

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
имени П.Л. КАПИЦЫ

Семанин Александр Юрьевич

**Широкополосный спектрометр
дециметрового диапазона для ЯМР
исследований.**

научный руководитель:
к. ф.-м. н. А.М.Тихонов

Содержание

Введение

1. Теория ЯМР на Mn в антиферромагнетиках
2. Спектрометр ЯМР
3. Структура и магнитные свойства CsMnBr₃

Результаты

Литература

Введение.

Развитие физики магнитоупорядочивающихся сред в настоящее время, как никогда, требует применения таких методов исследования, которые позволяют получать информацию о локальном пространственном распределении электронной и спиновой плотностей в твердом теле. Такие локальные характеристики, например, можно извлечь путем изучения ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Дело в том, что ядра, обладающие магнитным моментом, представляют собой тончайший естественный зонд, помещенный в электронную систему кристалла, с помощью которого методом ядерного резонанса можно получить много сведений о свойствах этой системы. В первую очередь это конечно измерение локальных магнитных полей, создаваемых на ядрах электронами.

Неколлинеарная магнитная структура некоторых АФ, а также конкуренция между полем кристаллической анизотропии и межцепочечным обменным взаимодействием порождают интересные трансформации в спиновых решетках этих магнетиков при приложении магнитного поля. ЯМР на ядрах ^{55}Mn является мощным методом изучения этих переориентационных явлений, так как спектр ЯМР очень чувствителен к симметрии упорядочения магнетика. Так по полювому расщеплению спектра ЯМР можно определить углы между магнитным полем и направлениями спинов, то есть получить важную микроскопическую информацию о строении магнетика.

Еще одна особенность резонансных свойств антиферромагнетиков с магнитными ионами Mn^{2+} при температурах $\sim 1\text{K}$ связана с корреляцией колебаний ядер с колебаниями электронной системы, приводящей к сильной деформации (пуллинг или ДСЧ ЯМР) спектра ядерного резонанса. Изучить и описать искаженный спектр ЯМР, его температурную зависимость, а также сравнить результаты с данными АФМР представляет интерес для теории динамики неколлинеарных спиновых структур.

Наконец метод ЯМР позволяет изучать основное состояние антиферромагнетика. В частности из частоты ЯМР ^{55}Mn в нулевом поле может быть установлена величина редукции средних спинов ионов марганца, возникающей из-за наличия нулевых колебаний в спиновой решетке.

1. Теория ЯМР на ядрах ^{55}Mn в антиферромагнетиках.

Экспериментальная установка, описываемая в данной работе ориентирована на изучение соединений со структурой характерной для иона Mn^{2+} . Это ион с не до конца заполненной $3d$ оболочкой и основным термом ${}^6S_{5/2}$. Гамильтониан взаимодействия электронов нескомпенсированной оболочки, со спином ядра представляется в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{hf} = A_0(\langle I \rangle, \langle S \rangle),$$

где $\langle I \rangle$ - среднее значение спина иона Mn^{2+} , $\langle S \rangle$ - среднее значение спина электрона, A_0 - константа сверхтонкого взаимодействия.

Результирующее локальное поле на ядрах зависит от внешнего магнитного поля \mathbf{H} , от поля сверхтонкого взаимодействия \mathbf{H}_{hf} , а также от поля создаваемого магнитными моментами соседних ионов \mathbf{H}_{dip} :

$$\mathbf{H} = |\mathbf{H} + \mathbf{H}_{hf} + \mathbf{H}_{dip}|,$$

Здесь

$$\mathbf{H}_{dip} = \sum_j \left\{ \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle}{R_j^3} - 3 \frac{\mathbf{R}_j (\langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle \mathbf{R}_j)}{R_j^5} \right\},$$

где $\langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle$ - магнитный момент иона, находящегося в точке с радиус-вектором \mathbf{R}_j (за начало координат принято рассматриваемое ядро), а \mathbf{H}_{hf} можно переписать в виде:

$$\mathbf{H}_{hf} = -A_0 \langle \mathbf{M} \rangle \equiv -\frac{A \langle \mathbf{S} \rangle}{\gamma_n \hbar},$$

где γ_n - ядерное гиромагнитное отношение (для ^{55}Mn $\gamma_n / 2\pi = 1.06 \text{ МГц/кЭ}$). Отметим, что величина \mathbf{H}_{hf} может достигать огромной величины $\sim 500 \text{ кЭ}$, тогда как $\mathbf{H} \sim 10 \text{ кЭ}$, $\mathbf{H}_{dip} \sim 1 \text{ кЭ}$. Таким образом, имеющиеся в системе внешние поля малы по сравнению с локальными полями на ядрах. Поэтому резонансные частоты, пропорциональные магнитному полю на ядре, достигают огромных значений в сотни мегагерц. Прямым

взаимодействием между ионами марганца в условиях эксперимента ($T \sim 1\text{K}$) можно пренебречь и рассматривать их, как идеальный парамагнитный газ, так как при этой температуре ядерная намагниченность составляет порядка 0.03 от максимально возможной. Заметим так же, что хорошо выполняется условие $\mu_n H_{n0} \ll kT$.

Приведенное выражение для \mathbf{H}_{hf} не учитывает корреляции между спинами ядер и электронов, и верно только в первом порядке разложения по A_0 . Так отклонение какого-либо ядра на небольшой угол по отношению к электронной намагниченности будет приводить к возмущению в системе электронных спинов. И хотя это возмущение не значительно по величине, но имеет большой радиус действия, поэтому окажет влияние на большое число ядерных спинов. Этот эффект приводит к сдвигу частоты ЯМР относительно ω_{n0} , и называется динамическим сдвигом частоты ЯМР (ДСЧ ЯМР или пуллинг), где $\omega_{n0} = \gamma_n H$ - несмещенная частота резонанса. Отметим что в отличие от частоты ω_{n0} , реальная частота ЯМР зависит от температуры ядерных спинов.

Важную роль в ЯМР исследованиях играет следующий эффект, связанный с поперечной составляющей \mathbf{H}_{hf} . Наблюдение ЯМР в веществах с магнитным порядком часто облегчается благодаря значительному усилению поперечного РЧ-поля из-за большого значения $\langle S \rangle$. Дело в том, что квантовые резонансные переходы индуцируются не непосредственно поперечным РЧ-полем, а переменной составляющей \mathbf{H}_{hf} . Проще всего эффект усиления РЧ-поля объяснить на примере однодоменного ферромагнетика. Пусть ось квантования ядерного спина направлена вдоль оси OZ, совпадающей с направлением электронной намагниченности \mathbf{M} . Будем считать, что эта ось совпадает с направлением эффективного поля, определяемого внешним полем и полем анизотропии $\mathbf{H}_0 = \mathbf{H} + \mathbf{H}_a$. Также предположим, что электронная частота гораздо больше ядерной. Тогда действие слабого РЧ-поля h_x резонансной частоты будет квазистатическим. Оно будет вызывать отклонение

$$O \approx \frac{h_x}{H_0}$$

Возникшее при этом поперечное локальное поле определяется суммой:

$$H^\perp \approx h_x + H_{hf} O \approx \left(1 + \frac{H_{hf}}{H_0}\right) h_x \approx (1 + \kappa) h_x$$

Величина κ называется коэффициентом усиления ЯМР. Как правило $H_a \ll H_{hf}$, поэтому усиление РЧ-поля бывает очень большим ($\kappa \sim 10^2 - 10^3$). Коэффициент усиления прямо

пропорционален углу отклонения $\langle S \rangle$ под действием поперечного h_x , таким образом, зависит от детальных свойств системы электронных спинов, связанных обменным взаимодействием. В большинстве АФ слабые внешние магнитные поля лишь незначительно изменяют направления магнитных подрешеток, поскольку такие изменения связаны с увеличением обменной энергии. Исключения составляют лишь случаи, когда анизотропия или обменная энергия относительно слабы. Более подробно об усилении ЯМР в магнитоупорядоченных веществах можно ознакомиться, например, в книге М.И.Куркина и Е.А.Турова [2].

2. Спектрометр ЯМР.

Для изучения ядерного резонанса в неколлинеарных АФ в нашей лаборатории был построен широкополосный спектрометр непрерывного действия дециметрового диапазона длин волн с высокодобротным резонатором. Эскиз конструкции резонансного контура представлен на Рис. 1. Резонатором служит, модификация перестраиваемого резонатора типа split-ring (обозначен цифрой 1), который изготовлен из бескислородной меди. Для перекрытия диапазона от 200 до 700 МГц в спектрометре используются три сменных резонатора с различной геометрией щели (величина зазора в щели ~ 0.09 мм), в которую, для понижения собственной частоты, помещались пластинки слюды.

Перемещая медную пластину 2, можно изменять емкость, образованную пластиной 2 и резонатором 1 (изолятор 3 -- лавсановая пленка толщиной 10 мкм). Это обстоятельство используется для перестройки резонансной частоты рабочего контура. СВЧ мощность подводится коаксиальной линией 6. Связь с резонатором осуществляется с помощью петель связи, одна из которых передающая 4, другая приемная 5. Диаметр витков связи составляет ~ 5 мм и располагаются они на расстоянии ~ 5 мм от граней резонатора.

Направление внешнего магнитного поля H , создаваемого сверхпроводящим соленоидом, указано на Рис. 1. Образец крепится на специальной подложке, изготовленной из полиамидного пластика. Вся конструкция находится в гелиевой ванне.

Блок-схема спектрометра изображена на Рис. 2. Частота генератора СВЧ (Agilent N9310A) модулируется низкой частотой ($f_{\text{мод}} = 25$ кГц), источником которого является внутренний генератор lock-in 1 (SR 830). Для стабилизации частоты генератора на вершине резонансного пика, использовалась система автоматической подстройки частоты (АПЧ), настроенная на ноль амплитуды первой гармоники модуляции. Система АПЧ включает в себя: синхронный детектор lock-in 1 и цифровую систему слежения, работающую в среде LabView. При расстройке частоты генератора от собственной частоты резонансного контура на детекторе появляется сигнал рассогласования на частоте модуляции. Продетектированный сигнал рассогласования используется в АПЧ, для корректировки несущей частоты генератора СВЧ.

АПЧ работает следующим образом. Амплитуда первой гармоники U , регистрируется фазовым детектором, в первом приближении пропорциональна величине рассогласования частоты генератора от собственной частоты контура. Корректировка частоты генератора вычисляется следующим образом:

$$\Delta f = f - f_0 = \alpha P \left(U + I \int_0^t U dt + D \frac{dU}{dt} \right),$$

где P, I, D - параметры, зависящие от температуры, добротности и других факторов и могут подбираться вручную. Константа α определяется из АЧХ резонансного контура на частоте модуляции. Реализация этого алгоритма в среде LabView представлена на Рис. 3.

Выходная мощность генератора СВЧ составляет 0.1Вт. Регистрация поглощения в резонансном тракте производится на второй гармонике при помощи lock-in 2. Глубина частотной модуляции составляет 100 кГц – максимальная величина девиации, разрешаемая генератором. Температура контролируется по сопротивлению германиевого резистора или по давлению равновесного насыщенного пара гелия ^4He . Магнитное поле, необходимое в эксперименте обеспечивается сверхпроводящим соленоидом. В ходе измерений были получены поля напряженностью более 90 кЭ. Величина напряженности магнитного поля измеряется датчиком Холла, который вместе с образцом находится в соленоиде.

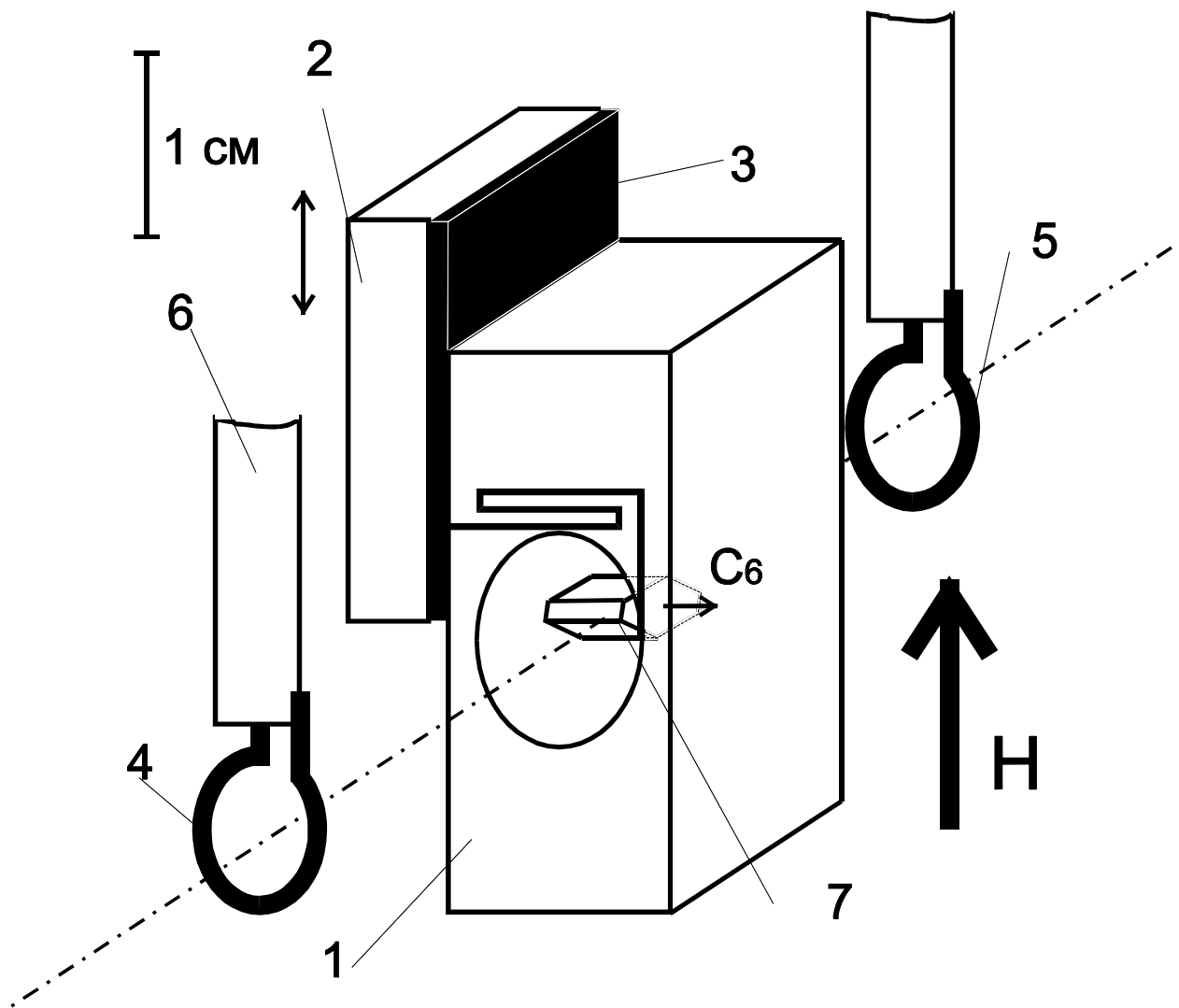


Рис.1 Резонансный контур. 1- split-ring резонатор, 2 - медная пластина, 3 – тонкая лавсановая пленка, 4,5 – витки связи, 6 – подводящие коаксиальные линии, 7 – образец.

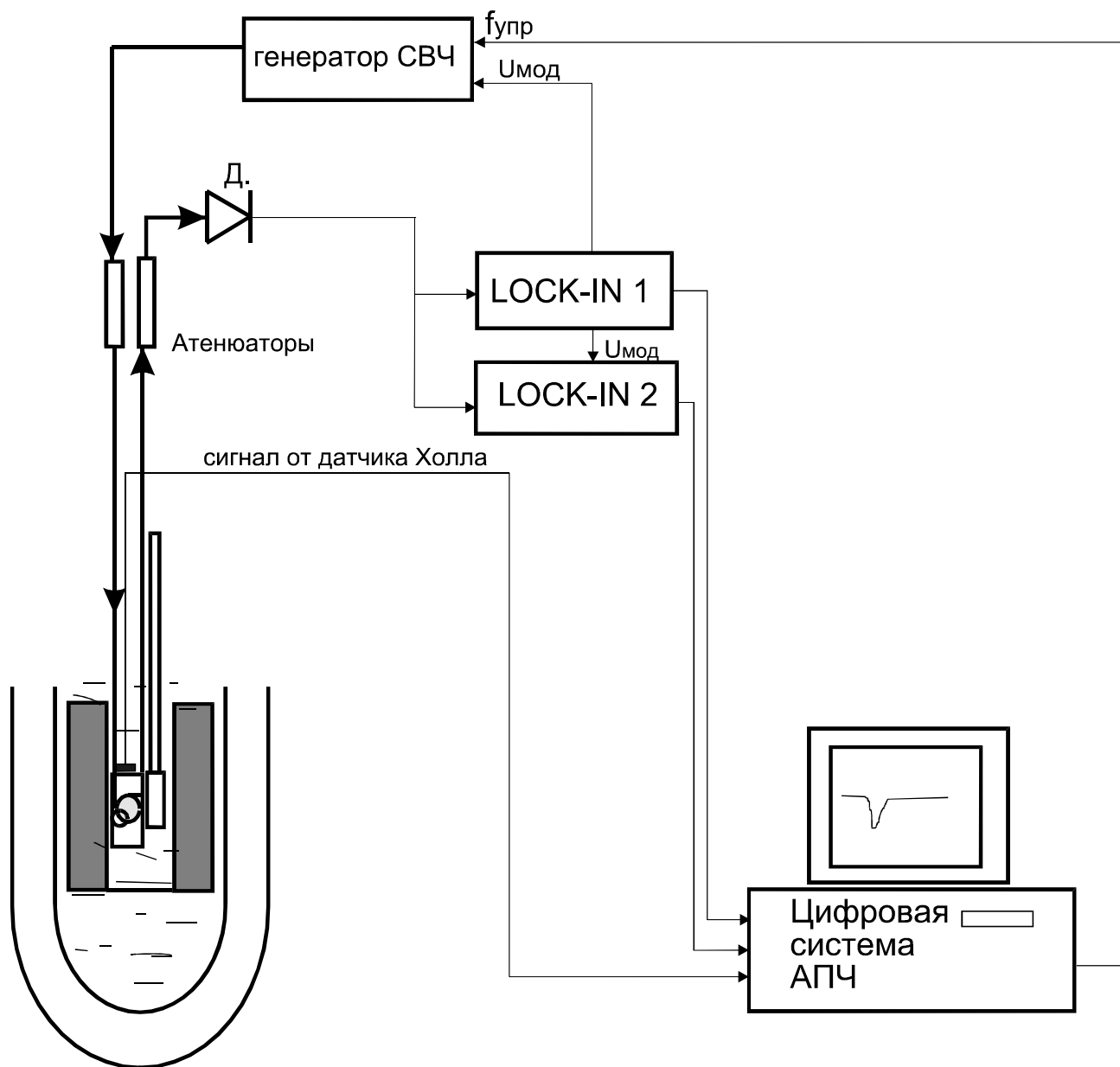


Рис. 2. Блок схема спектрометра

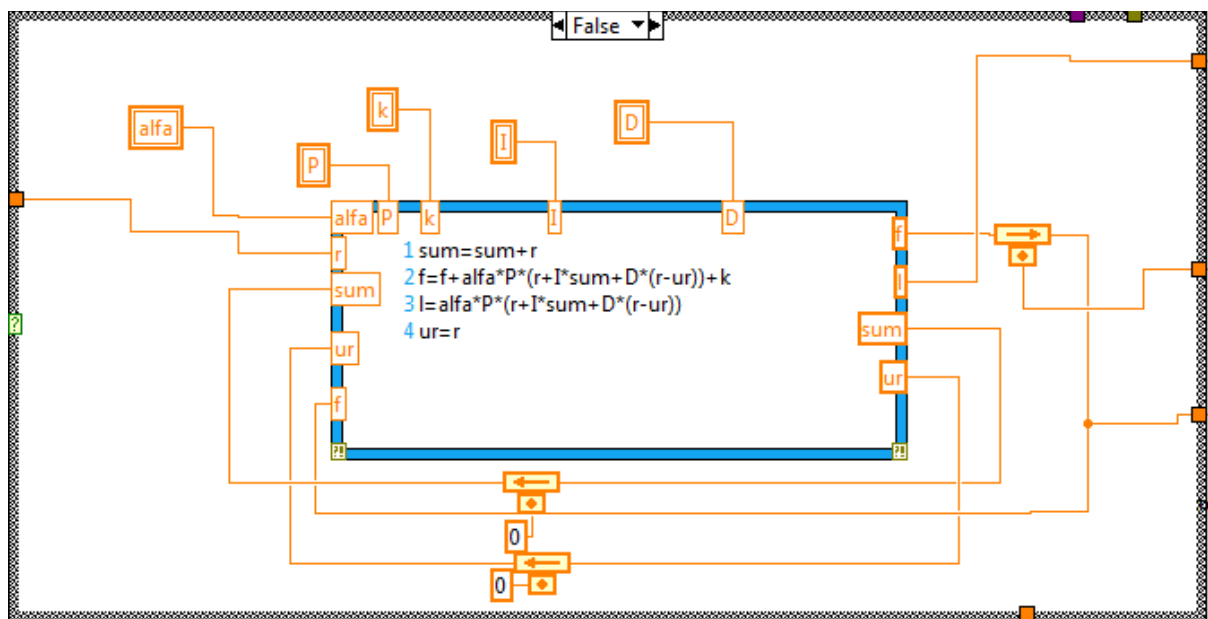


Рис. 3. Алгоритм АПЧ выполненный в среде LabView

3. Структура и магнитные свойства CsMnBr₃.

В качестве образца для проведения тестовых экспериментов мы выбрали неколлинеарный низкоразмерный антиферромагнетик CsMnBr₃. Остановимся теперь подробнее на его структуре. Это квазиодномерный антиферромагнетик с анизотропией типа легкая плоскость, упорядочивание происходит при $T_N=8.3\text{K}$. Параметры кристаллической решетки следующие: $a = 7.61 \text{ \AA}$, $c = 6.52 \text{ \AA}$, где a - расстояние между ядрами в базисной плоскости, а $c/2$ - вдоль оси C_6 . Обменное взаимодействие вдоль оси C_6 в несколько сот раз больше, чем в базисной плоскости, поэтому он представляет собой совокупность слабо взаимодействующих друг с другом антиферромагнитных цепочек, поле анизотропии ориентирует спиновую плоскость относительно осей кристалла (см. Рис. 4). В этом магнетике в отсутствии магнитного поля в базисной плоскости спины образуют треугольную 120-градусную структуру (угол между соседями близок к 120°), а соседние спины вдоль оси C_6 антипараллельны (Рис. 5.).

CsMnBr₃ представляет собой шестиподрешеточный антиферромагнетик. Уже в малом постоянном магнитном поле \mathbf{H} , приложенном в базисной плоскости, из-за того что анизотропия в ней мала, намагниченности одной пары подрешеток сорентируются перпендикулярно полю, а две другие пары будут образовывать с \mathbf{H} углы $\pm \pi/6$ (Рис. 8.), при этом в целом структура плоскости останется 120 градусной. При увеличении \mathbf{H} угол между намагниченностями \mathbf{M}_2 и \mathbf{M}_3 будет уменьшаться. При этом, так как легкоплоскостная анизотропия сильная, то спины будут оставаться в базисной плоскости. Для треугольной решетки из классических спинов угол между намагниченностями изменяется по закону

$$\cos(\alpha/2) = \frac{1}{2-z}, \quad z = \frac{H^2}{H_c^2}.$$

Величина H_c для CsMnBr₃ составляет $\approx 64\text{кЭ}$ при $T=1.8\text{K}$. Таким образом в поле H_c происходит схлопывание двух подрешеток и магнитная структура становится квазидвухподрешеточной (Рис. 6.). Углы β и γ практически совпадают. Дальнейшее увеличение \mathbf{H} вызывает спин-флип переход – поворот всех спинов к направлению магнитного поля, то есть исчезновение ферромагнетизма.

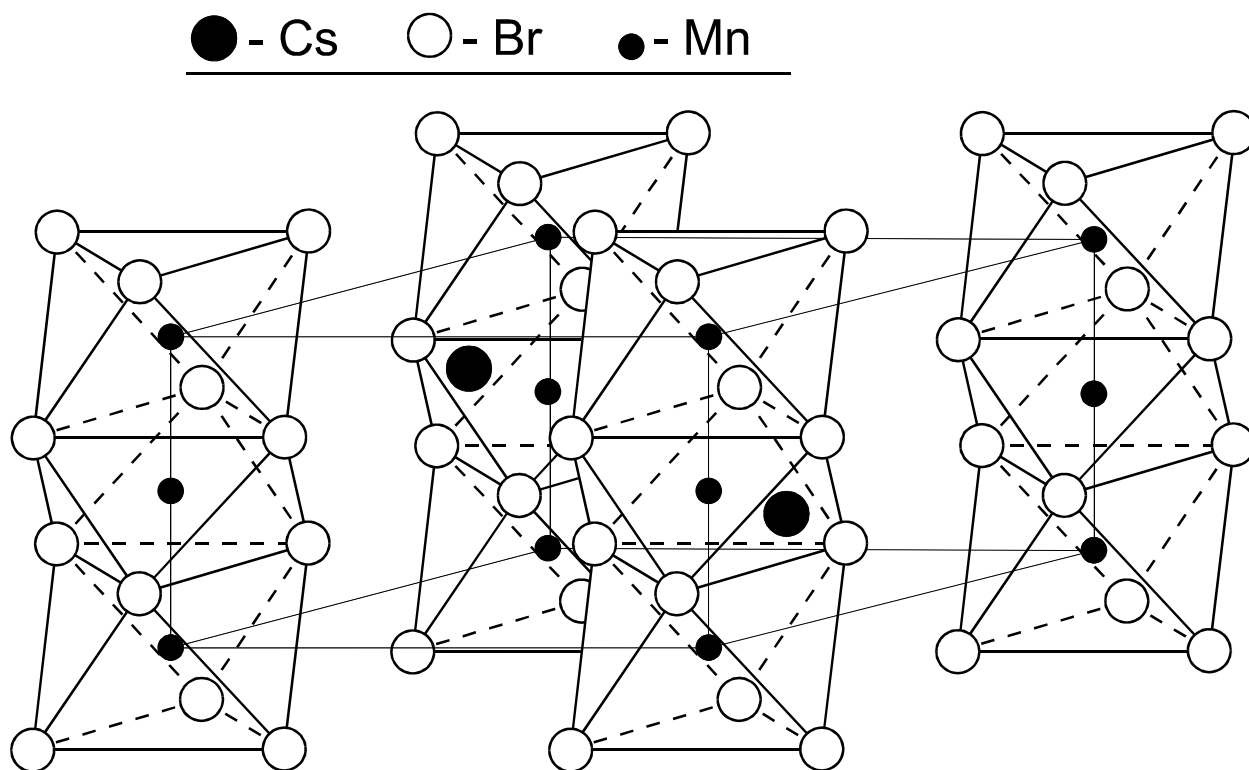


Рис. 4. Кристаллическая структура CsMnBr₃.

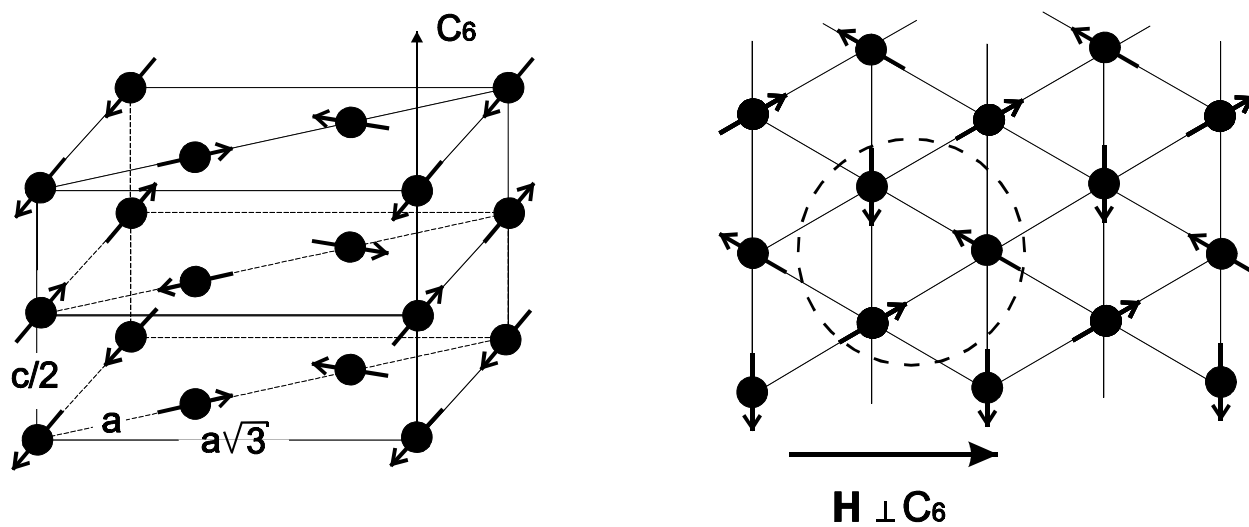


Рис. 5. Магнитная структура CsMnBr₃.

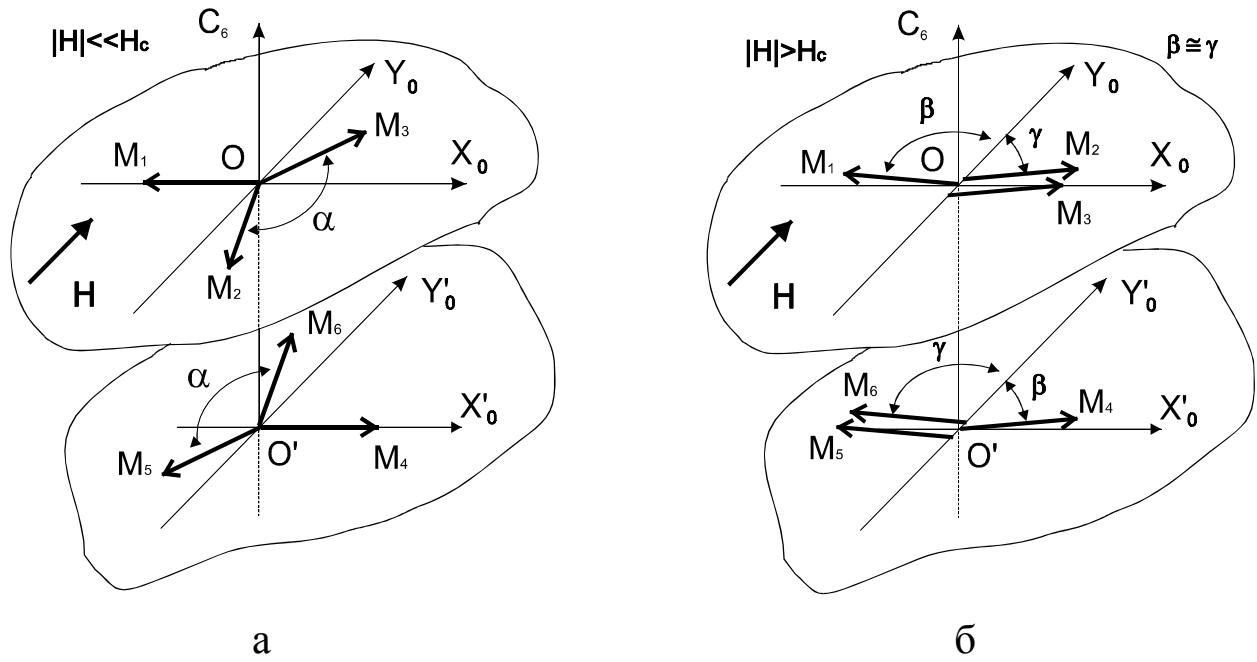


Рис. 6. Схематическое изображение магнитной структуры CsMnBr₃ (а - $H \ll H_c$, б- $H \gg H_c$)

Расчет спектра АФМР для CsMnBr₃ при T=0 был сделан Чубуковым в рамках шестиподрешеточной модели [7]. Он задается в этом случае сложным уравнением шестого порядка и не имеет явного решения, при этом самая низкая частота собственных колебаний оказывается пропорциональна кубу магнитного поля:

$$\omega_{e1}(H) \rightarrow \gamma_e \sqrt{\frac{3}{4} \frac{H^3}{H_c^2}}, H \rightarrow 0.$$

Таким образом, низкочастотная ветвь АФМР пересекает ядерные частоты в поле большем, чем для антиферромагнетиков с линейной модой АФМР (приблизительно в поле 10кЭ вместо ≈ 0.2 кЭ), что делает возможным наблюдение эффектов связанных с ДСЧ ЯМР в более широком диапазоне магнитных полей.

Тестирование нашего прибора проводилось при T=1.2К. Ниже приводится результат сканирования магнитного поля на частоте 368 МГц (Рис. 7), а так же спектр ЯМР CsMnBr₃, полученный ранее (Рис. 8). Местоположение резонанса согласуется с спектром на Рис.5, полученным ранее [9].

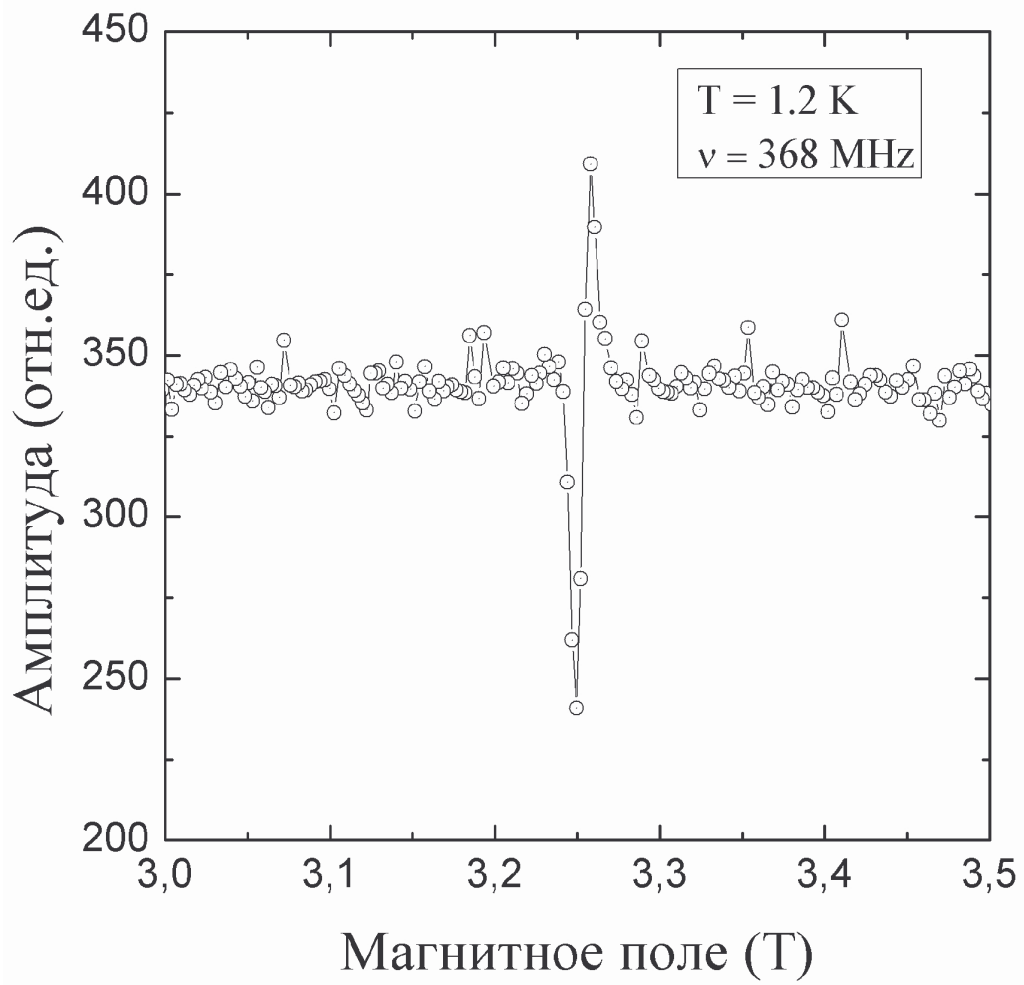


Рис. 7. Спектр ЯМР CsMnBr₃ на частоте 368MHz при T=1.2 К.

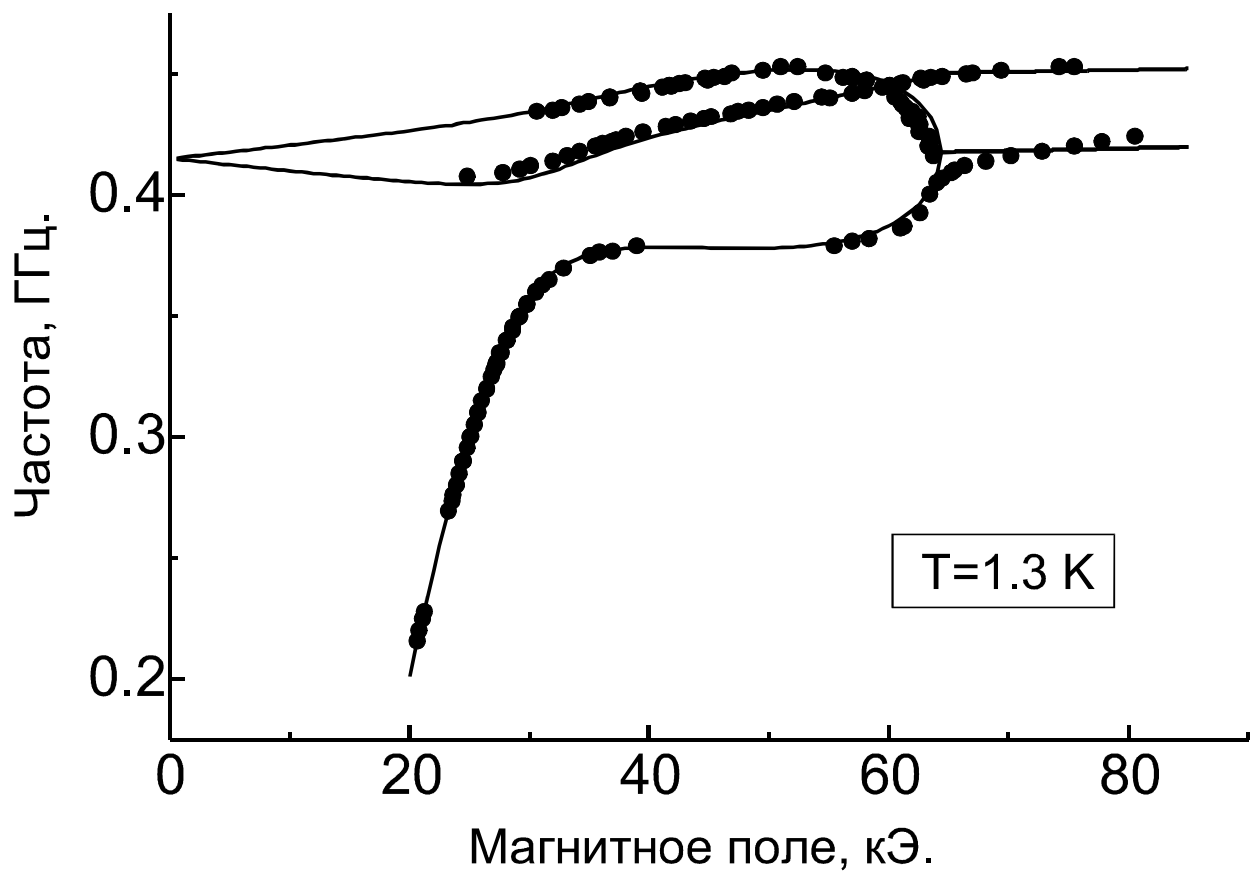


Рис 8. Спектр ЯМР CsMnBr₃

Результаты.

1. Была произведена сборка и наладка широкополосного ЯМР спектрометра дециметрового диапазона.
2. Была организована цифровая система автоматической подстройки частоты, необходимая для подстройки несущей частоты генератора СВЧ под собственную частоту резонансного контура.
3. Были проведены успешные тестовые эксперименты с антиферромагнетиком CsMnBr_3 .

В заключении мне бы хотелось в первую очередь поблагодарить моего научного руководителя Алексея Михайловича Тихонова, который своей целеустремленностью, терпением, а также постоянной готовностью дать необходимый совет, очень помогал мне на протяжении всего времени нашей совместной работы.

Я благодарю Александра Федоровича Андреева, давшего мне возможность учиться и сделать эту работу в Институте физических проблем.

Я благодарен Александру Ивановичу Смирнову, который не только прочитал нам несколько интересных курсов, но и в целом курировал учебу в эти годы. Я признателен Виталию Вадимовичу Завьялову, который помог мне начать экспериментальную работу в институте, а также Владимиру Ивановичу Марченко, прочитавшему нам несколько глав теоретической физики, за их внимание и участие в нашей деятельности, учебе и выборе научных руководителей.

Я благодарю также Константина Одисеевича Кешишева, Александра Яковлевича Паршина, Генриха Дмитриевича Богомолова, чьи лекции были весьма полезны при экспериментальной работе.

Наконец, я признателен Льву Александровичу Мельниковскому, привившему мне еще со школьной скамьи интерес к физике и здесь в ИФП также принимал участие в нашем обучении.

Я благодарю и прочих сотрудников института, с которыми мне пришлось иметь дело за время учебы, а также коллектив механической и стеклодувной мастерских, а также гелиевой станции.

Литература.

- [1] А.М. Тихонов, *ЯМР на ^{55}Mn в квазиодномерных антиферромагнетиках* (канд. диссерт.), 1998.
- [2] М.И. Куркин, Е.А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения*, М.: Наука, 1990.
- [3] Е.А. Туров, М.П. Петров, *ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках*. М.: Наука, 1969
- [4] А.Ф. Андреев, В.И. Марченко, *УФН* 130, 39 (1980).
- [5] А.С. Боровик-Романов, *Лекции понизкотемпературному магнетизму*, Новосибирск (1976).
- [6] А.С. Боровик-Романов, С.В. Петров, А.М. Тихонов, Б.С. Думешь, «*Письма в ЖЭТФ*», т.64, стр.208 (1996).
- [7] A.V. Chubukov, *J. Phys. C.: Sol. St. Phys.* 21, p. 441 (1988).
- [8] W.N. Hardy, L.N. Whitehead, *Rev. Scient. Instrum.* v.52, p.213 (1981).
- [9] А.С. Боровик-Романов, Б.С. Петров, А.М. Тихонов, *ЖЭТФ*, т.113, стр.352 (1998).