

05,01

ЯМР-исследование магнитной структуры и сверхтонких взаимодействий в бинарном гелимагнетике FeP

© А.А. Гиппиус^{1,2}, С.В. Журенко^{1,2}, N. Büttgen³, M. Schädler³, И.В. Морозов⁴, А.С. Москвин^{5,¶}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева, Москва, Россия

³ Experimental Physics V, University of Augsburg, Augsburg, Germany

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Проведено исследование ЯМР ядер ^{31}P в металлическом фосфиде железа FeP как в нулевом поле, так и путем развертки внешнего магнитного поля на нескольких фиксированных частотах с главной целью — выявить и исследовать трансформацию магнитной спиральной структуры FeP. Форма ЯМР-линий постепенно изменяется с увеличением поля от трапецевидной формы в низких полях до ярко выраженной асимметричной формы с двумя „рогами“ в сильных полях. Первая характерна для спектров ЯМР в порошкообразных образцах в приложенном магнитном поле, а последняя — для ЯМР-спектров на немагнитных атомах в монокристаллических гелимагнетиках. Наблюдаемая трансформация ЯМР-спектра FeP является убедительным свидетельством в пользу спин-переориентационного перехода типа спин-флоп в FeP в области больших внешних полей.

Работа выполнена при поддержке Программы 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.A03.21.0006, проекта РФФИ № 17-52-80036 и проектов № 2277 и № 5719 Министерства Образования и Науки Российской Федерации, а также Межрегиональной программы Немецкого Физического Общества TRR80 (Мюнхен, Аугсбург).

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47576.23F

1. Введение

Научный интерес к фосфиду FeP во многом связан с внутренней сложностью его необычной спиральной магнитной структуры, происхождение и детали которой все еще являются предметом дискуссий. Кроме того, FeP заслуживает более пристального внимания из-за сходства структуры взаимодействий со сверхпроводниками на основе FeAs.

Фосфид FeP имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ при комнатной температуре [1]. Структура состоит из ионов железа, которые занимают эквивалентные кристаллографические позиции с окружающими атомами фосфора, образующими искаженные октаэдры FeP_6 , с четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку. Согласно магнитным данным [2], это соединение обнаруживает магнитный переход при $T_N \approx 120$ К к двойной антиферромагнитной спирали с магнитными моментами, лежащими в ab -плоскости. В соответствии с геликоидальной структурой, предложенной в работе [3], магнитные моменты железа параллельны плоскостям, нормальным к c -оси.

Согласно результатам, полученным в [3], магнитная структура FeP может быть описана с учетом двух неэквивалентных позиций железа с различными магнит-

ными моментами, $m_1 \approx 0.37 \mu_B$ и $m_2 \approx 0.46 \mu_B$. В то же время в случае изоструктурного арсенида FeAs с почти одинаковой магнитной структурой [4] поляризованное рассеяние нейтронов показало, что магнитный геликоид имеет эллиптическую деформацию в ab -плоскости с самой длинной осью эллипса, направленной вдоль b -оси. Следует отметить, что порошковая нейтронная дифракция, применяемая для изучения магнитных свойств железа в пниктидах FeP и FeAs, не может отличить простую двойную спиральную модель с двумя дискретными позициями железа от квазинепрерывного эллиптически поляризованного распределения моментов железа, что предполагает использование альтернативных методик для однозначного решения вопроса о структуре спирали.

Ранние исследования эффекта Мессбауэра для ядер ^{57}Fe , выполненные для FeP [4,5] в парамагнитной области температур ($T > T_N$), показали, что все катионы железа занимают одинаковые кристаллографические позиции. Однако идентификация и самосогласованный анализ очень сложных магнитных сверхтонких спектров при $T < T_N$ вызвали серьезные трудности [5] и оставили ряд вопросов. Одно из наиболее полных мессбауэровских исследований ^{57}Fe монокристаллов FeP во внешнем магнитном поле было выполнено в работе [4]. Разумная

подгонка была получена с помощью суперпозиции из нескольких зеемановских вкладов с различными значениями магнитных сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe . Согласно [4], каждый дискретный зеемановский спектр соответствует различным ориентациям магнитного сверхтонкого поля в ab -плоскости. Было показано, что для хорошей подгонки необходимо учитывать „пучкование“ (bunching) спинов вдоль определенных направлений в ab -плоскости. К сожалению, авторы не обсуждали происхождение этого эффекта в контексте электронной структуры ионов железа в FeP. Более того, нет информации о температурной эволюции сверхтонкой зеемановской структуры мессбауэровских спектров, в частности вблизи критической точки ($T \approx T_N$), что было бы очень полезно для выяснения природы магнитного фазового перехода.

В работе Соболева и др. [6] представлены результаты исследования эффекта Мессбауэра для ядер ^{57}Fe в порошкообразных образцах фосфида железа FeP, выполненного в широком температурном диапазоне, включая температуру ($T_N \approx 120\text{ K}$) магнитного фазового перехода. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe при низких температурах $T < T_N$ представляют собой очень сложную зеемановскую картину с уширенными линиями и значительной спектральной асимметрией. Показано, что изменение наблюдаемой спектральной формы согласуется с переходом в пространственно-модулированную геликоидальную магнитную структуру. Анализ экспериментальных спектров проводился в предположении анизотропии магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe , когда магнитный момент ионов железа вращается относительно главной оси тензора градиента электрического поля (ГЭП). Результаты показали, что хорошая подгонка экспериментальных спектров может быть достигнута без предположений о формировании двух неэквивалентных кристаллографических положений катионов железа, как это было предложено ранее. Основной причиной наблюдаемой асимметрии сверхтонкой структуры является пространственная модуляция углов поворота ω между соседними моментами m_{Fe} вдоль c -оси, что индуцирует модуляцию собственных значений гамильтониана сверхтонких взаимодействий.

Полученный аномально большой температурно независимый параметр ангармонизма $m \approx 0.96$ для геликоидальной спиновой структуры обусловлен сильной анизотропией типа „легкая ось“ в плоскости вращения спинов железа. Авторы предположили, что очень малую максимальную величину H_{hf} (11 K) $\approx 36\text{ kOe}$ и ее высокую анизотропию H_{ani} (11 K) $\approx 30\text{ kOe}$ можно объяснить стабилизацией катионов железа в низкоспиновом состоянии.

В целом вопрос о структуре геликоида в FeP и его эволюции в магнитном поле остается дискуссионным. С целью выявить и исследовать трансформацию магнитной спиральной структуры FeP в настоящей работе мы провели исследование ЯМР ядер ^{31}P в металлическом фосфиде железа FeP как в нулевом поле, так и путем

развертки внешнего магнитного поля на нескольких фиксированных частотах.

2. Экспериментальные результаты

Образец поликристаллического FeP был синтезирован с использованием стандартной методики в вакуумированной кварцевой ампуле. Стехиометрическую смесь порошков Fe и P (красного) медленно нагревали до 1123 K в течение 30 h и отжигали при этой температуре в течение 48 h, после чего печь выключали. Порошковый рентгенографический анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (излучение $\text{Cu-K}\alpha_1$, монохроматор Ge-111, геометрия отражения), оснащенного кремниевым полосковым LynxEye детектором. XRD-спектры подтвердили, что полученный образец представляет собой однофазный порошок FeP с орторомбической элементарной ячейкой: $a = 5.203(1)\text{ \AA}$, $b = 3.108(1)\text{ \AA}$ и $c = 5.802(1)\text{ \AA}$, пространственная группа $Pnma$, в согласии с литературными данными [3,4]. Чтобы предотвратить поверхностное окисление во влажном воздухе, все операции проводились в сухом боксе ($p(\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2) < 1\text{ ppm}$).

Кристаллическая структура бинарного фосфида FeP содержит ядра ^{31}P ($I = 1/2$, $\gamma/2\pi = 17.235\text{ MHz/T}$), очень удобные для ЯМР исследований благодаря высокой ЯМР-интенсивности, отсутствию квадрупольного момента и 100% естественному содержанию. Это предоставляет уникальную возможность изучения магнитной структуры Fe-подрешетки и наведенных сверхтонких взаимодействий Fe- ^{31}P , используя спектроскопию ЯМР ядер ^{31}P .

Измерения ЯМР ^{31}P проводились в магнитоупорядоченном состоянии при 1.55 K с использованием обычного фазового когерентного импульсного ЯМР-спектрометра. Спектры ЯМР измерялись путем развертки магнитного поля на нескольких фиксированных частотах в широком диапазоне 11–140 MHz, сигнал был получен путем интегрирования огибающей спинового эха во временной области и усреднения по количеству сканирований, которое зависит от частоты. Для сравнения на частоте 80 MHz спектр ЯМР ^{31}P измерялся также в парамагнитном состоянии при 155 K. Чтобы избежать эффектов скин-слоя и уменьшения коэффициента качества резонансной цепи из-за высокой металлической проводимости, порошковый образец фиксировался в парафине. Это также предотвращает переориентацию зерен образца в приложенном поле. Кроме того, ЯМР ^{31}P в нулевом поле измерялся при 4.2 K с использованием техники спин-эхо с пошаговым изменением частоты.

3. Спектр ЯМР ^{31}P в FeP в нулевом поле

ЯМР-спектр ядер ^{31}P в FeP, измеренный при нулевом внешнем магнитном поле при 4.2 K, представлен на

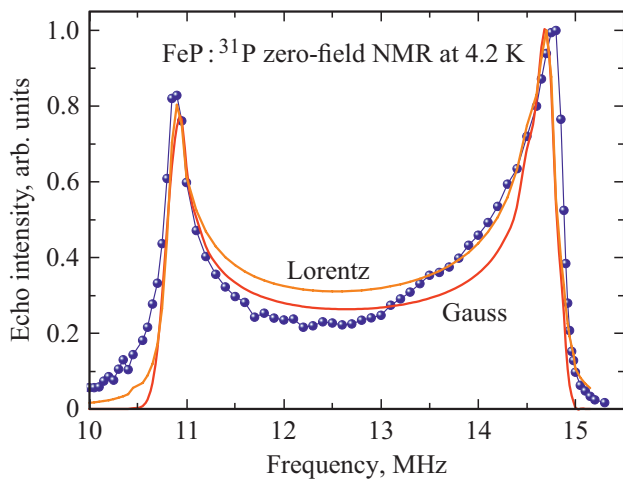


Рис. 1. Спектр ЯМР ядер ^{31}P в FeP в нулевом поле при 4.2 К: кружками обозначены экспериментальные данные, кривые — результаты модельной обработки спектров в рамках модели геликоида (1) с параметром ангармоничности $m = 0.32$ и с использованием гауссовой или лоренцевой форм индивидуальных линий.

рис. 1. Он демонстрирует очень широкое распределение интенсивности в диапазоне приблизительно от 10 до 15.3 МГц с асимметричной двух-рожковой (double-horn) формой с краевыми пиками, расположенными на 10.9 и 14.8 МГц. Разделив значения частоты пиков на $\gamma(^{31}\text{P})/2\pi = 17.235 \text{ МГц/Т}$, сразу получим „крайние“ значения локального поля в позициях фосфора: $H_{\text{loc}}(^{31}\text{P}) = 0.63$ и $H_{\text{loc}}(^{31}\text{P}) = 0.86 \text{ Т}$ для левого и правого пика соответственно. Кроме того, в отличие от обычных коллинеарных антиферромагнетиков, где обычно наблюдаются изолированные линии ЯМР в нулевом поле на немагнитных атомах, асимметричный профиль с двумя рожками ^{31}P в FeP (рис. 1) однозначно указывает на квазинепрерывное распределение локального магнитного поля на ядрах ^{31}P , типичное для полей, наводимых анизотропными ангармоническими магнитными спиралями. Так, спектры эффекта Мессбауэра ^{57}Fe в FeP хорошо описывались в предположении существования ангармонической магнитной спирали в Fe-подрешетке, распространяющейся вдоль c -оси [6], для которой

$$\cos \theta(z) = \left[\pm \frac{4K(m)}{\lambda} z, m \right], \quad (1)$$

где $\theta(z)$ — угол ориентации локального магнитного момента спирали в ab -плоскости, зависящий от координаты z вдоль c -оси, $[\dots]$ — эллиптическая функция Якоби, $K(m)$ — эллиптический интеграл первого рода, λ — период спирали, а m — параметр ангармонизма [7].

На рис. 1 представлены расчетные спектры ЯМР ядер ^{31}P в нулевом поле, рассчитанные с использованием соотношения (1) по методике [7,8] с использованием гауссовой и лоренцевой формы индивидуальных линий. Наилучшее соответствие теоретического и эксперимен-

тального спектров ЯМР получено для параметра ангармонизма $m = 0.32$ и лоренцевой формы индивидуальных линий. Интересно, что экспериментальный спектр ЯМР ядер ^{31}P в нулевом поле одинаково хорошо описывается и в простейшей модели ангармонической спирали

$$\theta(z) = qz + k_2 \sin 2qz, \quad (2)$$

где q — волновой вектор спирали, $k_2 = 0.05$ — параметр анизотропии (ангармонизма) спирали.

4. Спектр ЯМР ^{31}P в FeP во внешнем поле

Первые результаты измерения спектра ЯМР ^{31}P в FeP во внешнем поле приведены в работе [6]. Спектр, измеренный при фиксированной частоте $F = 80 \text{ МГц}$ ($B_L = 4.642 \text{ Т}$) в парамагнитном состоянии при 155 К, очень узкий ($\text{FWHM} \sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ кОе}$, однако при уменьшении температуры ниже $T_N \approx 120 \text{ К}$ ширина линии ЯМР ^{31}P становится больше на два порядка ($\text{FWHM} \sim 11.6(4) \text{ кОе}$) из-за появления сверхтонкого поля с величиной около 1 Т, наводимого атомами Fe. Чтобы более детально изучить наблюдаемую полевую зависимость формы линии ЯМР ^{31}P , мы выполнили серию измерений спектров на образце порошка FeP в магнитоупорядоченном состоянии при 1.55 К на нескольких различных фиксированных частотах в диапазоне от 11 до 140 МГц. На рис. 2 приведены экспериментальные спектры для частот 11 МГц (нижняя панель) и 120 МГц (верхняя панель).

На самой низкой частоте 11 МГц ($B_L = 0.638 \text{ Т}$, рис. 2, нижняя панель) наибольшая интенсивность эха наблюдалась уже при внешнем магнитном поле $B = 0$. При увеличении внешнего поля интенсивность эха быстро уменьшается с двумя различными особенностями около

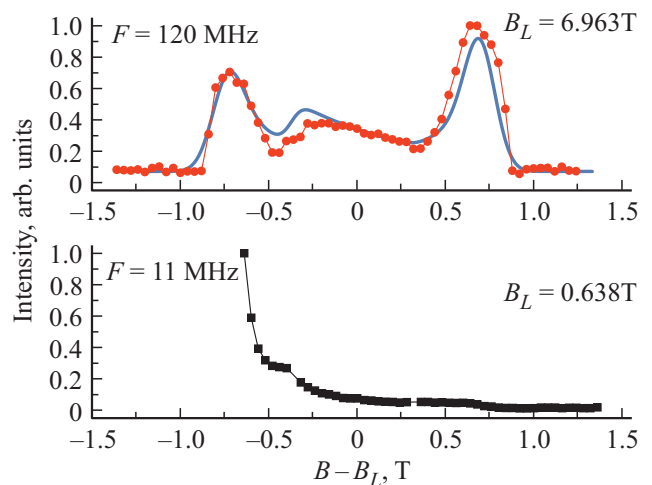


Рис. 2. Спектр ЯМР ядер ^{31}P в FeP во внешнем поле при 1.55 К при двух фиксированных частотах. Кривые — результат теоретической обработки спектров в модели суперпозиции.

$B - B_L = -0.4 \text{ Т}$ и $B - B_L = 0.6 \text{ Т}$. Спектр ЯМР ^{31}P на частоте 60 МГц ($B_L = 3.48 \text{ Т}$), измеренный ранее [6], имеет трапецидальную форму, близкую к типичным для спектров ЯМР поликристаллических образцов [6]. Сигнал ЯМР в нулевом поле отсутствует, интенсивность эха распределена в широком интервале между симметричными пределами $B - B_L = -0.9 \text{ Т}$ и $B - B_L = +0.9 \text{ Т}$, тем самым указывая на величину 0.9 Т как на максимальное значение наведенного магнитного поля на ядрах ^{31}P . Форма сигнала ЯМР вполне удовлетворительно описывалась в рамках простой теории формы линии ЯМР в порошкообразном образце в предположении единой величины локального поля для всех ядер [6,9]

$$F(H) \propto \int_{H_<}^{H_>} \frac{H^2 - H_{\text{loc}}^2 + H_{\text{res}}^2}{H_{\text{loc}} H^2} \frac{1}{\delta} \exp\left[-\frac{(h - H)^2}{2\delta^2}\right] dh, \quad (3)$$

где $H_> = H_{\text{res}} + H_{\text{loc}}$, $H_< = H_{\text{res}} - H_{\text{loc}}$, $H_{\text{res}} = \omega_0/\gamma$ — резонансное поле, H_{loc} — локальное поле на ядре, H — внешнее поле, δ — полуширина индивидуальной линии ЯМР.

Дальнейшее увеличение частоты и соответствующего внешнего магнитного поля приводит к резкой трансформации трапецидального спектра ЯМР ^{31}P в FeP с появлением вместо правого и левого плеча прежней трапеции ярко выраженных пиков с широким максимумом между ними. Так, на частоте 120 МГц ($B_L = 6.963 \text{ Т}$) два боковых пика преобразуются в характерные асимметричные краевые пики, а широкая центральная часть имеет относительно небольшую амплитуду (см. рис. 2). Следует отметить два важных момента. Во-первых, в широком диапазоне измеренных частот спектральная интенсивность ЯМР ^{31}P распределена в одних и тех же симметричных пределах от $B - B_L \approx -0.7 \text{ Т}$ и $B - B_L \approx +0.7 \text{ Т}$, что указывает на сохранение максимальной абсолютной величины $\approx 0.7 \text{ Т}$ наведенного локального магнитного поля на ядрах ^{31}P независимо от трансформации магнитной структуры в магнитном поле. Во-вторых, асимметрия особенностей интенсивности меняется с увеличением поля: при низких полях более интенсивна левая особенность спектра, тогда как при высоких полях более интенсивным является правый пик. Наблюдаемая трансформация спектра ЯМР ^{31}P в FeP из трапецидальной формы при низких внешних полях к асимметричной форме с двумя рогами при высоких полях скорее всего является свидетельством в пользу спин-переориентационного перехода типа спин-флоп в FeP. Действительно, в случае индуцированного спин-флоп-перехода плоскости спирали во всех кристаллических зернах образца переориентируются в направлении внешнего поля и поведение порошкообразного образца в „магнитном отношении“ напоминает монокристалл. Хорошо известно, что „двухроговая“ (double-horn) форма сигнала типична для ЯМР на ядрах немагнитных атомов в монокристаллах гелимагнетиков, таких как ^6Li в LiCu_2O_2 [10,11], или ^{13}Na в NaCu_2O_2 [12].

В простейшей модели спин-флоп-фазы в FeP предполагается, что магнитные моменты железа в спирали вращаются в плоскости, перпендикулярной внешнему полю \mathbf{H} . Однако в этом случае для объяснения симметричной „двухроговой“ формы сигнала ЯМР необходимо предположить предельно анизотропное наведенное сверхтонкое взаимодействие $\text{Fe}-^{31}\text{P}$, при котором локальное поле на ядрах ^{31}P ориентировано перпендикулярно плоскости спирали, то есть коллинеарно с внешним полем, а его величина зависит от ориентации магнитных моментов железа в спирали

$$H_{\text{loc}} = H_{\text{int}} \cos \theta(z), \quad (4)$$

где для угла $\theta(z)$ можно использовать выражение (2). Необычная форма линии ЯМР (рис. 2) с довольно четко выделенными пиками различной амплитуды и широким несимметричным максимумом между ними может быть объяснена в предположении, что основная доля Fe-спиралей находится в спин-флоп-фазе, но при этом имеется относительно небольшая доля спиралей с ЯМР-откликом, типичным скорее для поликристалла. Такая ситуация вполне возможна в условиях спин-флоп-перехода первого рода. Некоторая трудность возникает с объяснением различия амплитуд левого и правого пиков. Формально это можно объяснить включением в выражение (2) для угла $\theta(z)$ дополнительного ангармонизма

$$\theta(z) = qz + k_1 \sin qz + k_2 \sin 2qz. \quad (5)$$

Форма линии ЯМР определяется плотностью распределения значений поля H : $g(z) \propto |dH(z)/dz|^{-1}$ и индивидуальной формой линии. После несложной алгебры получим

$$F(H) \propto \int_{H_<}^{H_>} \frac{H_{\text{int}}^2 [H_{\text{int}}^2 - (H_{\text{res}} - H)^2]^{-1/2}}{[H_{\text{int}}^2 + k_1(H_{\text{res}} - H) + 2k_2(2(H_{\text{res}} - H)^2 - H_{\text{int}}^2)]} \times \frac{1}{\delta} \exp\left[-\frac{(h - H)^2}{2\delta^2}\right] dh, \quad (6)$$

где $H_> = H_{\text{res}} + H_{\text{int}}$, $H_< = H_{\text{res}} - H_{\text{int}}$. На рис. 2 экспериментальный спектр ЯМР ^{31}P на частоте 120 МГц описан суперпозицией основного вклада спин-флоп-фазы при $H_{\text{int}} = 0.7 \text{ Т}$, $k_1 = 0.05$, $k_2 = -0.40$ и относительно небольшого вклада с „поликристаллическим“ откликом (3) при $H_{\text{int}} = 0.35 \text{ Т}$.

5. Заключение

С целью исследования трансформации магнитной спиральной структуры в металлическом фосфиде железа FeP во внешнем поле мы провели исследование ЯМР ядер ^{31}P как в нулевом поле, так и путем развертки внешнего магнитного поля на нескольких фиксированных частотах. Форма ЯМР-линий постепенно изменяется с увеличением поля от трапецидальной формы в низких полях до ярко выраженной асимметричной

формы с двумя „рогами“ в сильных полях, характерная для монокристаллических гелимагнетиков. Для описания формы спектров нами предложена простая модель, предполагающая „суперпозицию“ „порошкообразного“ вклада и вклада спин-флоп-фазы, удельный вес которых зависит от величины внешнего поля. Хорошее согласие модельных спектров ЯМР ^{31}P в FeP в нулевом и отличном от нуля внешнем поле с экспериментом указывает на то, что рассматриваемое нами достаточно грубое приближение может дать адекватное описание основных особенностей магнитной структуры и наведенных сверхтонких взаимодействий в FeP.

Список литературы

- [1] В.И. Митюк, Г.А. Говор, М. Будзински. Неорган. Материалы **49**, 17 (2013).
- [2] H.T. Cho, I.J. Park, I.B. Shim, C.S. Kim, S.J. Kim. J. Korean. Phys. Soc. **60**, 1049 (2012).
- [3] G.P. Felcher, F.A. Smith, D. Bellavance, A. Wold. Phys. Rev. B **3**, 3046 (1971).
- [4] L. Häggström, A. Narayanasamy. J. Magn. Magn. Mater. **30**, 249 (1982).
- [5] R.E. Bailey, J.F. Duncan. Inorg. Chem. **6**, 1444 (1967).
- [6] A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, A.A. Gippius, I.V. Chernyavskii, M. Schädler, N. Büttgen, S.A. Ibragimov, I.V. Morozov, A.V. Shevelkov. J. Alloys Comp. **675**, 277 (2016).
- [7] А.В. Залесский, А.К. Звездин, А.А. Фролов, А.А. Буш. Письма в ЖЭТФ **71**, 682 (2000).
- [8] A.A. Gippius, A.V. Tkachev, N.E. Gervits, V.S. Pokatilov, A.O. Konovalova, A.S. Sigov. Solid State Commun. **152**, 552 (2012).
- [9] J. Kikuchi, K. Ishiguchi, K. Motoya, M. Itoh, K. Inari, N. Eguchi, J. Akimitsu. J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2660 (2000).
- [10] A.A. Gippius, E.N. Morozova, A.S. Moskvin, A.V. Zalessky, A.A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, S.-L. Drechsler. Phys. Rev. B **70**, 1-4(R) (2004).
- [11] A.A. Bush, N. Büttgen, A.A. Gippius, M. Horvatić, M. Jeong, W. Kraetschmer, V.I. Marchenko, Yu.A. Sakhratov, L.E. Svistov. Phys. Rev. B **97**, 054428 (2018).
- [12] A.A. Gippius, A.S. Moskvin, S.-L. Drechsler. Phys. Rev. B **77**, 180403(R) (2008).

Редактор Ю.Э. Кутаев