathbf{M} , а вектор $\mathbf{L} = 0$. В результате магнитоэлектрический эффект в этих веществах связан с изменением вектора \mathbf{L} . Поскольку эти изменения не могут быть зарегистрированы статическими магнитными измерениями, изучение магнитоэлектрического эффекта в ферромагнетиках существующими экспериментальными методами оказывается невозможным. Соединение Mn_2Sb , которому посвящена наша статья, относится к четырехподрешеточным ферримаг-

нетикам [3], поэтому его магнитная структура характеризуется обоими векторами, \mathbf{M} и \mathbf{L} . Тем не менее, как будет видно из дальнейшего, при экспериментальном изучении магнитоэлектрического эффекта в этом соединении имеют место те же трудности, что и в ферромагнетиках.

Один из путей решения этой проблемы связан с использованием переменных электрических $\mathbf{E}(t)$ и магнитных $\mathbf{H}(t)$ полей вблизи частот магнитного резонанса. В работе [3] обсуждались возможности использования поля $\mathbf{E}(t)$ на частоте антимангнетного резонанса, при котором возбуждаются только чисто антиферромагнитные векторы \mathbf{L} , а суммарный вектор намагниченности \mathbf{M} остается постоянным. Частотный диапазон антимангнетного резонанса определяется обменным взаимодействием, что соответствует частотам 10^2 – 10^4 ГГц [3]. В этой работе также обсуждается возможность использования поля $\mathbf{E}(t)$ на частоте ядерного магнитного резонанса. В работе [4] этот тип резонанса был назван ядерным магнитоэлектрическим (ЯМЭР). Его частотный диапазон, как и у ЯМР [5], соответствует частотам 10^2 – 10^3 МГц. Благоприятным обстоятельством при использовании ЯМЭР для изучения магнитоэлектрического эффекта в Mn_2Sb является тот факт, что марганец имеет единственный изотоп Mn^{55} с большим ядерным магнитным моментом, равным $3.5\mu_n$, где μ_n — ядерный магнетон [5].

2. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СОЕДИНЕНИЯ Mn_2Sb

Соединение Mn_2Sb имеет точку Кюри $T_C = 550$ К, легкоосную магнитную анизотропию выше 240 К и легкоплоскостную анизотропию при $T < 240$ К. Его кристаллическая симметрия описывается пространственной группой $D_{4h}^7 \equiv P4/nmm$. Ионы марганца занимают две различные двукратные позиции [3]: MnI (позиция a) и MnII (позиция c) с различными атомными магнитными моментами: $\mu_I = (2.13 \pm 0.20)\mu_B$ и $\mu_{II} = (3.87 \pm 0.40)\mu_B$. В каждой позиции атомные моменты упорядочены ферромагнитно, а между собой антиферромагнитно, что соответствует ферромагнитной обменной структуре с элементарной ячейкой, в которой находятся четыре иона с векторами ферромагнетизма \mathbf{M}_{a1} , \mathbf{M}_{a2} и \mathbf{M}_{c1} , \mathbf{M}_{c2} . Поскольку позиции a и c не связаны никакими операциями симметрии, для описания такой структуры удобно ввести два вектора ферромагнетизма (\mathbf{M}) и два вектора антиферромагнетизма (\mathbf{L}):

$$\mathbf{M}_a = \mathbf{M}_{a1} + \mathbf{M}_{a2}, \quad \mathbf{L}_a = \mathbf{M}_{a1} - \mathbf{M}_{a2}, \quad (4)$$

$$\mathbf{M}_c = \mathbf{M}_{c1} + \mathbf{M}_{c2}, \quad \mathbf{L}_c = \mathbf{M}_{c1} - \mathbf{M}_{c2}, \quad (5)$$

с условиями $\mathbf{M}_a \downarrow \mathbf{M}_c$ (причем $M_c > M_a$) и

$$\mathbf{M}_\xi^2 + \mathbf{L}_\xi^2 = 4M_{\xi 0}^2, \quad \mathbf{M}_\xi \cdot \mathbf{L}_\xi = 0, \quad \xi = a, c, \quad (6)$$

где $M_{a0} = M_{a1} = M_{a2}$ и $M_{c0} = M_{c1} = M_{c2}$ — намагниченности подрешеток. Полная намагниченность соединения Mn_2Sb определяется разностью, $\mathbf{M} = \mathbf{M}_c - \mathbf{M}_a$. Пусть, для конкретности, в основном состоянии вектор ферромагнетизма $\mathbf{M} \equiv \mathbf{M}_0$ параллелен оси z (легкая ось), так что $M_0^z = M_0$. В дальнейшем рассматриваются лишь однородные колебания переменных \mathbf{L}_ξ , ферромагнитные же колебания векторов \mathbf{M}_ξ электрическим полем не возбуждаются, поэтому они не рассматриваются.

Для описания магнитоэлектрических эффектов в Mn_2Sb в этой работе использовался термодинамический потенциал следующего вида:

$$\Phi = \Phi_{ex} + \Phi_{ME} + \Phi_{HF}, \quad (7)$$

где

$$\Phi_{ex} = \frac{1}{2} J_a L_a^2 + \frac{1}{2} J_c L_c^2 \quad (8)$$

— обменная часть термодинамического потенциала в квадратичном приближении по \mathbf{L}_ξ . Такой вид использовался в работе [3] для описания спиновых волн в Mn_2Sb , возбуждаемых переменным электрическим полем. В этой же работе приведена связь коэффициентов J_a и J_c с параметрами внутривещного и межвещного взаимодействий.

Следующее слагаемое в выражении (7),

$$\begin{aligned} \Phi_{ME} = & - [D_a (L_a^x E^x - L_a^y E^y) + d_a (l_a^x E^x - l_a^y E^y) + \\ & + D_c (L_c^x E^x + L_c^y E^y) + d_c (l_c^x E^x + l_c^y E^y)] \frac{M_z^0}{M_0}, \quad (9) \end{aligned}$$

описывает взаимодействие векторов антиферромагнетизма электронов (\mathbf{L}_ξ) и ядер (\mathbf{l}_ξ) с электрическим полем \mathbf{E} ; D_a , D_c , d_a , d_c — соответствующие константы для этих взаимодействий. (Напомним, что $M_z^0/M_0 = 1$ и этот множитель в (9) сохранен лишь для проверки инвариантности.) Для упрощения расчетов по формуле (9), в отличие от (1), использовались инвариантные комбинации, в которых вместо компонент вектора поляризации \mathbf{P} стоят компоненты электрического поля \mathbf{E} . Векторы \mathbf{l}_ξ связаны с ядерными намагниченностями подрешеток, $\mathbf{m}_{\xi 1}$ и $\mathbf{m}_{\xi 2}$, соотношениями, аналогичными (5).

Сверхтонкому взаимодействию намагниченностей $\mathbf{m}_{\xi 1}$ и $\mathbf{m}_{\xi 2}$ с \mathbf{M}_{ξ} и \mathbf{L}_{ξ} соответствует последнее слагаемое в (7),

$$\Phi_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\xi} A_{\xi} (\mathbf{M}_{\xi} \mathbf{m}_{\xi} + \mathbf{L}_{\xi} \mathbf{l}_{\xi}). \quad (10)$$

Продольные компоненты $M_{\xi 1}^z = M_{\xi 2}^z = \pm M_{\xi 0}$ определяют равновесные значения сверхтонких полей на ядрах [5, 6],

$$H_{n\xi}^z = \pm A_{\xi} M_{\xi 0}, \quad (11)$$

и собственные частоты колебаний векторов $\mathbf{m}_{\xi 1}$ и $\mathbf{m}_{\xi 2}$ (частоты ЯМР),

$$\omega_{n\xi} = \gamma_n |H_{n\xi}^z| = \gamma_n A_{\xi} M_{\xi 0}, \quad (12)$$

где $\gamma_n = 1.05$ МГц/кЭ — гиромангнитное отношение для ядер Mn^{55} [5]. В двойном знаке « \pm » в (11) знак « $-$ » относится к позиции $\xi = a$, а знак « $+$ » — к позиции $\xi = c$. В обзоре [7] для этих частот приведены следующие значения: $\omega_{na} = 126.26$ МГц, $\omega_{nc} = 143.7$ МГц. Их разность намного превышает ширину линий ЯМР, что позволяет изучать резонансное поведение ядерных спинов в каждой из позиций независимо друг от друга. Ниже приведены результаты анализа для позиции $\xi = c$, для которой слагаемое Φ_{ME} (см. (9)) симметрично относительно замены x на y . Для позиции $\xi = a$ это слагаемое антисимметрично при замене x на y , поэтому в приведенных ниже формулах для описания сигналов ЯМЭР от ядер в позиции $\xi = a$ следует заменить E^y на $-E^y$. Сам индекс ξ для краткости ниже будет опущен. В таком виде проведенный анализ соответствует двухподрешеточному ферромагнетику.

3. ЭФФЕКТИВНЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ НА ЯДРАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПЕРЕМЕННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ $\mathbf{E}(t)$

В этом разделе приведены результаты расчета эффективных полей

$$\mathbf{h}_{\nu} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{m}_{\nu}}, \quad \nu = 1, 2, \quad (13)$$

действующих на магнитные моменты ядер, \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 , при включении переменного электрического поля $\mathbf{E}(t)$ на частоте $\omega_{n\xi}$ (см. (12)) при $\xi = c$. Из выражения (13) следует, что продольные компоненты h_{ν}^z совпадают с равновесным значением сверхтонкого поля H_n^z (см. (11)), которое определяет частоту ω_n

(см. (12)) и не реагирует на поле $\mathbf{E}(t)$. Поперечные компоненты h_{ν}^{α} ($\alpha = x, y$) состоят из двух частей:

$$h_{\nu}^{\alpha} = h_{\nu l}^{\alpha} + h_{\nu L}^{\alpha}, \quad (14)$$

где

$$h_{\nu l}^{\alpha} = (-1)^{\nu-1} d E^{\alpha} \quad (15)$$

— поле, обусловленное прямым взаимодействием магнитного момента \mathbf{m}_{ν} с полем $\mathbf{E}(t)$, и

$$h_{\nu L}^{\alpha} = (-1)^{\nu-1} \frac{1}{2} A L^{\alpha} \quad (16)$$

— переменная составляющая сверхтонкого поля, обусловленная колебаниями вектора \mathbf{L} под действием поля $\mathbf{E}(t)$. Учитывая, что обе частоты $\omega_{n\xi}$ (см. (12)) гораздо ниже собственных частот колебаний вектора \mathbf{L} , реакцию вектора \mathbf{L} на поле $\mathbf{E}(t)$ можно найти из условия минимума термодинамического потенциала (7):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial L^{\alpha}} = J L^{\alpha} - D E^{\alpha}(t) - \frac{1}{2} A l^{\alpha} = 0. \quad (17)$$

Подставляя решение уравнения (17),

$$L^{\alpha}(t) = \frac{D}{J} E^{\alpha}(t) + \frac{A}{2J} l^{\alpha}(t), \quad (18)$$

в выражения (14)–(16) и пренебрегая эффектами второго порядка по параметру A , получаем выражение

$$h_{\nu}^{\alpha}(t) = h_{\nu l}^{\alpha} + h_{\nu L}^{\alpha} = (-1)^{\nu-1} \left(d + \frac{A}{2J} D \right) E^{\alpha}(t), \quad (19)$$

описывающее два канала резонансного возбуждения сигналов ЯМЭР. Каждый из этих каналов характеризуется своей магнитоэлектрической константой. Экспериментальные данные в настоящее время имеются только для константы D . Они получены из статического магнитоэлектрического эффекта и собраны в работе [8]. Используя эти данные, авторы работы [4] дали оценку уровня возбуждения ядерных ионов при ЯМЭР. Для Cr_2O_3 он может достигать таких же значений, как при обычном ЯМР, в полях $\mathbf{E}(t)$ с амплитудой 10^5 В/см. В TbPO_4 константа D примерно в 100 раз больше, чем в Cr_2O_3 . При таких значениях D указанный уровень возбуждения ядерных спинов должен достигаться при амплитуде 10^3 В/см. Что касается константы d (см. (15)), то для ее оценки нужно иметь экспериментальные данные по ЯМЭР.

4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ КОЛЕБАНИЯМИ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ

Как следует из формулы (19), поля h_1^α и h_2^α различаются знаком ($h_1^\alpha = -h_2^\alpha$). В результате соответствующие колебания векторов \mathbf{m}_1 , \mathbf{m}_2 имеют сдвиг по фазе на π , так что суммарная намагниченность отсутствует:

$$\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}_1(t) + \mathbf{m}_2(t) = 0.$$

По этой причине для регистрации сигналов ЯМЭР обычные методы, которые используются в ЯМР, оказываются бесполезными. Впрочем, определяя тепловые потери, можно было бы обнаружить ЯМЭР по добротности. В рассматриваемом случае отличным от нуля становится вектор ядерного антиферромагнетизма

$$\mathbf{l}(t) = \mathbf{m}_1(t) - \mathbf{m}_2(t), \quad (20)$$

с которым, как следует из (9), связаны колебания электрической поляризации $\mathbf{P}(t)$. Их уже можно использовать в качестве сигналов ЯМЭР.

При вычислении $\mathbf{P}(t)$ мы воспользовались соотношением

$$P^\alpha(t) = -\frac{\partial \Phi}{\partial E^\alpha} = DL^\alpha(t) + dl^\alpha(t). \quad (21)$$

Подставляя в (21) в качестве $L^\alpha(t)$ выражение (18) и удерживая только слагаемые с $l^\alpha(t)$, имеющие резонансную особенность на частоте ЯМЭР, получаем

$$P^\alpha(t) = P_l^\alpha(t) + P_L^\alpha(t) = \left(d + \frac{A}{2J}D\right) l^\alpha(t). \quad (22)$$

Как и формула (19), выражение (22) определяет два канала возбуждения колебаний $\mathbf{P}(t)$. Слагаемое с d описывает прямое возбуждение поляризации $\mathbf{P}(t)$ колебаниями вектора $\mathbf{l}(t)$. Второе слагаемое с D ответственно за косвенное возбуждение через сверхтонкое взаимодействие векторов \mathbf{L} и \mathbf{l} . Отношение $\mathbf{P}_l(t)/\mathbf{P}_L(t)$, как и следовало ожидать, в точности совпадает с отношением $\mathbf{h}_l(t)/\mathbf{h}_L(t)$:

$$\frac{\mathbf{P}_l(t)}{\mathbf{P}_L(t)} = \frac{\mathbf{h}_l(t)}{\mathbf{h}_L(t)} = 2\frac{dJ}{DA}. \quad (23)$$

Заметим, что при определении P_a^y по формулам (21) и (22) необходимо провести в них замену $L^y \rightarrow -L^y$, $l^y \rightarrow -l^y$.

Для окончательного нахождения резонансного отклика на поле $\mathbf{E}(t)$ в виде эффективной поляризации (22) необходимо решить уравнения для \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 (или \mathbf{m} и \mathbf{l}) в постоянных полях (11) и переменных полях (14)–(16). В линейном приближении для l^x и l^y в стационарном режиме возбуждения получаем

$$l^x = 2\chi_n(\omega) \left(d + \frac{A}{2J}D\right) \left(E^x + i\frac{\omega}{\omega_n}E^y\right), \quad (24)$$

$$l^y = 2\chi_n(\omega) \left(d + \frac{A}{2J}D\right) \left(E^y - i\frac{\omega}{\omega_n}E^x\right), \quad (25)$$

где

$$\chi_n(\omega) = \chi_n(0) \frac{\omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2} \quad (26)$$

— ЯМР-восприимчивость. При определении величины l_a^y необходимо провести в (25) (кроме подстановки $E^y \rightarrow -E^y$) дополнительную замену $\omega_n \rightarrow -\omega_n$, связанную с отрицательным знаком сверхтонкого поля H_{na}^z (см. (11)).

После подстановки выражений (24) и (25) в уравнение (22) получаем, что как P_a^λ , так и P_c^λ определяются выражениями

$$P^x = 2\chi_n(\omega) \left(d + \frac{A}{2J}D\right)^2 \left(E^x + i\frac{\omega}{\omega_n}E^y\right), \quad (27)$$

$$P^y = 2\chi_n(\omega) \left(d + \frac{A}{2J}D\right)^2 \left(E^y - i\frac{\omega}{\omega_n}E^x\right). \quad (28)$$

Однако, как отмечалось выше, пока нет экспериментальных результатов по ЯМЭР, вряд ли целесообразно количественно обсуждать эти результаты из-за отсутствия данных для d .

Формула (22) позволяет рассмотреть и импульсный нелинейный режим, для чего следует в нее подставить величины l^α , найденные в соответствующем нелинейном приближении.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новое физическое явление — возбуждение ЯМР электрическим полем $\mathbf{E}(t)$ (ЯМЭР) было предсказано одним из авторов [9] на примере гипотетического двухподрешеточного ферромагнетика, в котором подрешетки связаны друг с другом центром симметрии, а также антиферромагнетика без такого центра. Затем это явление было рассмотрено для ряда других, в том числе и реально существующих четырехподрешеточных антиферромагнетиков Cr_2O_3 ,

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [4] и трирутилов Fe_2TeO_6 [10]. Соединение Mn_2Sb , как следует из нашей работы, с точки зрения ЯМЭР можно отнести к двухподрешеточным ферромагнетикам. Оно необычно еще и тем, что в нем должны существовать магнитоэлектрические эффекты, но их, как отмечалось во Введении, невозможно изучать обычными магнитостатическими методами. Один из способов их изучения (за счет возбуждения полем $\mathbf{E}(t)$ электрически активных магнонов) рассмотрен в [3]. Для этого требуются частоты порядка $10^2\text{--}10^4$ ГГц. Изучение свойств магнетиков в полях $\mathbf{E}(t)$ на нижней границе этого интервала (миллиметровый диапазон электромагнитных волн) уже проводится, хотя и на другом соединении марганца RMn_2O_5 , где $R = \text{Eu, Er, Gd}$ [11]. Сигнал в поле $\mathbf{E}(t)$ был обнаружен вблизи температуры структурного фазового перехода, что свидетельствует о важности магнитоупругих взаимодействий при формировании этого сигнала.

С помощью ЯМЭР можно исследовать магнитоэлектрические эффекты в более низкочастотной области. Для Mn_2Sb эти частоты составляют 126.3 и 143.7 МГц [7]. Мы надеемся, что публикация этой статьи будет способствовать возникновению интереса к экспериментальным исследованиям ЯМЭР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-16440) и Президиума Уральского отделения Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин и др., *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, Москва (2001).
2. Д. Н. Астров, ЖЭТФ **38**, 984 (1960).
3. И. Ф. Мирсаев, Е. А. Туров, ЖЭТФ **121**, 419 (2002).
4. М. И. Куркин, В. В. Лесковец, В. В. Николаев и др., ФТТ **45**, 653 (2003).
5. Е. А. Туров, М. П. Петров, *ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
6. М. И. Куркин, Е. А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение*, Наука, Москва (1990).
7. A. M. Portis and R. N. Lindquist, in *Magnetism*, Vol. II A, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, Acad. Press, New York–London (1965), p. 357.
8. T. N. O'Dell and E. A. D. White, *Phil. Mag.* **22**, 649 (1970).
9. Е. А. Туров, Письма в ЖЭТФ **73**, 92 (2001).
10. И. Ф. Мирсаев, Е. А. Туров, ЖЭТФ **124**, 338 (2003).
11. Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, в сб. *Тезисы докладов XXXIII совещания по физике низких температур (Екатеринбург, 2003)*, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2003), с. L200.