

Спиновая динамика и магнитные фазовые переходы в квазидвумерном антиферромагнетике $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, Е.Н. Хацько, В.М. Хрусталеv

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua*

В.А. Пащенко

Physikalisches Institut, Universitat at Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 1, 60438 Frankfurt, Germany

Статья поступила в редакцию 4 августа 2006 г., после переработки 2 октября 2006 г.

Изучены угловые и частотные зависимости ширины линии поглощения спектра ЭПР металлоорганического антиферромагнетика $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при высокой температуре ($T = 250$ К). Поведение спектра ЭПР при высоких температурах описывается диффузионной моделью для квазидвумерных магнитных структур. Оценены коэффициент диффузии D , начальное время τ_1 , время отсечки диффузионного режима τ_2 и недиффузионный вклад в ширину линии ЭПР. Изучены температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости и намагниченности в области температур 1,8–25 К в импульсных магнитных полях до 150 кЭ вдоль главных магнитных осей. Обнаружены слабый ферромагнитный момент вдоль «легкой» оси антиферромагнетика и спин-переориентационные магнитные фазовые переходы при $H_1 = 5$ кЭ (спин-флоп переход) и $H_2 \approx (97 \pm 2)$ кЭ и $H_3 \approx (100 \pm 2)$ кЭ (спин-флип переходы) для осей «легкого» и «среднего» намагничивания.

Вивчено кутові та частотні залежності ширини лінії поглинання спектра ЕПР металорганічного антиферромагнетика $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при високій температурі ($T = 250$ К). Поведінка спектра ЕПР при високих температурах описується дифузійною моделлю для квазидвовимірних магнітних структур. Оцінено коефіцієнт дифузії D , початковий час τ_1 , час відсікання дифузійного режиму τ_2 та недифузійний вклад в ширину лінії ЕПР. Досліджено температурні та польові залежності магнітної сприйнятливості і намагніченості в області температур 1,8–25 К та магнітних полів до 150 кЕ вздовж головних магнітних осей. Виявлено слабкий магнітний момент вздовж «легкої» осі антиферромагнетика та спин-переорієнтаційні магнітні фазові переходи при $H_1 = 5$ кЕ (спін-флоп перехід) та $H_2 \approx (97 \pm 2)$ кЕ і $H_3 \approx (100 \pm 2)$ кЕ (спін-фліп переходи) для осей «легкого» та «середнього» намагнічування.

PACS: **76.50.+g** Ферромагнитный, антиферромагнитный и ферримагнитный резонансы; спин-волновой резонанс;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
76.30.-v Электронный парамагнитный резонанс и релаксация.

Ключевые слова: антиферромагнетики, низкоразмерные магнетики, электронный парамагнитный резонанс, спин-флоп переход, спин-волновой резонанс.

Введение

Одно из наиболее активно развиваемых в магнетизме направлений связано с изучением магнитоконцентрированных кристаллов с пониженной размерностью магнитных структур. Исследование энергетического спектра методом ЭПР и АФМР слоистых низкоразмерных магнитных кристаллов, находящихся в парамаг-

нитной и магнитоупорядоченной фазах, при использовании в эксперименте экстремальных воздействий сильных магнитных полей и СВЧ накачки, позволяют выявить новые особенности магнитного резонанса, которые отсутствуют в трехмерных магнетиках. К ним можно отнести существование в спектре ЭПР в высокотемпературной области температур, значительно

превосходящих обменное взаимодействие ($kT \gg J$), сравнительно интенсивного дополнительного резонансного поглощения на удвоенной частоте и специфической угловой зависимости ширины линии спектра ЭПР, наблюдение динамического сдвига резонансного поля основной линии ЭПР и изменение ее формы. Эффекты низкой размерности могут проявляться и в статических магнитных измерениях. Такое динамическое поведение низкоразмерных систем обусловлено длинновременными процессами затухания диффузионного типа. Проявление спиновой диффузии в низкоразмерных кристаллах изучено довольно подробно в работах [1–3]. Указанные эффекты наиболее сильно должны проявляться в соединениях, магнитная анизотропия которых в основном определяется диполь-дипольным взаимодействием. К такому классу кристаллов относится исследуемый образец $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (3-гидрокси-2-нафтоленовый дигидрат марганца). В экспериментальной работе [4] нами обнаружены некоторые из перечисленных выше низкоразмерные статические и динамические эффекты в этом соединении.

Цель настоящей работы — продолжение экспериментальных исследований магниторезонансных свойств кристалла $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в высокотемпературной области, измерение угловых и частотных зависимостей ширины линии поглощения спектра ЭПР, выявление эффектов, обусловленных диффузионными процессами, изучение температурных и полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости и намагниченности кристалла в диапазоне температур 1,8–25 К вдоль главных магнитных осей кристалла, обнаружение спин-переориентационных магнитных фазовых переходов и на основании полученных совокупных экспериментальных данных уточнение размерности магнитной структуры соединения $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть и обсуждение

Монокристаллы $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ получены в результате медленной реакции смеси двух исходных суспензий при 40 °С. Синтез и рост монокристаллов подробно описан в работе [5]. Полученные кристаллы относятся к моноклинной сингонии $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки: $a = 17,191 \text{ \AA}$; $b = 7,3448(10) \text{ \AA}$; $c = 15,5279(17) \text{ \AA}$; $\beta = 101,964(8)^\circ$, $z = 4$. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ представлен на рис. 1. Ионы марганца находятся в плоскости bc , расстояние между этими плоскостями 17,191 Å. Ионы марганца образуют в плоскости сложную сотовую решетку, каждый ион Mn^{2+} которой имеет три ближайших соседа и связан с ними антиферромагнитным взаимодействием, причем одна из связей двойная [5]. Для измерений магнитных и резонансных

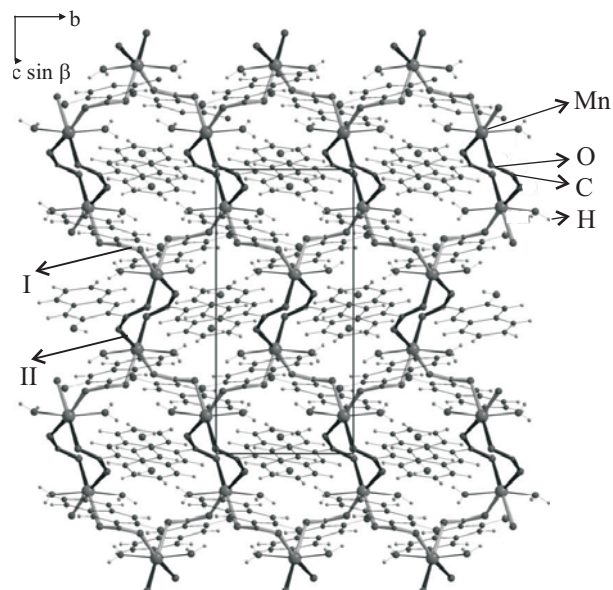


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структура металлорганического магнетика $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc . Выделена элементарная ячейка. Жирными линиями показаны пути обменного взаимодействия $\text{Mn}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Mn}$ [5]; I — одинарный обмен, II — двойной обмен.

свойств использовано оборудование, кратко описанное в работе [4].

Измерения угловых и частотных зависимостей ширины основной линии поглощения спектра ЭПР проведены в широком диапазоне частот (42–110 ГГц) при температуре $\sim 250 \text{ K}$ в функции угла θ между направлением внешнего магнитного поля и направлением, перпендикулярным плоскости образца. В нашем случае это плоскость ab (xy). Заметим, что «легкая» ось y совпадает с кристаллографической осью b , тогда как магнитные оси x и z развернуты на небольшой угол в плоскости ac и являются осями «среднего» и «трудного» намагничивания соответственно [4]. Образцы помещали в резонаторы соответствующего диапазона с поляризацией $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$. Результаты измерений угловой зависимости ширины линии ЭПР в плоскостях xy и yz представлены на рис. 2. Как видно из эксперимента (рис. 2,а), при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси x средняя величина ширины линии $\Delta H \approx 330 \text{ Э}$. При изменении ориентации внешнего магнитного поля от оси x к оси y ширина линии ЭПР уменьшается и в области углов $\theta = (54-55)^\circ$ становится минимальной. Дальнейшее изменение угла приводит к увеличению ширины линии, и при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ она имеет примерно промежуточное значение между шириной линии при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 55^\circ$. Ширина линии ЭПР ΔH при $\theta = 0$ не зависит от частоты, тогда как при $\theta = 55^\circ$ она уменьшается с повышением частоты от 42 до 110 ГГц (см. рис. 3).

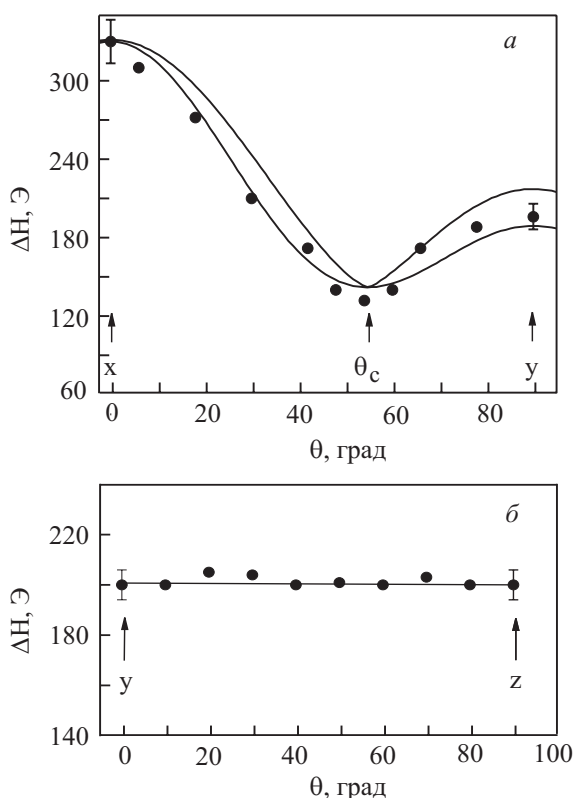


Рис. 2. Угловая зависимость ширины основной линии поглощения спектра ЭПР в плоскости xy (а) и yz (б) при $T = 250$ К. $\nu_0 = 104,5$ ГГц.

При понижении температуры до 40 К и ниже ширина линии уменьшается, при этом изменяется и характер зависимости $\Delta H(\theta)$. Во всем диапазоне углов ширина линии поглощения становится одинаковой (рис. 4), а форма линии — лоренцевой. В области температур, близких к T_N , наблюдается резкое увеличение ширины линии ЭПР.

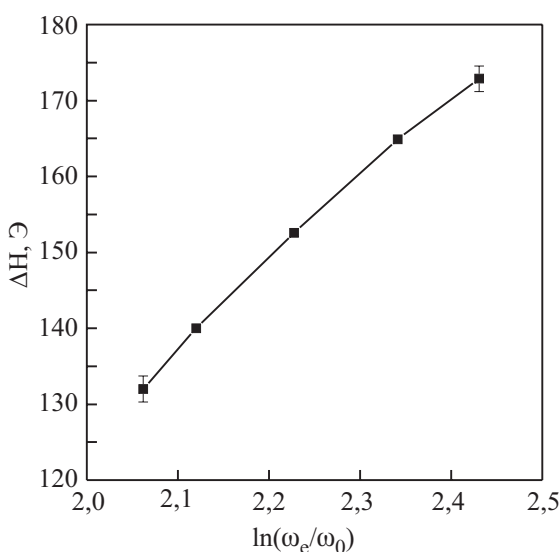


Рис. 3. Частотная зависимость ширины линии ЭПР в «магическом» угле ($\theta = \theta_c = 55^\circ$) при $T = 250$ К в плоскости xy .

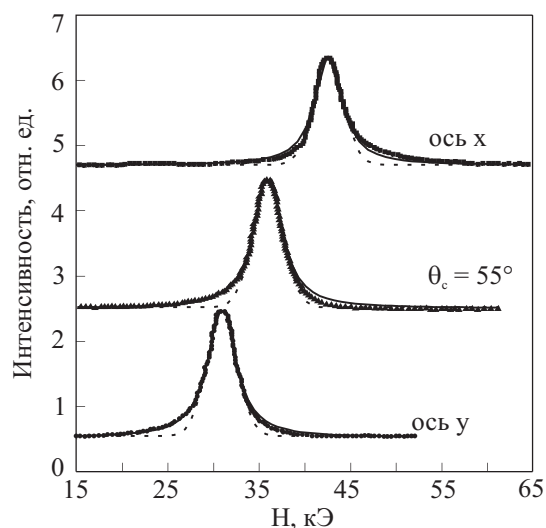


Рис. 4. Вид спектра ЭПР $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \cdot 2H_2O$ при ориентации внешнего магнитного поля вдоль осей x , y и «магического» угла $\theta \approx 55^\circ$ ($T = 15-20$ К): эксперимент — точки, лоренцева форма линии — сплошная кривая, гауссова форма линии — пунктир.

Когда внешнее магнитное поле \mathbf{H} ориентировано в базисной плоскости yz , ширина линии ЭПР постоянна (рис. 2, б).

Парамагнитную область температур кристалла можно разделить на высокотемпературную и низкотемпературную области, так как в них преобладает разная динамика спинов, которая определяет ширину линии ЭПР. Переход между этими двумя режимами динамики спинов непрерывный. В магнитоцентрированных системах ширина линии ЭПР определяется обменным сужением. Обычно предполагается, что сужение следует из модуляции дипольного взаимодействия высокочастотными колебаниями ($\approx J/k$) спиновых возбуждений. Однако в низкоразмерных системах при высоких температурах, согласно [1], преобладает движение спинов, обусловленное длинновременными диффузионными процессами. При высоких температурах они являются определяющими, так как спиновые волны при $k_B \gg J$ не вносят существенного вклада. Поэтому высокотемпературное экспериментальное поведение угловой зависимости ширины и формы линии ЭПР в низкоразмерном $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \cdot 2H_2O$ можно описать в модели высокотемпературной диффузионной спиновой динамики [1–3, 6, 7]. Основополагающие теоретические расчеты для этой модели очень громоздки, поэтому приведем только конечные формулы, которые необходимы для обсуждения результатов. Более тонкие детали можно найти в указанных выше работах.

В общем случае спиновая динамика в основном определяется пространственным распределением спиновых

корреляций, а линия ЭПР является фурье-преобразованием функции спиновой релаксации. При высоких температурах основную роль играют их специфические временные характеристики. При условии $k_B T \gg J$ теория магнитного резонанса [1,8] связывает ширину линии ЭПР с фурье-компонентами спиновых корреляционных функций. Зависимость корреляционной функции системы от времени $\psi(\tau)$ можно разделить на три области (см. рис. 5).

Диффузионному режиму предшествует быстрое гауссово рассеяние корреляционной функции

$$\psi_{\Gamma}(\tau) = M_2 \exp(-\omega_e^2 \tau^2 / 2), \quad (1)$$

где M — второй момент резонансной линии, $\omega_e^2 \sim J/\hbar$ — обменная частота.

При $\tau_1 \sim \hbar/J_s$ происходит переход от быстрого рассеивания непосредственно к диффузионному режиму

$$\psi_{\text{dif}}(\tau) \sim \tau^{-d/2}, \quad (2)$$

где d — размерность магнитной системы.

При больших временах происходит отсечка диффузионного процесса:

$$\psi_j(\tau) = \psi_{\text{dif}}(\tau - \tau_2) \exp(-\tau/\tau_2), \quad (3)$$

где τ_2 — время отсечки, определяемое межплоскостным обменом, внутрислоевым или межслоевым диполь-дипольным взаимодействием [1,9]. Порядок величины $\tau_2 \sim 1/(\gamma_e \Delta H)$, где ΔH — ширина резонансной линии, $\gamma_e = g\mu_B/\hbar$ — электронное гиромагнитное отношение. Таким образом, интервал времени $\tau_1 - \tau_2$ определяет область диффузионного режима.

Полная ширина резонансной линии состоит из коротковременных и диффузионных вкладов в корре-

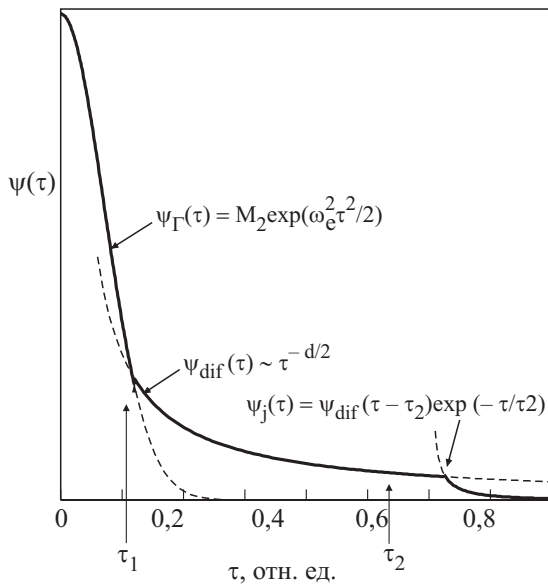


Рис. 5. Вид зависимости парной спиновой корреляционной функции от времени. Диапазон $\tau_1 - \tau_2$ — область диффузионного режима [1].

ляционную функцию $\psi(\tau)$, причем диффузионный вклад — определяющий [6], поскольку его спектральная плотность при $\tau \rightarrow \infty$ имеет расходимость вида $\omega^{-1/2}$ для $1d$ - и $\lg(1/\omega)$ для $2d$ -систем. Форма линии ЭПР в этой модели при высоких температурах для ориентации внешнего магнитного поля параллельно оси y может быть промежуточной между лоренцевой и гауссовой.

Исследуемое соединение предположительно относится к квазидвумерным магнетикам. Поэтому, согласно данным работы [10], экспериментальная угловая зависимость ширины основной линии ЭПР $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2,а) при $T = 250$ К (частота 104,5 ГГц) описывается выражением для квазидвумерных систем:

$$\Delta H(\theta) = \alpha + \delta(3 \cos^2 \theta - 1)^2. \quad (4)$$

Эта зависимость представлена на рис. 2,а сплошной линией. Угловая зависимость ширины линии ЭПР в одномерных системах описывается угловым коэффициентом $|3 \cos^2 \theta - 1|^{4/3}$ и изображена на рис. 2,а пунктирной линией. Видно, что она плохо описывает экспериментальные результаты.

Наилучшее совпадение с экспериментом, когда $\alpha = 142$ Э, а $\delta = 47$ Э. При значениях угла $\theta_c \approx 55^\circ$ ($\theta_c = \arccos(1/\sqrt{3})$), который в литературе принято называть «магическим», форма линии ЭПР близка к лоренцевой (см. рис. 4), а ширина линии определяется только несекулярным вкладом. Такая угловая зависимость ширины линии поглощения является следствием анизотропии диполь-дипольного взаимодействия. Конечно, ширина линии ЭПР формируется не только диполь-дипольным взаимодействием, а одноионной анизотропией, сверхтонким взаимодействием (СТВ). Но вклад этих взаимодействий пренебрежимо мал. Энергии одноионной анизотропии и СТВ для соединений с Mn^{2+} порядка $70 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ соответственно, тогда как энергия диполь-дипольного взаимодействия в $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ равна $E_{dd} \sim 0,12 \text{ см}^{-1}$ ($H_{\text{dip}} = 1,24 \text{ кЭ}$).

При низких температурах (15–20 К) для направленного внешнего поля вдоль осей x и y , а также для $\theta_c = 55^\circ$ ширина линии поглощения становится одинаковой, а форма линии — лоренцевой (сплошные линии на рис. 4). Некритический вклад в ширину линии ЭПР становится малым по сравнению с критическим вкладом — свидетельство своеобразного подавления обменным сужением спиновой диффузии в низкоразмерных магнитных структурах. При этом наблюдается сдвиг линии поглощения ЭПР, обусловленный, по нашему мнению, локальным диполь-дипольным взаимодействием. Смещение резонансного поля за счет размагничивающего поля и динамического сдвига незначительное.

Эффекты высокотемпературной диффузионной спиновой динамики квазидвумерных систем проявляются также в частотной зависимости ширины резонансной линии в «магическом» угле. Результаты исследования частотной зависимости ширины линии ЭПР в «магическом» угле при $T = 250$ К в диапазоне частот 42–110 ГГц, представленные в виде зависимости ΔH от $\lg(\omega_e/\omega_0)$ ($\omega_e = 2zJS(S+1)k_B/\hbar$, $z = 3$) на рис. 3. Видно, что экспериментальная зависимость в выбранных координатах хорошо описывается прямой линией. Продолжение прямой пересекает ось абсцисс при значении $\Delta H_0 = (125 \pm 5)$ Э. В диффузионном режиме при $\theta_c \approx 55^\circ$ к такой специфической частотной зависимости приводят несекулярные члены диполь-дипольного взаимодействия. Логарифмическая зависимость ширины линии в «магическом» угле — характерная особенность спиновой диффузии в квазидвумерных системах.

Используя теоретические выражения работ [1,3,6,8], можно оценить количественные параметры. Экспериментальные результаты позволяют определить основные параметры диффузионной модели, которые хорошо описывают резонансные свойства кристалла $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$: величину коэффициента спиновой диффузии D , время начала диффузионного режима релаксации τ_1 и время окончания диффузионного процесса τ_2 . Коэффициент спиновой диффузии для плоской решетки:

$$D \approx 0,79\sqrt{4/3S(S+1)}Jk_B/\hbar, \quad D = 6,2 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}. \quad (5)$$

При $\nu_0 \rightarrow \infty$ частотная зависимость ширины линии для $\theta = \theta_c = 55^\circ$ пересекает ось, когда $\Delta H_0 = (125 \pm 5)$ Э. Это значение определяет недиффузионный вклад в ширину линии ЭПР в нашем эксперименте.

Время $\tau_1 \sim \hbar/JS$ характеризует переход от быстрого гауссового рассеяния к диффузионному режиму рассеяния: $\tau_1 \sim 1,5 \cdot 10^{-12}$ с.

При больших временах происходит смена диффузионного процесса на более быстрые экспоненциальные процессы рассеяния, определяемые межплоскостным и диполь-дипольным взаимодействиями. Время отсечки τ_2 для нашего случая имеет порядок величины $\tau_2 \sim 1/(\gamma_e \Delta H)$, $\gamma_e = g\mu_B/\hbar$, $\tau_2 \sim 8,8 \cdot 10^{-10}$ с. Частотная зависимость ширины линии сильно зависит от этого параметра, особенно в области низких частот.

Приведенные выше экспериментальные результаты и результаты работы [4] свидетельствуют о том, что соединение $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ — квазидвумерный антиферромагнетик, и его высокотемпературная спиновая динамика находится в согласии с теорией обменного сужения в низкоразмерных антиферромагнетиках, которая предполагает особую роль в формировании спектра диффузионного затухания корреляционных функций в длинновременном пределе.

Магнитные свойства

Приведем наиболее важные экспериментальные результаты по магнитной восприимчивости и намагниченности, полученные нами для монокристалла $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$. Измерения выполнены в диапазоне температур 1,8–25 К вдоль главных магнитных осей кристалла с использованием Quantum Design SQUID магнитометра MPMS-XL. Измерительное поле 100 Э, вес образца 0,65 мг. Основной терм ионов Mn^{2+} — 6S , магнитный момент соответствует $S = 5/2$ с изотропным g -фактором $g = 2,00$.

Предварительные измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости выполнены в диапазоне температур 2–300 К вдоль оси среднего намагничивания в работе [4]. Измерительное поле $H = 20$ кЭ. Было показано, что данное соединение является антиферромагнетиком с $T_N = 3$ К. Высокотемпературный участок магнитной восприимчивости 50–300 К описывается законом Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \theta)$, $\theta_{AF} = (12 \pm 0,2)$ К.

В связи с этим представляют интерес температурные зависимости магнитной восприимчивости $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ в слабых измерительных магнитных полях. На рис. 6 представлены такие экспериментальные зависимости по магнитной восприимчивости во внешнем поле $H = 100$ Э в диапазоне температур 2–25 К вдоль главных магнитных осей кристалла x , y , z , которые привели к совершенно неожиданному результату. Как видно на рисунке, перпендикулярная молярная магнитная восприимчивость монокристалла монотонно увеличивается при пониже-

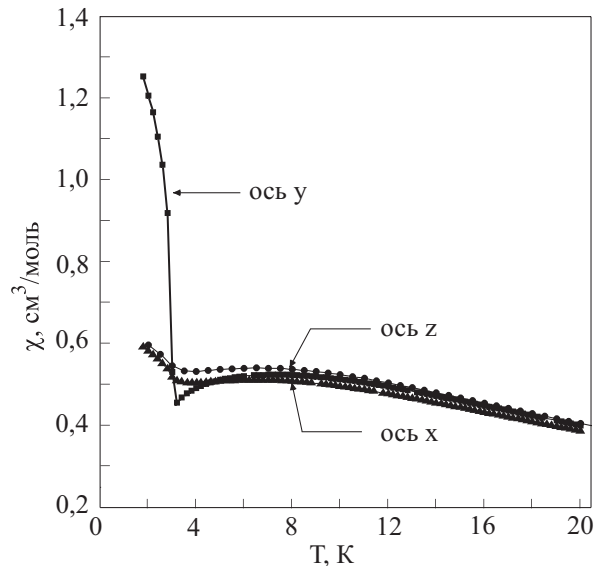


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ кристалла $Mn[C_{10}H_6(OH)(COO^-)]_2 \times 2H_2O$ вдоль главных магнитных осей x , y , z .

нии температуры, достигает максимума при $T_{\max} = 8$ К (проявление ближнего порядка), затем немного уменьшается до $T_N = (3 \pm 0,2)$ К. Ниже T_N наблюдается небольшое квазилинейное увеличение магнитной восприимчивости для осей «среднего» и «трудного» намагничивания.

Картина коренным образом меняется для параллельной магнитной восприимчивости, когда измерительное поле \mathbf{H} направлено вдоль «легкой» оси намагничивания y . В области $T_N = (3 \pm 0,2)$ К происходит скачкообразное увеличение параллельной восприимчивости почти на порядок по сравнению с магнитной восприимчивостью при гелиевой температуре, тогда как параллельная восприимчивость антиферромагнетика должна стремиться к нулю. Ненулевой остаточный момент наблюдается также в полевых зависимостях намагниченности (вставка на рис. 7). Такое поведение $\chi(T)$ позволяет предположить наличие слабого ферромагнитного момента в упорядоченной фазе кристалла вдоль оси y .

Попробуем обсудить возможные причины возникновения ферромагнитного момента вдоль оси y .

Первой причиной может быть наличие скоса подрешеток, обусловленное взаимодействием типа Дзялошинского. Пространственная группа соединения $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ — $P2_1/c$ (C_{2h}^5), кристаллохимическая ячейка содержит четыре формульные единицы в одном слое. Ионы Mn^{2+} находятся в общих позициях в решетке [5] и связаны попарно центром симметрии. Как показывают магнитные и резонансные исследования в магнитоупорядоченном состоянии, вектор антиферромагнетизма \mathbf{l} направлен вдоль оси y , которая является несобственной осью второго порядка C_2 . Анализ всех магнитных конфигураций в рамках симметрии пространственной группы

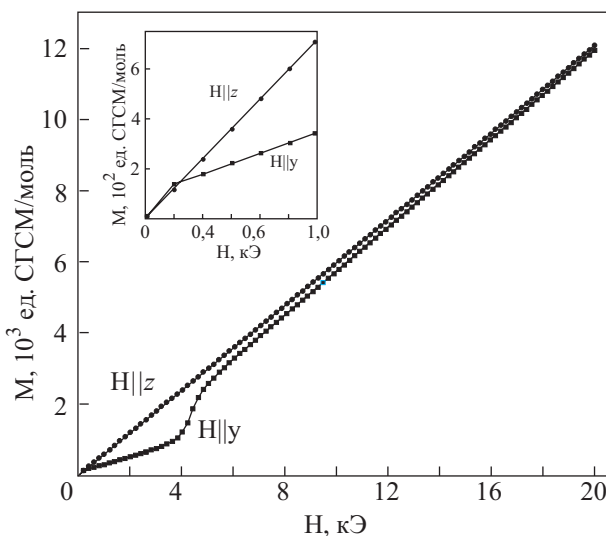


Рис. 7. Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ в слабых магнитных полях при $T = 1,8$ К.

$P2_1/c$ [11] показывает, что основное состояние $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ — коллинеарное ($\mathbf{l} \parallel y$, $\mathbf{m} = 0$). Поэтому существование спонтанного момента, параллельного вектору антиферромагнетизма, вызывает наибольшую трудность в интерпретации этого результата, так как не может быть согласовано с симметрией кристалла в парамагнитном состоянии ни при каком типе магнитной структуры. Однако эксперимент по температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 6) фиксирует слабый ферромагнитный момент параллельно оси y . Тогда остается предположить, что в соединении $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале от комнатной температуры до T_N происходит структурный фазовый переход, который может приводить к потере инверсии между ионами Mn^{2+} и появлению слабого магнитного момента вдоль оси y . Можно также предположить, что в точке T_N происходят одновременно структурный и магнитный фазовые переходы с понижением симметрии и потерей инверсии между ионами Mn^{2+} , но экспериментального доказательства существования структурного фазового перехода на данный момент нет.

Поскольку симметричный вариант возникновения слабого ферромагнитного момента не реализуется, очевидно, природа его иная.

В таких сложных металлорганических соединениях всегда имеются дефекты, в том числе и такие, как поверхность образца. В связи с этим, согласно [12], на поверхности образуются поверхностные переходные ферромагнитные слои в антиферромагнитных кристаллах, характер магнитного состояния которых отличен от объемного состояния. Его возникновение можно связать с понижением симметрии окружения иона Mn^{2+} на поверхности и появлением дополнительных членов в выражении для энергии Дзялошинского. При этом антисимметричный обмен может проявиться в эксперименте, вызвав появление поверхностного слабого ферромагнетизма в антиферромагнетике. Переходной слой от поверхностного состояния намагничивания к объемному состоянию должен иметь характер доменной границы толщиной несколько десятков микрон. Однако известно, что в низкоразмерных магнетиках ширина доменной стенки намного меньше, чем в трехмерных, и составляет несколько атомных расстояний.

На наш взгляд, наиболее вероятная причина возникновения дополнительного момента — образование в области магнитного фазового перехода димерной структуры ионов марганца. Из кристаллической структуры (см. рис. 1) видно, что существуют два типа обменных связей магнитных ионов, причем одна из них в два раза сильнее, чем две остальные. Поэтому в области ближнего порядка существует вероятность образования димеров, связанных сильной антиферро-

магнитной обменной связью. Такая пара имеет синглетное основное состояние. При включении малого магнитного поля индуцируется антиферромагнитный порядок (магнитный фазовый переход) и это проявится в магнитной восприимчивости и намагниченности.

К сожалению, мы высказываем лишь качественные соображения и не можем пока обосновать конкретный механизм появления ферромагнитного момента. Этот вопрос требует дальнейшего изучения. Поэтому дополним эксперимент измерением полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ и восприимчивости $\chi(H)$ при температуре 1,8 К в постоянных и импульсных магнитных полях до 150 кЭ вдоль «легкой» и «средней» оси намагничивания. Для этой цели была применена индукционная методика измерения $\chi(H)$ в импульсных магнитных полях, основанная на использовании в качестве датчика катушки, в которой переменное магнитное поле наводит ЭДС.

При ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} параллельно вектору антиферромагнетизма, который лежит вдоль оси y , наблюдается зависимость $M(H)$, приведенная на рис. 7. Здесь же показана полевая зависимость намагниченности для оси z . В малых полях до 200 Э (см. вставку на рис. 7) наблюдается резкий рост намагниченности, затем умеренный рост и в поле ~ 5 кЭ происходит скачкообразное увеличение намагниченности до значений на порядок выше первоначальных. До максимальных полей 20 кЭ, которые использованы в эксперименте, сохраняется линейный рост намагниченности.

Экстраполяция этой зависимости в нулевое магнитное поле дает величину слабого магнитного момента (см. вставку на рис. 7), что совпадает с результатами по температурной зависимости магнитной восприимчивости. Конечно, при переходе в магнитоупорядоченное состояние из-за симметричного вырождения основного состояния системы по отношению к различным направлениям вектора антиферромагнетизма магнитное состояние веществ редко бывает однородным. Возникает доменная или кластерная структуры в области T_N . Магнитное поле величиной до 200 Э упорядочивает эти неоднородности. Тогда здесь могут проявляться одновременно два эффекта, которые приводят в малых магнитных полях к резкому росту намагниченности.

Следует признать, что и проведенный эксперимент по измерению полевой зависимости намагниченности в малых полях не помог нам выяснить природу появления слабого ферромагнетизма. По нашему мнению, в этой области магнитных полей необходимо попытаться обнаружить гистерезис при резком изменении намагниченности. Обнаружение гистерезиса в этой области полей могло бы прояснить природу возникновения ферромагнетизма в этом соединении.

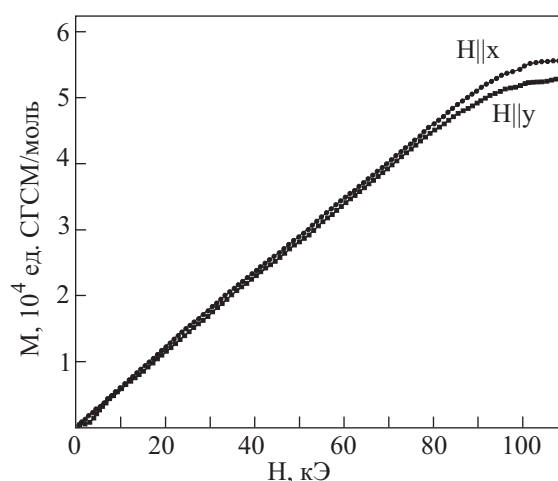


Рис. 8. Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ в сильных магнитных полях при $T = 1,8$ К.

В поле 5 кЭ мы наблюдаем спин-переориентационный магнитный переход с образованием фазы типа спин-флоп. Однако изменение $M(H)$ в окрестности спин-флоп перехода происходит достаточно плавно (см. рис. 7), что свидетельствует, скорее всего, о фазовом переходе второго рода. Обнаружение спин-флоп перехода, происходящего путем фазового перехода первого рода, в нашем эксперименте затруднительно, поскольку требуемой точности установки ориентации внешнего поля вдоль АФМ оси достичь не удается.

Результаты измерений намагниченности в сильных полях при ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} вдоль осей x и y («средняя» и «легкая» оси намагничивания) представлены на рис. 8. Видно, что на зависимостях $M(H)$ в сильных полях $H_n = 97-100$ кЭ наблюдаются особенности, сопровождающиеся плавным изменением намагниченности и выходом ее на насыщение. Такое поведение намагниченности мы связываем с магнитными спин-переориентационными фазовыми переходами второго рода — спин-флип переходы. Эти результаты не противоречат данным по АФМР [4].

Выводы

В диапазоне частот 42–105 ГГц изучены угловые и частотные зависимости ширины линии ЭПР соединения $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при высоких по сравнению с T_N температурах. Поведение спектра ЭПР при высоких температурах описывается диффузионной моделью для квазидвумерных магнитных структур. Эксперимент позволил определить основные параметры этой модели для описания резонансных свойств кристалла — коэффициент спиновой диффузии D , временной интервал существования диффузионного режима релаксации $\tau_1-\tau_2$, а также оценить недиффузионный вклад в ширину линии ЭПР.

Изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ монокристалла $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль главных магнитных осей. Обнаружен слабый ферромагнитный момент вдоль «легкой» оси антиферромагнетизма.

Исследованы полевые зависимости намагниченности $M(H)$ и магнитной восприимчивости $\chi(H)$. Обнаружены спин-переориентационные магнитные фазовые переходы в полях $H_1 = 5$ кЭ, $H_2 \approx (97 \pm 2)$ кЭ и $H_3 = (100 \pm 2)$ кЭ, происходящие путем фазового перехода второго рода для осей «легкого» и «среднего» намагничивания.

В заключение авторы выражают благодарность В.В. Курносову, А.А. Логинову и В.И. Фомину за плодотворное обсуждение экспериментальных результатов и полезные советы.

1. M.J. Hennesy, C.D. McElwee, and P.M. Richards, *Phys. Rev.* **7**, 930 (1973); P.M. Richards and M.B. Salomon, *Phys. Rev.* **9**, 32 (1974).
2. A. Lagendijk and D. Shoemaker, *Phys. Rev.* **B16**, 47 (1977).
3. A. Lagendijk and E. Siegel, *Solid State Commun.* **20**, 709 (1976).
4. К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, Е.Н. Хацько, М. Ланг, В.А. Пашченко, *ФНТ* **32**, 306 (2006).
5. M.U. Schmidt, E. Alig, L. Fink, M. Bolte, R. Panish, V. Pashchenko, B. Wolf, and M. Lang, *Acta Cryst.* **C61**, 1 (2005).
6. R.E. Dietz, F.R. Merritt, and P.M. Richards, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1186 (1971).
7. T.T.P. Cheung and Z.G. Soos, *J. Chem. Phys.* **69**, 3845 (1978).
8. R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 888 (1964).
9. J.P. Boucher, A. Ahmed-Bakheit, M. Nechtschein, M. Villa, F. Borsa, and G. Bonera, *Phys. Rev.* **B13**, 4098 (1976).
10. D.B. Losee, J.W. Hall, and W.F. Hatfield, *Solid State Commun.* **16**, 389 (1975).
11. В.А. Копчик, *Шубниковские группы*, Изд-во Московского университета, Москва (1966).
12. Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, А.А. Асочинский, В.Е. Зубов, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 466 (1973).

Spin dynamics and magnetic phase transitions in quasi-two-dimensional antiferromagnet $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

K.G. Dergachev, M.I. Kobets, E.N. Khatsko, V.M. Khrustalev, and V.A. Pashchenko

The angular and frequency dependences of absorptionline width in the EPR spectrum of the antiferromagnet $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ are studied at high temperature (250 K). The EPR spectrum behavior at high temperatures is described by the diffusion model for quasi-two-dimensional magnetic structures. The diffusion constant D , the starting time τ_1 and the end time of the diffuse process τ_2 are estimated. A nondiffusive contribution to the line width of the EPR spectrum was determined. The temperature and field dependences of magnetic susceptibility and magnetization are studied in a temperature range 1.8–25 K at impulse magnetic fields up to 150 kOe along the principal magnetic axes. A weak ferromagnetic moment is detected along the easy axis direction of $\text{Mn}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COO}^-)]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. The spin-reorientations magnetic phase transitions are observed at $H_1 = 5$ kOe (spin-flop transition) and at $H_2 \approx (97 \pm 2)$ kOe and $H_3 \approx (100 \pm 2)$ kOe (spin-flip transition) along the easy and mean magnetic axes.

PACS: **76.50.+g** Ferromagnetic, antiferromagnetic, and ferrimagnetic resonances; spin-wave resonance;
75.50.Ee Antiferromagnetics;
76.30.-v Electron paramagnetic resonance and relaxation.

Keywords: antiferromagnetics, low-dimensional magnets, electron paramagnetic resonance, spin-flop transition, spin-wave resonance.