# Магниторезонансные свойства низкоразмерного антиферромагнетика Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O

К.Г. Дергачев<sup>1</sup>, М.И. Кобец<sup>1</sup>, Е.Н. Хацько<sup>1</sup>, М. Ланг<sup>2</sup>, В.А. Пащенко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Physikalisches Institut, Universität at Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 1, 60438 Frankfurt, Germany

Статья поступила в редакцию 9 августа 2005 г., после переработки 21 октября 2005 г.

В широком интервале частот (25–12 ГГц) и температур (1,8–300 К) проведены магниторезонансные исследования металлорганического антиферромагнетика  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ . Данные по температурной зависимости магнитной восприимчивости свидетельствуют о низкоразмерной магнитной структуре этого кристалла. По резонансным исследованиям при температуре 1,8 К построена частотно-полевая диаграмма спектра АФМР этого соединения, которая описывается моделью двухосного ромбического антиферромагнетика со следующими эффективными параметрами:  $v_{01} = (14, 1\pm 0, 1)$  ГГц,  $v_{02} = (44, 2\pm 0, 1)$  ГГц,  $H_{a1} = 0,25$  кЭ,  $H_{a2} = 2,53$  кЭ,  $H_{sf} = (5, 1\pm 0, 1)$  кЭ,  $2H_e = (98\pm 1)$  кЭ. Обнаружено двухмагнонное и нерезонансное трехмагнонное поглощение, проведена оценка величины самого слабого межцепочечного обменного взаимодействия  $J' = 6,2\cdot 10^{-3}$  К.

В широкому інтервалі частот (25–142 ГГц) та температур (1,8–300 К) проведено магніторезонансні дослідження металорганічного антиферромагнетика Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O. Дані з температурної залежності магнітної сприйнятливості свідчать про низьковимірну магнітну структуру цього кристалу. За резонансними дослідженнями при температурі 1,8 К побудовано частотно-польову діаграму спектру цієї сполуки, яка описується моделлю двовісного ромбічного антиферромагнетика з такими ефективними параметрами: v<sub>01</sub> = (14,1±0,1) ГГц, v<sub>02</sub> =  $= (44,2\pm0,1)$  ГГц,  $H_{a1} = 0,25$  кЭ,  $H_{a2} = 2,53$  кЭ,  $H_{sf} = (5,1\pm0,1)$  кЭ,  $2H_e = (98\pm1)$  кЭ. Виявлено двомагнонне та нерезонансне трьохмагнонне поглинання, проведено оцінку значення найслабшої міжланцюжкової обмінної взаємодії  $J' = 6,2\cdot10^{-3}$  К.

PACS: 76.50.+g, 75.50.Ee, 76.30.-v

**Ключевые слова**: магнитная восприимчивость, AФMP, двухмагнонное поглощение, трехмагнонное нерезонансное поглощение

### Введение

В последние годы влияние спиновых флуктуаций, пространственной анизотропии и фрустраций на магнитные свойства в низкоразмерных магнетиках интенсивно исследовалось как экспериментально, так и теоретически. Хорошо изученными с магнитной точки зрения в семействе слоистых кристаллов можно считать изотропные или слабоанизотропные гейзенберговские антиферромагнетики на квадратной решетке в слое. Исследование кристаллов со структурой, отличной от квадратной решетки в слое, способствует дальнейшему развитию модельных представлений для низкоразмерных магнитных систем и особенностей их магнитного поведения.

Резонансные методы давно зарекомендовали себя как эффективные и точные методы исследования магнитных взаимодействий (обменных, релятивистских и диполь-дипольных) изучаемых магнитных систем, а также характерных особенностей их резонансного поведения, позволяют обнаружить и сделать оценки величины очень слабых взаимодействий в случае магнитных систем низкой размерности. Значительный интерес представляет изучение механизмов образования и стабилизации упорядоченной магнитной фазы в системах сильномагнитоизолированных слоев (2D) или цепочек (1D), когда наряду с трехмерным упорядочением система может сохранять и проявлять ярко выраженные низкоразмерные магнитные свойства.

Низкоразмерная магнитная структура кристаллов обусловливает ряд особенностей их резонансных свойств. Среди них можно выделить своеобразную угловую зависимость ширины линии поглощения, появление в спектре ЭПР дополнительных спутников в половинном поле  $H_0/2$  в высокотемпературной области и допороговое двухмагнонное поглощение в магнитоупорядоченной фазе.

В работе представлены новые результаты комплексных экспериментальных исследований магниторезонансных свойств низкоразмерного металорганического соединения  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ и на основании этих данных сделана попытка выяснить, к какой размерности относится магнитная структура этого кристалла. Основная часть работы посвящена особенностям резонансного поведения в магнитоупорядоченной фазе и нерезонансному поглощению высокочастотной энергии, которое обнаружено в спектре АФМР кристалла.

## Синтез монокристаллов

Монокристаллы  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ были выращены в результате медленной реакции смеси двух суспензий  $Mn(OH)_2$  и 3-hydroxy-2-naphthoic кислоты  $C_{10}H_6(OH)(COOH)$  в воде при 40 °C в течение 6 недель. Суспензию 0,25 г  $Mn(OH)_2$  в 65 мл  $H_2O$  добавляли к суспензии 1,50 г 3-hydroxy-2-naphthoic кислоты (BONA) в 100 мл воды при комнатной температуре. Затем смесь нагревали до 70 °C на 1,5 часа, медленно охлаждали и термостабилизировали при 40 °C в течение 6 недель. Монокристаллы растут в виде тонких пластинок светло-коричневого цвета толщиной до 0,5 мм. Кристаллы были выделены из зоны реакции и высушены на воздухе при комнатной температуре. С подробностями синтеза можно ознакомиться в работе [3].

#### Кристаллическая структура

Рентгеноструктурные исследования [3] показывают, что соединение  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  обладает ярко выраженной слоистостью кристаллической структуры (рис. 1). Каждый слой имеет сэндвичевую структуру, состоящую из двух неполярных слоев, образованных нафтоленовыми фрагментами 3-hydroxy-2-naphthoic кислоты и одним полярным слоем, расположенным между ними. По-





*Рис.* 1. Структура металорганического магнетика Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O в трех плоскостях, выделена элементарная ячейка. Жирными линиями показаны пути обменного взаимодействия Mn-O-C-O-Mn.

лярный слой состоит из карбоксильных групп кислоты, молекул воды и ионов металла  $\text{Mn}^{2+}(\text{II})$ . Два химически активных кислорода карбоксильной группы (COO<sup>-</sup>), принадлежащей 3-hydroxy-2-naphthoic кислоте, связывают пары марганцевых ионов, таким образом образуется двумерный магнитный слой в данном соединении. Кристаллическая структура описывается пространственной группой  $P2_1/c$ . Параметры элементарной ячейки: a = 17,191 Å; b = 7,3448(10) Å; c = 15,5279(17) Å;  $\beta = 101,964(8)^\circ$ , z = 4.

Проведенный анализ характера кристаллической структуры является необходимым, но не достаточным условием для выбора размерности системы, хотя ярко выраженная слоистость больше свидетельствует в пользу двумерной магнитной структуры, в которой двумерной плоскостью марганцевых ионов является плоскость *bc*.

## Магнитные свойства

Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ весом m = 0,65 мг измерена в диапазоне температур 2–300 К при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси *a* и величине магнитного поля 20 кЭ, используя Quantum Design SQUID-магнитометр MPMS-XL. Основной терм ионов  $Mn^{2+} - {}^6S$ , магнитный момент соответствует S = 5/2 с изотропным *g*-фактором g = 2,00.

Данные по магнитной восприимчивости, приведенные на рис. 2 (вдоль средней оси намагничива-



Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ для ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси *а*. На вставке — низкотемпературная часть зависимости. Точки — эксперимент, линии — теория: сплошная — 1*D*-модель, пунктир — 2*D*-модель (см. текст).

ния), указывают на значительное антиферромагнитное взаимодействие между ионами Mn<sup>2+</sup> в этом соединении. Анализ высокотемпературного участка магнитной восприимчивости (50-300 К), соответствующего закону Кюри-Вейса  $\chi(T) = C/(T + \theta)$ , для ионов Mn<sup>2+</sup> дает среднее антиферромагнитное взаимодействие  $\theta_{AF} = (12 \pm 0, 2)$  К. Молярная магнитная восприимчивость монокристалла монотонно увеличивается при понижении температуры, достигает максимума при  $T_{\text{max}} = 8 \text{ K} (\chi_{\text{max}} = 0.65 \text{ см}^3 / \text{моль})$ и затем немного уменьшается до  $T_N = (3 \pm 0,2)$  К  $(0,58 \text{ см}^3/\text{моль})$ . Ниже  $T_N$  наблюдается небольшое квазилинейное увеличение магнитной восприимчивости. Максимум восприимчивости в парамагнитной области температур (T<sub>max</sub> = 8 K) характерен для антиферромагнитных низкоразмерных спиновых систем и обусловлен ближним магнитным порядком. Поведение магнитных свойств с изменением температуры ниже 3 К можно связать с дальним магнитным порядком в низкоразмерном (1D или 2D) гейзенберговском антиферромагнетике. Для таких антиферромагнитных систем магнитная восприимчивость ниже точки упорядочения T<sub>N</sub> становится сильноанизотропной: параллельная восприимчивость стремится к нулю (легкая ось антиферромагнетика), тогда как перпендикулярные восприимчивости немного увеличиваются, давая характерное квазилинейное поведение непосредственно в области ниже *T<sub>N</sub>* [4,5].

Для анализа магнитных свойств кристалла  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  используем две модели:  $2D \ S = 5/2$  гейзенберговский антиферромагнетик [5] и  $1D \ S = 5/2$  гейзенберговская антиферромагнитная однородная цепочка [6].

Учитывая только взаимодействия между соседними магнитными ионами, гамильтониан для гейзенберговского антиферромагнетика со спинами S = 5/2 во внешнем магнитном поле будет иметь вид

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_{i>j} S_i S_j - g \mu_B \sum_i S_i H, \qquad (1)$$

где суммирование выполняется по соседним спинам в слое или линейной цепочке, а во второй сумме по всем узлам.

В случае 2*D*-антиферромагнетика высокотемпературное поведение магнитной восприимчивости (выше максимума) можно описать, используя высокотемпературное разложение для S = 5/2 антиферромагнитного слоя:

$$\frac{Ng^2\mu_B^2}{\chi J} = 3\theta + \sum_{n=1}^6 \frac{C_n}{\theta^{n-1}},$$
 (2)

где  $\theta = kT / [JS(S + 1)]$  и N — число спинов в решетке. Наилучшее приближение (пунктирная линия на рис. 2) дает обменное взаимодействие J/k == (1,070 ± 0,006) К и g = 2,00.

В случае 1D-модели магнитная восприимчивость линейной цепочки Гейзенберга для S = 5/2 имеет вид

$$\chi(T) = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \cdot \frac{(1+u)}{(1-u)}, \qquad (3)$$

где

$$u = \operatorname{cth} \frac{JS(S+1)}{kT} - \frac{kT}{JS(S+1)}$$

Лучшая аппроксимация экспериментальной зависимости получена с обменным параметром J/k == (1,957 ±0,004) К (сплошная линия на рис. 2). Заметим, что теоретические модели (1D и 2D) достаточно хорошо описывают магнитную восприимчивость Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O в диапазоне температур 300–3 К. Поэтому сделать выбор в пользу одной из них в рамках данного эксперимента не представляется возможным.

## Резонансные исследования

Проведено детальное измерение частотно-полевых зависимостей антиферромагнитного резонанса монокристалла  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  в диапазоне частот 15–142 ГГц при T = 1,8 К. Образцы помещали в резонаторы отражательного и проходного типов соответствующего диапазона. В экспериментах использовали поляризации  $H \perp h$  и  $H \parallel h$ . Магнитное поле создавали сверхпроводящим соленоидом с максимальным полем 75 кЭ.

Результаты измерений частотно-полевых зависимостей АФМР для ориентаций внешнего магнитного поля Н вдоль кристаллографических направлений a, b, c, почти совпадающих с магнитными осями y, z, x соответственно, приведены на рис. 3,a. Ось b, которая совпадает с магнитной осью z, является «легкой» осью, вдоль которой направлен вектор антиферромагнетизма І. Магнитные оси *x* и *y* близки к кристаллографическим осям c и a. При H = 0в спектре спиновых волн имеются две щели:  $v_{01} = \sqrt{2H_e H_{a1}} = (14, 1 \pm 0, 1)$  ГГц и  $v_{02} = \sqrt{2H_e H_{a2}} =$  $= (44, 1 \pm 0, 1)$  ГГц, соответствующие минимальным энергиям активации магнонов. Здесь H<sub>e</sub> - обменное поле, *H*<sub>a1</sub> и *H*<sub>a2</sub> – поля анизотропии. Значения щелей в нулевом поле получены путем экстраполяции частотно-полевых зависимостей.

Экспериментальные зависимости соответствуют теоретическому описанию ветвей спектра (сплошные



*Рис. 3.* Частотно-полевая диаграмма спектра АФМР  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  при T = 1,8 К в диапазоне полей 0–100 кЭ (*a*) и 0–30 кЭ (*б*).

линии на рис. 3) в коллинеарной и спин-флоп фазе для двухосного двухподрешеточного АФМ [7,8].

В теоретических работах [7–9] обстоятельно проанализирован гамильтониан ромбического двухосного двухподрешеточного  $A\Phi M$ , помещенного во внешнее магнитное поле H, который имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}Am^2 - \frac{1}{2}\beta l_z^2 - \frac{1}{2}\rho l_z^2 - \mathbf{mH}, \qquad (4)$$

где A — константа обменного взаимодействия;  $\beta$ ,  $\rho$  — константы анизотропии ( $\beta > \rho > 0$ );  $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/\mathbf{M}_0$ ,  $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/\mathbf{M}_0$  — векторы ферромагнетизма и антиферромагнетизма соответственно.

Если ввести эффективные поля обменного взаимодействия  $H_e$  и анизотропии  $H_{a1}$  и  $H_{a2}$  в виде

$$H_e = A/M_0, H_{a1} = \beta - \rho/M_0, H_{a2} = \beta/M_0,$$

то значения резонансных частот, выраженные в единицах поля ( $\omega / \gamma$ ), где  $\gamma = g\mu_B / h$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора, вдоль трех направлений имеют следующий упрощенный вид.

При направлении внешнего магнитного поля Н вдоль «легкой» оси *b* кристалла Мп[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O в полях  $H < H_{sf}$  наблюдаются две резонансные ветви АФМР:

$$\left(\frac{\omega_{12}}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{2} \left[ C_1 + C_2 + 2H^2 \pm \sqrt{8H^2(C_1 + C_2) + (C_1 - C_2)^2} \right], \quad \mathbf{H} \| \mathbf{b}, \quad (5)$$

где квадраты двух щелей в спектре спиновых волн обозначены

$$C_1 = \left(\frac{\omega_{01}}{\gamma}\right)^2 = 2H_eH_{a1}; C_2 = \left(\frac{\omega_{02}}{\gamma}\right)^2 = 2H_eH_{a2}.$$

Выражения для частот получены в предположении, что исходная магнитная структура коллинеарна в обменном приближении, т.е. обменные взаимодействия существенно превышают релятивистские  $(2H_e >> H_{a1}; H_{a2})$  и не учтены температурные поправки. На высоких частотах наблюдается удвоение спектра АФМР, обусловленное, по-видимому, двойникованием кристалла Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O. Ось антиферромагнетизма в отдельном кристаллографическом домене отклонена от оси *b* на угол ~ (3 ± 1)°.

При фазовом переходе типа спин-флоп в поле  $H_{sf} = (5,1 \pm 0,1)$  кЭ происходит опрокидывание моментов подрешеток, и они принимают положение, почти параллельное промежуточной оси *a*. Однако при незначительном отклонении **H** от оси *b* имеет место плавный разворот вектора **l**, что способствует наблюдению «ориентационного резонанса» — появлению резонансного поглощения в области  $H = H_{sf}$ .

Как видно из частотно-полевой диаграммы спектра АФМР на рис. 3,6, диапазон существования «ориентационного резонанса» при **H**||**b** и величине высокочастотной щели, равной 44,1 ГГц, находится в интервале частот 38,2–51,1 ГГц. Ниже частоты 38,2 ГГц «ориентационный резонанс» не наблюдается.

При ориентации внешнего магнитного поля **H**||**c** и **H**||**a** наблюдаются квадратичные по полю ветви спектра AФМР, который в пределах погрешности эксперимента описывается следующими упрощенными выражениями из работы [8]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = C_1 + H^2, \quad \mathbf{H} \| \mathbf{a}; \tag{6}$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = C_2 + H^2, \quad \mathbf{H} \| \mathbf{c}. \tag{7}$$

Магнитные исследования позволили отнести данное соединение к низкоразмерной магнитной структуре и оценить величину эффективного обмена Мп-Мп в рамках 1D и 2D моделей соответственно  $J/k_B = 1,957$  К и  $J/k_B = 1,070$  К.

Однако резонансный метод позволяет непосредственно измерить величину поля обменного взаимодействия. Поэтому для определения поля эффективного обменного взаимодействия мы провели поиск ветви АФМР в кристалле  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  в сильных магнитных полях, частота которой смягчается с увеличением внешнего магнитного поля H и в точке фазового перехода второго рода обращается в нуль, что свидетельствует о «захлопывании» спинов магнитных подрешеток.

При ориентации внешнего магнитного поля **H** $\|$ **a** и поляризации СВЧ поля **h** $\|$ **H** на частотах 33,14, 31,42 и 29,82 ГГц нами обнаружена ветвь спектра АФМР в Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O, которая претерпевает смягчение с увеличением внешнего магнитного поля (см. рис. 3,*a* и 7,*a*). В пределах по-грешности эксперимента эта зависимость описывается выражением из работы [9]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = 2H_e H_{a2} \left[1 - \left(\frac{H}{2H_e}\right)^2\right].$$
 (8)

Наблюдаемое смягчение ветви АФМР позволяет прямым образом определить величину эффективного поля обменного взаимодействия, которое равно  $2H_{\rho} = (98 \pm 1)$  кЭ. Используя полученное значение эффективного поля обменного взаимодействия, можем оценить среднюю величину антиферромагнитного обменного взаимодействия Ј между ионами марганца в bc-плоскости. Эти величины связаны энергетическим соотношением  $g\mu_B 2H_e \approx zJS$ , где z число ближайших магнитных соседей иона Mn<sup>2+</sup>. Поскольку каждый ион Mn<sup>2+</sup> имеет только три ближайших соседа в двумерной кристаллографической плоскости, получаем *J* / *k*<sub>*B*</sub> ≈ 1,76 К, что хорошо согласуется с данными по магнитной восприимчивости [4]. Ветвь спектра АФМР, претерпевающую смягчение в обменном поле  $2H_{e}$ , можно наблюдать в используемом нами диапазоне частот и при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси легкого намагничивания **H** и поляризации **h H**. Эта ветвь была обнаружена нами (см. рис. 3, a и 5, 6) и анализ ее частотно-полевой зависимости дает близкое значение параметра обменного взаимодействия 2H<sub>e</sub> к полученному в случае На. С учетом анизотропии величина поля «захлопывания» спинов магнитных подрешеток для трех кристаллографических направлений будет разная. Зная величину эффективного поля обменного взаимодействия 2He и экспериментально полученные величины щелей в нулевом магнитном поле  $v_{01}$  и  $v_{02}$ , можно оценить величину

эффективных полей магнитной анизотропии:  $H_{a1} = 0,259$  кЭ,  $H_{a2} = 2,544$  кЭ.

Таким образом, при температуре 1,8 К обнаружены и изучены две ветви спиновых волн в моноклинном АФМ при направлении статического магнитного поля вдоль главных магнитных осей кристалла  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ . Обе ветви хорошо описываются формулами для двухосной двухподрешеточной коллинеарной модели со следующими магнитными параметрами:  $v_{01} = (14, 1 \pm 0, 1)$  ГГц;  $v_{02} = (44, 2 \pm 0, 1)$  ГГц;  $H_{a1} = 0,259$  кЭ,  $H_{a2} = 2,54$  кЭ,  $2H_e = (98 \pm 1)$  кЭ,  $H_{sf} = (5, 1 \pm 0, 1)$  кЭ, g = 2,0.

## Линия ЭПР в половинном магнитном поле

Мы не ставили своей целью провести широкий круг измерений ЭПР в данном соединении, но попытались обнаружить дополнительную линию ЭПР в половинном поле при комнатной температуре. Ее экспериментальное наблюдение характерно для низкоразмерных систем. Переход в половинном поле определяется эффектами диффузной высокотемпературной спиновой динамики в низкоразмерных системах [11]. Возможность наблюдения дополнительных спутников ЭПР связана с наличием несекулярных вкладов диполь-дипольного взаимодействия в корреляционную функцию. Наличие осциллирующих компонент в корреляционной функции приводит к возникновению в спектре ЭПР дополнительных резонансных переходов в магнитных полях  $H_0/2$ ,  $H_0/3$  и т.д.

Измерения проведены на частоте 9,6 ГГц при комнатной температуре, поляризация H h. Внешнее магнитное поле прикладывалось в плоскости *ab*. В спектре ЭПР монокристалла Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O наряду с основной линией магнитного резонанса, наблюдающейся в магнитном поле  $H_0$  и соответствующей  $g_0 = 2$ , нами обнаружена дополнительная линия поглощения относительно слабой интенсивности, резонансное поле которой равно  $H_0/2$ . Пиковая интенсивность обнаруженной линии составляет порядка 1/800 пиковой интенсивности основной линии ЭПР при **H**⊥h. Полученное значение относительной интенсивности линии в половинном поле согласуется с результатами работ [12,13]. Вид спектра показан на рис. 4. Угловая зависимость интенсивности дополнительной линии поглощения имеет тенденцию следовать закону

$$J(\theta) = \sin^2 \theta \cos^2 \theta, \tag{9}$$

где угол  $\theta$  отсчитывается между направлением внешнего магнитного поля и направлением, перпендикулярным плоскости слоя *bc*.



*Рис.* 4. Вид спектра поглощения ЭПР в  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  на частоте 9,6 ГГц при  $H||\mathbf{h}; T = 300$  К. В половинном поле видна дополнительная линия поглощения малой интенсивности. Внешнее поле ориентировано в плоскости *ab*.

Следует отметить, что наблюдение дополнительных спутников ЭПР в половинном поле, обусловленное длинновременными процессами диффузного затухания спин-корреляционной функции, были обнаружены как в одномерных, так и двумерных магнитных системах, таких как TMMC, K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>, CsMnCl<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> и др. Таким образом, факт наблюдения в спектре ЭПР дополнительной линии поглощения при комнатной температуре, резонансное поле которой равно  $H_0/2$ , свидетельствует о ярко выраженной низкой размерности магнитной структуры кристалла Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O, что подтверждает и дополняет выводы наших экспериментальных исследований.

Совокупность результатов рентгеноструктурных исследований, экспериментов по магнитной восприимчивости, ЭПР и антиферромагнитному резонансу позволяют утверждать, что соединение  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  является хорошей реализацией магнетика с весьма сильной пространственной анизотропией обменных взаимодействий. Низкоразмерная магнитная структура обусловливает ряд особенностей резонансных свойств в парамагнитной и магнитоупорядоченной области температур. Среди них можно выделить допороговое двухмагнонное поглощение (ДДП) при  $T < T_N$  и косвенное поглощение, связанное с трехмагнонными процессами взаимодействия.

Низкие значения щелей спектра АФМР и умеренная величина температуры магнитного упорядочения  $T_N = 3$  К делает кристалл Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O весьма удобным с чисто методической точки зрения для обнаружения ДДП.

## Допороговое двухмагнонное поглощение

Теоретически предсказано и экспериментально обнаружено магнитодипольное допороговое двухмагнонное поглощение высокочастотной энергии поля в низкоразмерных двухосных антиферромагнетиках [14–16]. Вначале приведем основополагающие теоретические результаты, которые необходимы для обсуждения экспериментов по наблюдению ДДП в  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO<sup>-</sup>)]_2 \times 2H_2O.$ 

Теория ДДП в низкоразмерных двухосных магнетиках детально рассмотрена в работе [14]. Важная характеристика магнетика любой размерности — закон дисперсии его спин-волнового спектра  $\varepsilon(\mathbf{k})$ и плотность магнонных состояний  $g(\varepsilon)$ . В трехмерных магнетиках плотность магнонных состояний имеет особенность на границе зоны Бриллюэна при энергиях порядка обменной энергии J. В низкоразмерных магнитных системах с сильной анизотропией спин-волнового спектра, кроме особенностей  $g(\varepsilon)$ при энергиях порядка J, возникают дополнительные максимумы плотности магнонных состояний при низких энергиях порядка слабого межцепочечного или межслоевого обмена J'.

Эти энергии соответствуют диапазону СВЧ колебаний, поэтому в высокочастотных свойствах низкоразмерных магнетиков можно ожидать появления эффектов, связанных с двухмагнонными и многомагнонными процессами, интенсивность которых прямо пропорциональна плотности магнонных состояний. Необходимое условие существования двухмагнонных процессов поглощения — соблюдение закона сохранения квазиимпульса  $\mathbf{k}_f = 0 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ , где  $\mathbf{k}_f$  — квазиимпульс фотона, магноны с  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  могут принадлежать одной или разным ветвям спектра спиновых волн, а выполнение закона сохранения энергии дает возможность наблюдать суммарные  $h\omega_f = 2h\omega_{1,2}$ , или  $h\omega_f = h\omega_1 + h\omega_2$ , и разностные процессы с  $h\omega_f = h\omega_2 - h\omega_1$ . Основной вклад в такое поглощение энергии переменного поля дает процесс распада фотона на два магнона с одинаковыми по величине, но противоположными по направлению волновыми векторами k.

Для эффективного взаимодействия двух спиновых волн с квантом поля необходимо наличие ромбической анизотропии, которая определяет амплитуду поглощения, или магнитодипольного взаимодействия. В отличие от однородного резонанса магнонов ( $\mathbf{k} = 0$ ) в ДДП участвуют магноны с широким спектром значений квазиимпульсов от  $\mathbf{k} = 0$  до  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{max}$  зоны Бриллюэна. Экспериментальные исследования наиболее подробно проведены на кристаллах CsMnCl<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O и BaMnF<sub>4</sub> в работах [15,16], в которых исследована зависимость ДДП от частоты и температуры.

Поиск допорогового двухмагнонного поглощения в  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  проведен нами в диапазоне частот 25–44 ГГц при температуре 1,8 К, когда высокочастотное и внешнее поле ориентированы вдоль вектора антиферромагнетизма h||H||I. Измерения проводили при малых уровнях СВЧ мощности. В наших экспериментах порог спиновой нестабильности и параметрическое возбуждение спиновых волн не достигались.

В экспериментальных работах [15,16] показано, что наиболее интенсивная полоса ДДП — полоса суммарного процесса рождения магнонов из спин-флоп моды ветви АФМР в поле выше критического  $H_{sf}$ . Суммарная полоса ДДП имеет специфическую форму и четко отражает особенности коэффициента поглощения в области полей  $H_1$  и  $H_2$ . Форма и интенсивность поглощения этой полосы сильно зависят от частоты и температуры, поскольку в ДДП участвуют термически возбужденные магноны. Форма суммарной полосы поглощения определяется законом дисперсии магнонов в направлении слабого обмена.

На высоких частотах резкий низкополевой фронт при возникновении суммарной полосы соответствует переходу кристалла в опрокинутую фазу. Затем наблюдается незначительный рост поглощения до максимального поля H<sub>2</sub>, которое соответствует возбуждению магнонов с максимальным k в направлении слабого обмена, дальнейшее повышение поля приводит к падению интенсивности, и значениям  $\mathbf{k} = 0$  соответствует высокополевой край  $H_1$  полосы ДДП. В интервале низких частот полоса приобретает почти колоколообразную форму с вертикальным низкополевым краем при  $H = H_{sf}$  и спадом поглощения в больших полях. Эта суммарная полоса наблюдается при ориентации внешнего магнитного поля параллельно легкой оси намагничивания и в поляризации СВЧ поля **h**||**H**.

Описанное экспериментальное поведение зависимости формы полосы поглощения от внешнего поля авторами работы [15] полностью соответствует теоретическому описанию коэффициента поглощения ДДП в работе [14]. По нашему мнению, такая полоса суммарного процесса рождения двух магнонов обнаружена нами в эксперименте при ориентации внешнего магнитного поля вдоль легкой оси *b*. При ее наблюдении соблюдается условие  $\omega_f = 2\omega_s$ , где  $\omega_f$  и  $\omega_s$  — частоты фотона и спиновой волны соответст-



Рис. 5. Вид формы полосы поглощения ДДП в  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  вдоль «легкой» оси намагничивания (h||H||I). Поглощение под гидрозилом — линия АФМР на спин-флоп моде (T = 1,8 K) частотой 32,71 (a) и 33,77 (b) ГГц.

венно. На рис. 5,*а* в качестве примера представлен вид суммарной полосы, снятой на частотах 32,71 и 25,81 ГГц.

Основные свойства наблюдаемой нами полосы возбуждение параллельно поляризованным СВЧ полем **h H**, характерная форма поглощения и ее сильная зависимость от частоты — находятся в соответствии с предсказаниями теории [14]. Граница полосы ДДП, которая обусловлена возбуждением двух магнонов с  $\mathbf{k} = 0$ , должна совпадать с удвоенной частотой соответствующей ветви АФМР (см. рис. 6). На этом рисунке представлены частотно-полевые зависимости АФМР (сплошные линии) и теоретическая область существования суммарных полос ДДП вдоль осей a и b при T = 1,8 К (заштрихованные участки). Здесь же схематически показаны экспериментально наблюдаемые суммарные полосы ДДП. Обнаруженная полоса поглощения попадает в этот диапазон, хотя ее высокополевой край заметно сдвинут в область больших полей. Перечисленные особенности дополнительного поглощения позволяют идентифицировать его как ДДП. Интенсивность ДДП пропорциональна плотности состояний магнонов и сравнима с интенсивностью однородного резонанса при  $\mathbf{b} || \mathbf{H} \perp \mathbf{h}$ .



Рис. 6. Частотно-полевые зависимости полос АФМР и ДДП в  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  при T = 1,8 К: сплошные линии — спектр АФМР; заштрихованные участки — теоретическая область существования суммарных полос ДДП. Здесь же схематически показаны экспериментально наблюдаемые суммарные полосы ДДП.

Величины полей H<sub>1</sub> и H<sub>2</sub>, которые определяют форму линии суммарного ДДП, позволяют найти энергию самого слабого межцепочечного взаимодействия *J*' в Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O, для которого выполняется условие  $J_1 >> J_2 > J_3, J_3 = J'.$ В реальных структурах он является самым важным магнитным параметром, так как стабилизирует дальний магнитный порядок. Поэтому измерение значений полей H<sub>1</sub> и H<sub>2</sub> дает возможность определить величину Ј' с высокой точностью. Однако в нашем случае точное измерение величины поля *H*<sub>1</sub> затруднено из-за близости линии AФMP на спин-флоп моде, что влияет на определение величины Ј'. Оценку Ј' проведем для одномерной и двумерной магнитных структур, как при анализе температурной зависимости магнитной восприимчивости в 1D- и 2D-моделях для определения внутрицепочечных и внутриплоскостных обменных взаимодействий (J/k = 1,95 К, J/k = 1,07 К). Для определения минимального межцепочечного взаимодействия (1D-модель) воспользуемся упрощенным выражением из работы [15] для наблюдаемой полосы суммарного ДДП, где интервал полей H<sub>1</sub> - H<sub>2</sub> определяется разностью граничных значений энергии магнонов, которые распространяются вдоль самого слабого обмена:

$$(g\mu_B)^2(H_1^2 - H_2^2) = 64S^2JJ'.$$
 (10)

При экспериментальных значениях магнитных полей  $H_1 = 9,83$  кЭ,  $H_2 = 7,22$  кЭ и обменном параметре J/k = 1,95 К значение энергии спиновых

волн на границе зоны Бриллюэна  $J' \approx 1,1\cdot 10^{-3}$  К. Отношение обменных интегралов, которое характеризует степень магнитной размерности в кристалле, имеет величину  $J'/J \approx 5,6\cdot 10^{-4}$ .

Интервал полей  $H_1 - H_2$  для опрокинутой фазы, т.е. для суммарной полосы ДДП в двумерном магнетике со слабым межплоскостным обменом (2*D*-модель), выражается соотношением

$$(g\mu_B)^2(H_1^2 - H_2^2) = 32SJJ',$$
 (11)

откуда, используя те же значения  $H_1$  и  $H_2$  и величину обменного взаимодействия J/k = 1,070 К, получаем значение энергии минимального межплоскостного взаимодействия  $J' \approx 1,01 \cdot 10^{-2}$  К, а отношение обменных параметров  $J'/J \approx 9,5 \cdot 10^{-3}$ .

Непосредственно из резонансных экспериментальных данных получена величина внутриплоскостного обменного взаимодействия J/k = 1,76 К в двумерной плоскости марганцевых ионов. Подставляя значения полей  $H_1$  и  $H_2$  для полосы суммарного ДДП и величину J/k в выражение (11), получаем энергию межплоскостного обмена  $J \approx 6,2 \cdot 10^{-3}$  К, а величина отношения обменных констант  $J'/J \approx 3,5 \cdot 10^{-3}$ .

Рассмотренные эффекты относятся к прямым процессам распада кванта СВЧ поля на два магнона. Наряду с такими процессами в низкоразмерных магнетиках могут реализовываться также «непрямые» многочастичные процессы. Ниже мы рассмотрим эффекты такого рода.

## Трехмагнонные процессы

В низкоразмерных антиферромагнетиках, когда внешнее магнитное поле ориентировано перпендикулярно вектору антиферромагнетизма, в высокочастотных свойствах, кроме двухмагнонного поглощения, могут проявляться трехчастичные процессы взаимодействия магнонов в виде так называемого «косвенного» нерезонансного поглощения СВЧ мощности. Теория трехмагнонных процессов взаимодействия в двухосных низкоразмерных АФМ подробно рассмотрена в работах [17,18]. Спектр АФМР двухосных антиферромагнетиков характеризуется наличием двух ветвей спиновых волн при всех ориентациях внешнего магнитного поля, хотя зависимость частоты этих ветвей от внешнего поля различна (рис. 5). Трехчастичные процессы взаимодействия магнонов особенно эффективны, когда удвоенная частота нижней ветви совпадает с частотой верхней. Это связано с тем, что процесс взаимодействия разбивается на два этапа. На первом этапе возбуждаются магноны верхней ветви с  $\mathbf{k} = 0$ , а на втором происходит их распад на два магнона нижней ветви. Низкоэнергетические особенности плотности состояний магнонов, связанные с низкоразмерным характером магнитной структуры, существенно увеличивают амплитуду этих процессов.

Трехчастичные процессы взаимодействия приводят к двум следствиям: а) перенормировке частоты ветвей в области пересечения удвоенной частоты нижней ветви с частотой верхней, б) резкому возрастанию параметра затухания (т.е. ширины линии) обеих ветвей в этой же области. Эффекты такого рода в двухосном антиферромагнетике могут наблюдаться вдоль оси антиферромагнетизма ( $H > H_{sf}$ ) и «средней» оси намагничивания, когда частота нижней ветви АФМР растет с увеличением поля, а частота верхней высокочастотной ветви от поля не зависит ( $H << H_e$ ).

По этой причине в эксперименте на постоянной частоте и развертке спектра магнитным полем зафиксировать перенормировку частоты верхней ветви затруднительно. Значительно проще наблюдать участок аномального уширения этой ветви, поскольку даже при использовании частот вдали от верхней щели на этом участке происходит заметное поглощение мощности широкими «хвостами» интенсивной резонансной линии верхней ветви. В работах [16–18] это дополнительное поглощение, наблюдавшееся в квазиодномерных и квазидвумерных магнитных структурах, было названо «косвенным».

В нашем эксперименте при ориентации внешнего магнитного поля вдоль «средней» оси намагничивания (ось *a*) и поляризации **h H** обнаружено дополнительное поглощение в сильных полях. Форма линии поглощения заметно отличается от приведенной на рис. 5,а и зависит от частоты. Вид спектра при **Н**||а представлен на рис. 7, где обнаруженная полоса поглощения показана под номером 4. Значение магнитного поля, при котором наблюдается это поглощение, соответствует удвоенной частоте низкочастотной ветви спектра АФМР. Анализ формы обнаруженной полосы в зависимости от частоты и диапазона полей ее наблюдения показывает, что имеет место «косвенное» поглощение, обусловленное трехмагнонными процессами взаимодействия в нашем кристалле.

Кроме того, для этой ориентации мы наблюдаем полосу суммарного процесса рождения магнонов из низкочастотной ветви AФMP, которая возрастает с увеличением частоты. Она аналогична обнаруженной полосе суммарного процесса рождения двух магнонов при  $\mathbf{H} \| \mathbf{b}$ . На рис. 6 заштрихованная область определяет зону, где располагается суммарная полоса поглощения, образованная магнонами низкочастотной ветви при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси *а*. Экспериментально обнаруженная на частоте 31,42 ГГц полоса практически



Рис. 7. Вид полосы поглощения в  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  при T = 1,8 К на частотах 28,82 и 31,42 ГГц,  $h||H||a \perp I$ . Цифрами обозначены: 1 — двухмагнонное поглощение; 2 — гидрозил; 3 — однородный резонанс; 4 — трехмагнонное поглощение; 5 — однородный резонанс (ветвь, претерпевающая смягчение в  $2H_e$ ).

попадает в эту зону. На рис. 7 она соответствует первому пику поглощения.

Результаты резонансных исследований показывают, что Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O проявляет специфические особенности в спектре СВЧ поглощения в упорядоченной фазе, обусловленные сильной пространственной анизотропией обменных взаимодействий и ее низкой кристаллографической симметрией, и содержит интенсивные линии поглощения, связанные с непосредственным линейным возбуждением спиновых волн слабодиспергирующей ветви магнонного спектра. Наблюдение ДДП мы использовали для нахождения величины межслоевого взаимодействия, поскольку форма суммарной полосы поглощения определяется законом дисперсии магнонов в направлении самого слабого обмена. Величина отношения обменных параметров J'/J, которая определяет степень размерности магнитной структуры, рентгеновские исследования, температурное поведение магнитной восприимчивости вблизи температуры Нееля позволяют отнести соединение  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  к двумерным антиферромагнетикам.

#### Выводы

1. В широком диапазоне температур исследована магнитная восприимчивость монокристалла Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O. Показано, что данное соединение переходит в магнитоупорядоченное состояние при  $T_N$  = 3 К и относится к низкоразмерным магнитным структурам.

2. Восстановлена частотно-полевая диаграмма спектра АФМР для Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O при *T* = 1,8 К. Из экспериментальных исследований получены параметры эффективных полей обменного взаимодействия, анизотропии и щелей:  $2H_e =$ = (98 ± 1) кЭ,  $H_{sf} = (5,1 \pm 0,1)$  кЭ,  $H_{a1} = 0,25$  кЭ,  $H_{a2} = 2,53$  кЭ,  $v_1 = (14,1 \pm 0,1)$  ГГц,  $v_2 = (44,2 \pm \pm 0,1)$  ГГц.

3. При комнатной температуре обнаружена дополнительная линия ЭПР в половинном поле  $H_0/2$ , которая обусловлена длинновременными процессами диффузного затухания спин-корреляционной функции в низкоразмерных системах.

4. Обнаружены магнитодипольное допороговое двухмагнонное поглощение, когда внешнее магнитное поле ориентировано вдоль «легкой» и «средней» осей намагничивания, и косвенное поглощение, связанное с трехчастичными процессами взаимодействия магнонов, происходящими при ориентации внешнего магнитного поля вдоль «средней» оси. Оценена величина самого слабого межплоскостного обменного взаимодействия  $J' = 6,2 \cdot 10^{-3}$  К.

В заключение авторы выражают благодарность А.Г. Андерсу за плодотворные обсуждения экспериментальных результатов и полезные советы, а также Э.П. Николовой за помощь в проведении эксперимента по обнаружению дополнительной линии в спектре ЭПР в половинном поле при комнатной температуре. Мы также хотим выразить благодарность группе профессора M.U. Schmidt (Institut fur Anorg. und Analyt. Chemie, J.W. Goethe Universitat Frankfurt, Germany) за любезное предоставление монокристаллов для исследований.

- M.P. Gupta and B.P. Dutta, Cryst. Struct. Commun.
  4, 37 (1975).
- 2. M.U. Schmidt, G. Wagner, and M. Bolte, *Acta Cryst.* **E58**, 918 (2002).
- M.U. Schmidt, E. Alig, L. Fink, M. Bolte, R. Panish, V. Pashchenko, B. Wolf, and M. Lang, *Acta Cryst.* C61, 1 (2005).
- 4. I. Spremo, F. Schütz, P. Kopietz et al., to be published (cond-mat 0505425).
- 5. M.E. Lines, J. Phys. Chem. Solids 31, 101 (1970).
- M.E. Fisher, Am. J. Phys. 32, 343 (1964); T. Smith and S.A. Friedberg, Phys. Rev. 176, 660 (1968).
- I. Nagamija, K. Yosida, and K. Kubo, Adv. Phys. 4, No. 13, 43 (1955).
- Н.К. Даньшин, А.С. Зельцер, В.А.Попов, ФНТ 10, 1175 (1984).

- 9. Е.А. Туров, Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов, Изд-во АН СССР, Москва (1963).
- P.M. Richards and M.B. Salomon, *Phys. Rev.* B9, 32 (1974).
- A. Lagendijk and D. Shoemaker, *Phys. Rev.* B16, 47 (1977).
- I. Okamoto, T. Karasudani, K. Nagano, and H. Mori. J. Magn. Magn. Mater. 31-34, 643 (1983).
- А.Г. Андерс, С.В. Волоцкий, Ю.Н. Саввин, ФТТ 29, 1598 (1987).
- Ю.В. Переверзев, А.А. Степанов, ФНТ 3, 502 (1977).
- А.Г. Андерс, А.И. Звягин, А.И. Петутин, ФНТ 6, 491 (1980).
- А.Г. Андерс, С.В. Волоцкий, А.И. Звягин, ФНТ 9, 1239 (1983).
- 17. А.А. Степанов, Ю.В. Переверзев, *Препринт* ФТИНТ АН УССР П-124, Харьков (1978).
- 18. Ю.В. Переверзев, А.А. Степанов, ФНТ **3**, 351 (1977).

Magnetic resonant properties of the low-dimansional antiferromagnet  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^{-})]_2 \times 2H_2O$ 

# K.G. Dergachev, M.I. Kobets, E.N. Khats'ko, M. Lang, and V.A. Pashchenko

Magnetoresonance studies of the antiferromagnet  $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$  are made at frequencies ranged from 25 to 142 GHz in a wide temperature interval from 1.8 to 300 K. The temperature dependences of magnetic susceptibility suggest that the crystal is of a low-dimensional magnetic structure. The frequency-field dependence of the AFMR spectrum in Mn[C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)(COO<sup>-</sup>)]<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O was studied at temperature 1.8 K, it is determined by the typical parameters:  $v_1 = (14.1 \pm 0.1)$  GHz,  $v_2 =$ = (44.2 ± 0.1) GHz,  $H_{a1}$  = 0.25 кЭ,  $H_{a2}$  = 2.53 кЭ,  $H_{\rm sf}$  = (5.1 ± 0.1) KƏ,  $2H_e$  = (98 ± 1) KƏ. Two-magnon and three-magnon nonresonance absorptions were detected, the value of the weakest exchange interaction between the chains J' ==  $6.2 \cdot 10^{-3}$  K was estimated.

Keywords: magnetic susceptibility, AFMR, two-magnon absorptions, three-magnon nonresonance absorptions.