

# Магнитные и резонансные свойства соединения $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{CoCl}_4$ — антиферромагнетика с взаимодействием Дзялошинского

А.С. Черный, К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, Е.Н. Хацько

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

Статья поступила в редакцию 7 февраля 2006 г., после переработки 13 марта 2006 г.

В температурном интервале 0,5–50 К исследованы статические магнитные и динамические свойства соединения  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$ . Показано, что данное соединение при температуре  $T_N = 2,05$  К переходит в магнитоупорядоченное антиферромагнитное состояние. Отличительной особенностью этого соединения является температурный гистерезис при переходе в упорядоченное состояние, что соответствует магнитному фазовому переходу первого рода, и наличие спонтанного магнитного момента вдоль оси  $x$ . Определены парамагнитные температуры Кюри. При температуре ниже  $T_N$  изучены частотно-полевые зависимости спектра АФМР в плоскости  $xy$ . Определены главные магнитные параметры двухосного АФМ — величина низкочастотной щели и величина эффективного поля магнитной анизотропии.

В температурному інтервалі 0,5–50 К досліджено статичні магнітні і динамічні властивості сполуки  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$ . Показано, що дана сполука при температурі  $T_N = 2,05$  К переходить в магнітовпорядкований антиферомагнітний стан. Характерною рисою цієї сполуки є температурний гистерезис при переході в упорядкований стан, що відповідає магнітному фазовому переходу першого роду, та наявність спонтанного магнітного моменту вздовж вісі  $x$ . Визначено парамагнітні температури Кюри. При температурі нижче  $T_N$  вивчено частотно-польові залежності спектра АФМР в площині  $xy$ . Визначено головні магнітні параметри двохосового АФМ — величина низькочастотної щілини і величина ефективного поля магнітної анізотропії.

Pacs: 76.50.+g, 75.50.Ee.

**Ключевые слова:** взаимодействие Дзялошинского, магнитный фазовый переход, спонтанный магнитный момент, парамагнитные температуры Кюри.

В конце 70-х годов появилось большое число новых соединений, проявляющих свойства, близкие к свойствам одномерных и двумерных магнитных моделей. Среди них выделяется семейство многоподрешеточных металлогорганических первовскитоподобных соединений с общей химической формулой  $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{MCl}_4$  ( $n = 1, 2, 3\dots$ ;  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ) [1], в которых отношение межслоевого обмена к внутрислоевому обмену ( $J'/J$ ) достигает величины  $10^{-8}$ . Структура этих соединений образована слоями ионов группы железа, разделенных длинными органическими молекулами. Наиболее изученными магнитными кристаллами в

настоящее время являются соединения с  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  [2,3]. Замена одних ионов группы железа другими приводит к изменению не только магнитных и резонансных свойств, но и типа магнитного упорядочения. Например, соединения с  $\text{Mn}^{2+}$  обладают трехмерным антиферромагнитным упорядочением, а в соединениях с  $\text{Cu}^{2+}$  внутрислоевое взаимодействие является ферромагнитным.

Нами синтезировано соединение и выращен монокристалл  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$ . Данных о таком веществе в литературе не обнаружено. Наш интерес к нему вызван тем, что  $\text{Co}^{2+}$  довольно сильно отличается от  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в магнитном отношении.  $\text{Co}^{2+}$

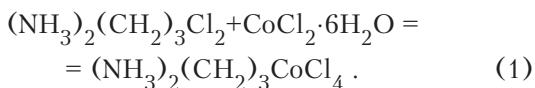
обладает орбитальным моментом и большим спин-орбитальным взаимодействием. При внедрении его в кристаллическую матрицу возникает спин-решеточное взаимодействие и сильная магнитная анизотропия. Многие низкоразмерные магнетики с  $\text{Co}^{2+}$  проявляют изинговский характер взаимодействия с большим значением анизотропии, и в них наблюдаются спин-переориентационные магнитные переходы. По типу магнитной анизотропии многие кобальтосодержащие соединения с частично «размороженным» орбитальным моментом в упорядоченном состоянии проявляют «легкоплоскостные» свойства, что должно проявляться под действием внешнего магнитного поля в резонансных свойствах. Между тем, судя по литературным данным [4], многие представители этой системы обладают взаимодействием Дзялошинского–Мориа.

Повышенный интерес к соединениям этого класса вызван не только уникальностью их как двумерных магнетиков, но и наличием у большинства кристаллов структурных фазовых переходов при температуре 280 К и выше. Силы, обусловливающие переходы, совершенно отличны от сил в трехмерных перовскитах. Структурные фазовые переходы в этих соединениях прежде всего связаны с изменением движения или конфигурации органических цепочек, что делает их сходными с органическими мембранными структурами [5–7].

Сочетание низкой размерности магнитной структуры и скашивания магнитных подрешеток делает кристаллы этого семейства особенно интересными для выявления связанных с этим особенностей энергетического спектра магнонов и фазовых переходов.

Целью настоящего сообщения является изучение особенностей статических магнитных и резонансных свойств  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  и определение магнитных параметров системы.

Исследуемое вещество получено посредством реакции хлорида металла с хлоридом пропилендиамония по схеме



Монокристаллы выращены из раствора. В качестве растворителя использовалась вода. Насыщенный раствор полученного вещества (1) помещали в термостат со стабилизацией температуры  $\pm 0,2^\circ$ . Раствор медленно выпаривался при  $T = 40^\circ\text{C}$ . Известно, что в ряде соединений  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{MCl}_4$  кристаллы с четным  $n$  обладают моноклинной структурой, а с нечетным  $n$  – ромбической [8]. Таким образом, предполагается, что данное соединение кристаллизуется в орторомбическую систему с пространственной группой  $D_{2h}^{16}(Pnma)$  с  $z = 4$ .

Структура состоит из складчатых слоев кобальта, разделенных длинными органическими молекулами. Расстояние между соседними слоями вдоль оси  $b \sim 8,4 \text{ \AA}$ . Складчатость обусловлена наклонами комплексов  $\text{CoCl}_6$  приблизительно на  $4^\circ$  в направлении оси  $a$ .

Для измерения намагниченности нами использовался вибрационный магнитометр, а для исследования магнитной восприимчивости применялась индукционная методика. Все измерения проведены в интервале температур 0,5–50 К и полей 0–20 кЭ. Температура ниже 1,8 К достигалась откачкой  $^3\text{He}$ , а поля до 20 кЭ создавались сверхпроводящим соленоидом. Измерения в малых полях от 0 до 1000 Э проводили в медном соленоиде. Для резонансных исследований применяли широкодиапазонный ЭПР спектрометр прямого усиления.

## Магнитные свойства

Изучение магнитных характеристик является основным предварительным экспериментом при исследовании новых магнитных материалов. Ниже приведены наиболее важные экспериментальные результаты по магнитной восприимчивости и намагниченности соединения  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$ . Предварительные измерения магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в этом соединении позволили определить главные магнитные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , которые, по-видимому, совпадают с кристаллографическими осями  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (рентгеновские исследования этого кристалла отсутствуют). В соседних магнитных слоях спины выстроены антипараллельно друг к другу и ориентированы вдоль оси  $y$ , которая является «легкой» осью анизотропии. Ось легкого намагничивания перпендикулярна или почти перпендикулярна плоскости слоев. В высокотемпературном участке 5–100 К магнитная восприимчивость описывается законом Кюри–Вейсса:  $\chi(T) = C/T - \theta$  ( $\theta$  – температура Кюри). Отсутствие заметной анизотропии магнитной восприимчивости при высоких температурах характерно для гейзенберговских магнетиков. При понижении температуры  $\chi(T)$  монотонно увеличивается, достигает максимума при  $T \approx 2$  К, а затем уменьшается. На зависимости  $\chi(T)$  вдоль оси  $x$  имеется большой пик с максимумом около 2 К. Этот пик существует в узком интервале температур и легко подавляется небольшим магнитным полем. Поэтому магнитная восприимчивость измерялась выше 4,2 К вибрационным магнитометром в поле около 1 кЭ, а ниже 4,2 К – индуктивным мостом в переменном поле менее 1 Э.

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости на частоте 1 кГц в интервале температур 1,5–5 К. Измерительное пе-

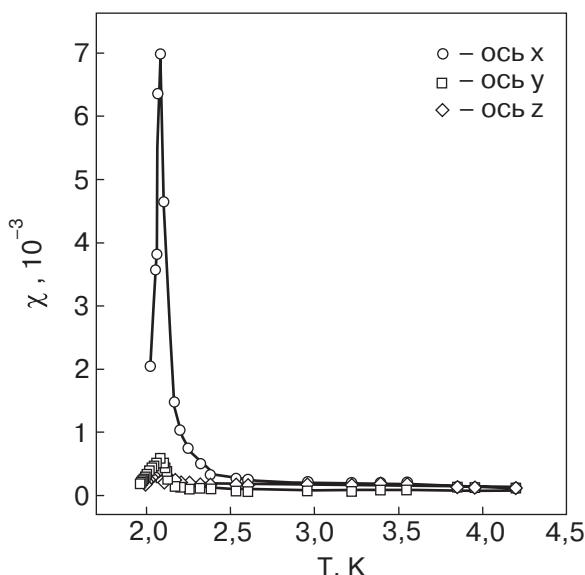


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  вдоль магнитных осей  $x, y, z$ .

ременное поле равнялось 0,18 Э. Как видно на рис. 1, при температуре 2,05 К вдоль всех трех магнитных осей наблюдается максимум восприимчивости, причем вдоль оси  $x$  обнаружено резкое возрастание магнитной восприимчивости почти на два порядка по сравнению с магнитной восприимчивостью при гелиевой температуре. Следует отметить заметное влияние величины магнитного поля на поведение  $\chi$  вблизи этой аномалии. Ниже 2 К происходит резкое уменьшение восприимчивости. Такое поведение  $\chi(T)$  мы связываем с антиферромагнитным упорядочением и возникновением в упорядоченной фазе кристалла спонтанного ферромагнитного момента, лежащего в плоскости  $xz$ .

Для проверки правильности интерпретации экспериментальных результатов по  $\chi(T)$  в окрестности 2 К мы провели дополнительные измерения мнимой и действительной частей магнитной восприимчивости  $\chi'$  и  $\chi''$  кристалла  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  вдоль оси  $x$  в зависимости от температуры на частотах 30, 300 и 3000 Гц. Результаты измерений на частоте 3000 Гц показаны на рис. 2. В эксперименте достаточно надежно фиксируется рост  $\chi'$  и наличие значительного поглощения в окрестности 2 К. Обращает на себя внимание возникновение магнитных потерь ниже температуры 2,1 К. Это говорит о релаксационной природе магнитных потерь в этом кристалле, связанных, очевидно, с возникновением доменов и движением доменных стенок. Хорошо виден температурный гистерезис. Характер кривых и соотношение  $\chi'$  и  $\chi''$  зависят от частоты. При понижении частоты  $\chi'$  стремится к статической восприимчивости, а

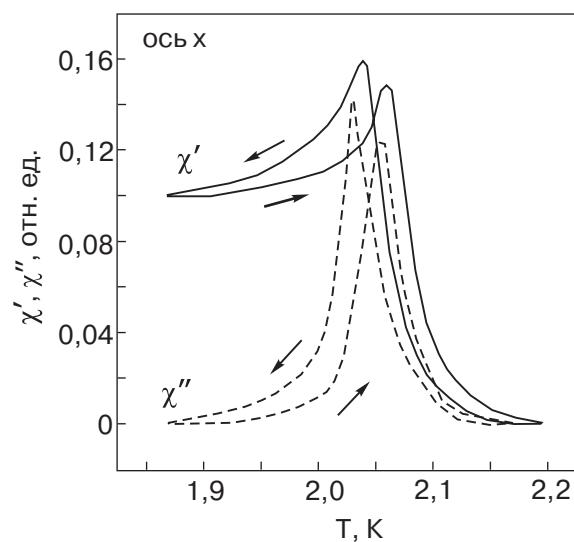


Рис. 2. Температурные зависимости  $\chi'$  и  $\chi''$  на частоте 3000 Гц,  $H \parallel x$ .

$\chi''$  стремится к нулю. Такая температурная зависимость  $\chi$  характерна при наличии магнитных доменов.

Зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в интервале температур 4,2–50 К вдоль трех магнитных направлений показана на рис. 3. Эти зависимости слабо отличаются друг от друга и имеют парамагнитный характер (зависимости  $\chi^{-1}(T)$  близки к прямым). Из этих данных определены парамагнитные температуры Кюри  $\theta$ :  $\theta_z = -4,2$  К;  $\theta_x = -1,8$  К;  $\theta_y = -5,5$  К, которые указывают на антиферромагнитное взаимодействие между ионами  $\text{Co}^{2+}$  в этом соединении.

Полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ ,  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  дополнены измерениями полевых и температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  и  $M(H)$ . На рис. 4 показана зависимость  $M(T)$  вдоль оси  $x$  во внешнем поле около 1 и 10 Э, создаваемом медным соленоидом. Резкий подъем намагниченности в окрест-

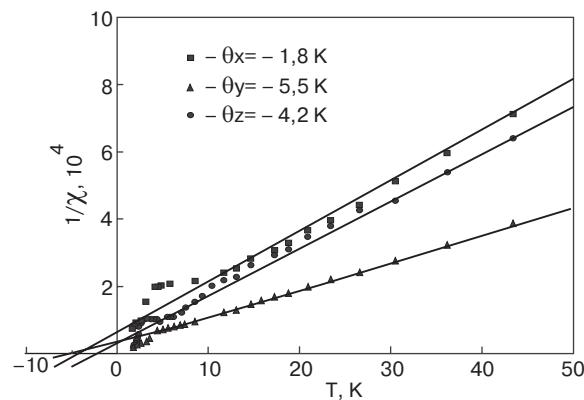


Рис. 3. Температурные зависимости обратных магнитных восприимчивостей  $1/\chi$  вдоль магнитных осей  $x, y, z$ .

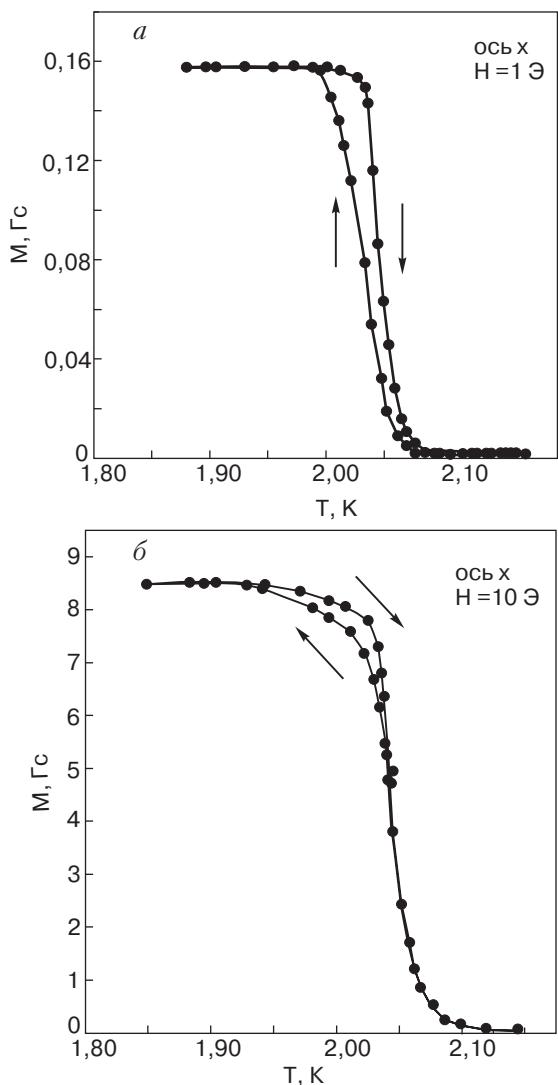


Рис. 4. Зависимости  $M(T)$  во внешних магнитных полях 1 Э (а) и 10 Э (б),  $H \parallel x$ .

ности  $T_N$  свидетельствует о возникновении спонтанного магнитного момента. Другой отличительной особенностью зависимости  $M(T)$  является наличие температурного гистерезиса в этом веществе при переходе в упорядоченное состояние при  $T = 2,05$  К. Величина гистерезиса составляет около 0,02 К.

Таким образом, температурные зависимости  $M(T)$  и  $\chi'(T), \chi''(T)$ , измеренные вдоль оси  $x$  в двух независимых экспериментах, демонстрируют наличие температурного гистерезиса при переходе в упорядоченное состояние и свидетельствуют о том, что магнитное упорядочение в данном веществе происходит как фазовый переход первого рода. Обычно переход в магнитоупорядоченное состояние происходит как магнитный фазовый переход второго рода. По нашему мнению, магнитное упорядочение сопровождается фазовым переходом первого рода из-за сильного магнитоупругого взаимодействия.

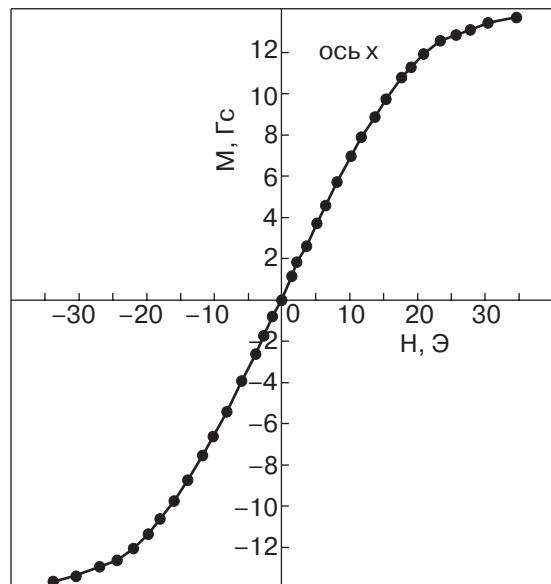


Рис. 5. Магнитополевая зависимость  $M(H)$  вдоль оси  $x$  в магнитных полях до 40 Э.

Несмотря на то, что предыдущие измерения температурных зависимостей  $M(T)$  и  $\chi'(T), \chi''(T)$  свидетельствуют о наличии спонтанного магнитного момента и температурного гистерезиса вдоль оси  $x$  при  $T < T_N$ , а следовательно, и магнитных доменов с вектором намагниченности вдоль этого направления, на зависимости  $M(H)$  в магнитном поле до 40 Э петля гистерезиса не обнаружена (рис. 5). В этих экспериментах разрешение по полю было порядка  $\pm 0,5$  Э. Следовательно, ширина петли гистерезиса, если он существует, заметно меньше 1 Э.

Чтобы проследить трансформацию зависимости  $M(H)$  вдоль оси  $x$  при переходе через температуру упорядочения, были проведены измерения намагниченности в полях до 11 кЭ при нескольких температурах от 4,2 К до 1,8 К. Результаты показаны на рис. 6. Интересно отметить, что наклон зависимости  $M(H)$  в полях более 50 Э практически не зависит от температуры и поля в данных пределах полей и температур. Вдоль других направлений, кроме оси  $x$ , спонтанный магнитный момент в упорядоченном состоянии отсутствует.

Общая картина зависимости намагниченности в полях до 20 кЭ вдоль трех магнитных осей при температурах 4,2 и 0,5 К показана на рис. 7. При гелиевой температуре зависимости  $M(H)$  вдоль трех осей в пределах приложенных полей представлены прямыми линиями (парамагнитное состояние). Их наклоны (восприимчивость) не очень сильно отличаются друг от друга. При 0,5 К картина коренным образом меняется. Если вдоль оси  $z$  зависимость  $M(H)$  остается линейной, то вдоль осей  $y$  и  $x$  эти зависимости резко отличаются как от зависимости

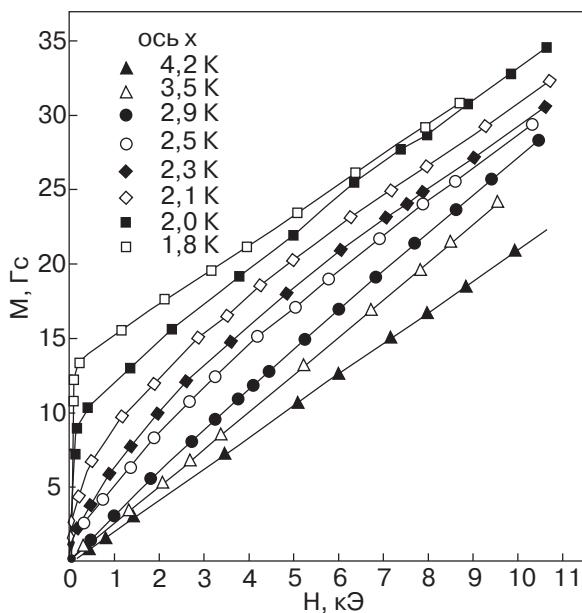


Рис. 6. Изотермические зависимости  $M(H)$  в магнитных полях до 11 кЭ  $H \parallel x$ .

вдоль оси  $z$ , так и между собой. Вдоль оси  $y$  в небольших полях наклон  $M(H)$  почти на порядок меньше, чем при гелиевой температуре. Затем в поле 11 кЭ наклон довольно резко увеличивается, достигая значений на два порядка больших, чем первоначальные. Когда намагниченность становится равной 50 Гс, наклон уменьшается до значения порядка наклона в парамагнитном состоянии и сохраняется до максимальных полей, достигающих в экспериментах  $\approx 20$  кЭ. Вдоль оси  $x$  при 0,5 К зави-

симость  $M(H)$  имеет приблизительно такой же вид, какой она приобретает при температуре упорядочения. Это резкий рост до 14 Гс в очень малых полях, а затем умеренный рост до максимального поля с наклоном, близким к наклону в парамагнитном состоянии. Из вида этих зависимостей можно заключить, что векторы намагниченности лежат в плоскости  $xy$ , причем вдоль оси  $y$  наблюдается антиферромагнитный характер с образованием спин-флоп фазы в поле 11 кЭ, а вдоль оси  $x$  при  $T_N$  появляется спонтанный магнитный момент с образованием магнитных доменов с намагниченностью вдоль и против оси  $x$ .

Изменение зависимости  $M(H)$  в окрестности спин-флопа происходит достаточно плавно, чтобы можно было утверждать, что мы имеем дело с фазовым переходом первого рода. Причиной размытия перехода могут быть плохое качество образцов, парамагнитные примеси, неточность установки образца и др. Однако отметим, что среди качественных образцов соединений марганца и меди этой серии имеется только одно соединение  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{MnCl}_4$ , в котором наблюдается резкий спин-флоп переход. Поэтому выяснение физических причин такой особенности является задачей для дальнейшей работы.

Возникновение спонтанного магнитного момента в антиферромагнетиках, как правило, является следствием неколлинеарности магнитных подрешеток. Механизмы, которые приводят к скашиванию спинов, включают одноионную анизотропию, антисимметричный сверхобмен и анизотропию  $g$ -фактора. В случае с  $\text{Co}^{2+}$ , по-видимому, все механизмы могут привести к появлению слабого ферромагнетизма. Как показано в работе Турова [9], наличие антиферромагнитного упорядочения ( $I \neq 0$ ) в силу свойств симметрии кристалла должно приводить к появлению спонтанного магнитного момента ( $\mathbf{m} \neq 0$ ) только в том случае, когда в уравнении для магнитной энергии имеются члены вида  $\mathbf{m}_\alpha I_\beta (\alpha, \beta = x, y, z)$  или члены более высокого порядка по  $I$ , но линейные по  $\mathbf{m}$ . Пространственная группа исследуемого кристалла  $Pnma$ . Она, согласно теории, допускает наличие слабого ферромагнетизма.

Используя экспериментальные зависимости  $M(H)$ , можно получить количественные величины поля обменного взаимодействия  $H_e$  и угла скашивания подрешеток. Из наклона кривой  $M(H)$  после спин-флопа перехода была определена намагниченность насыщения в данном соединении:  $2M_0 = 150$  Гс и величина поля обменного взаимодействия:  $H_e = 46$  кЭ. Зная величины насыщения намагниченности подрешетки  $M_0 = 75$  Гс и спонтанного момента  $M_s = 14$  Гс, можно оценить чисто геометрически

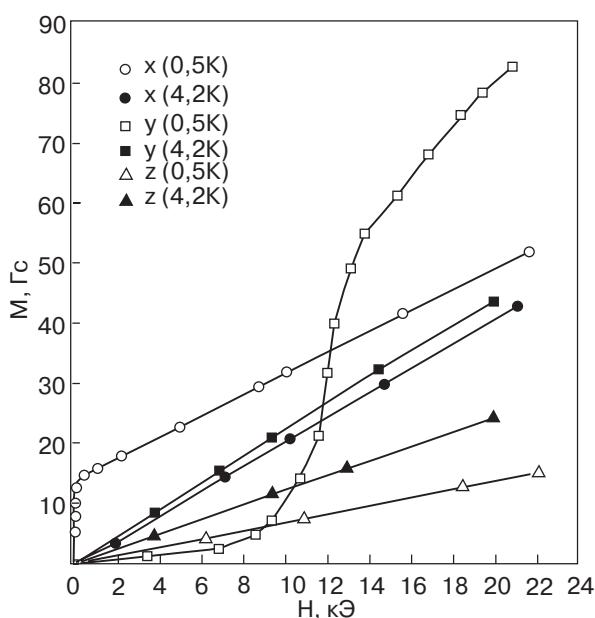


Рис. 7. Зависимости  $M(H)$  в полях до 20 кЭ вдоль трех магнитных осей при фиксированных температурах 0,5 и 4,2 К.

угол сканирования магнитных подрешеток:  $\gamma = \arcsin(M_s/2M_0) \approx 5,3^\circ$ . Все количественные значения физических величин получены с погрешностью около 5%.

Измерения зависимости  $M(H)$  в окрестности полюса спин-флоп перехода, равного 11 кЭ при  $T = 0,5$  К, позволяют оценить величину поля анизотропии  $H_a$  по формуле [4]:

$$H_a = (H_{sf})^2 (1 - \chi_{\parallel} / \chi_{\perp}) / 2H_e, \quad (2)$$

где величина  $(1 - \chi_{\parallel} / \chi_{\perp})$  порядка единицы, тогда  $H_a = 1,3$  кЭ.

Затем находим параметр анизотропии  $\alpha$  как отношение поля анизотропии  $H_a$  к обменному полю  $H_e$ :  $\alpha = H_a/H_e \sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ , который оказался не очень малой величиной.

Результаты измерений  $\chi(T)$ ,  $M(H)$  показывают, что соединение  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  имеет скошенную антиферромагнитную структуру. Результирующий момент вдоль оси  $x$  установлен однозначно. Спиновая структура характеризуется скошенным антипараллельным расположением спинов от легкой оси  $y$  к оси  $x$ , что согласуется с кристаллической структурой, в которой октаэдры  $\text{Co}^{2+}$  наклонены в плоскости  $xy$ .

### Резонансные исследования

Как известно, резонансные методы исследования магнитоконцентрированных кристаллов позволяют получить обширную информацию об энергетическом спектре, взаимодействиях и структуре магнитной подсистемы, изучить частотно-полевые диаграммы спектров АФМР, поскольку по характеру частотно-полевых зависимостей АФМР можно судить о типе магнитной структуры вещества, получать прямую информацию о величинах изотропных и анизотропных взаимодействий магнитных ионов.

Нами изучены резонансные свойства монокристалла  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  в диапазоне частот 40–120 ГГц при температуре 1,7 К. При использовании широкодиапазонного спектрометра образцы помещали в резонатор соответствующего диапазона, причем имелась возможность вращать образец внутри резонатора в вертикальной плоскости. Регистрацию сигнала поглощения проводили по схеме радиоспектрометра отражательного типа. Для контроля температуры использована вставка, которая помещалась в сверхпроводящий соленоид с максимальным магнитным полем 75 кЭ, позволяющая получать температуру в интервале 1,7–100 К.

Как показано выше, в данном кристалле температура магнитного упорядочения  $T_N$  равна 2,05 К. Резонансные измерения выполнены при 1,7 К. Вслед-

ствие малой разницы между  $T_N$  и рабочей температурой возникают некоторые трудности при исследовании АФМР, так как линии поглощения уширяются.

Спектры поглощения антиферромагнитного резонанса измеряли следующим образом.

Вначале на частоте 78,2 ГГц при температуре 4,2 К были изучены спектры ЭПР вдоль главных магнитных осей. Получены следующие величины эффективных  $g$ -факторов:  $g_z = 1,93$ ,  $g_y = 3,34$ ,  $g_x = 3,15$ . Конечно, эти величины  $g$ -факторов при гелиевой температуре, по-видимому, изменены обменным взаимодействием, поскольку измерение проводилось вблизи точки Нееля.

После понижения температуры до минимальной температуры эксперимента 1,7 К проведены исследования частотно-полевых зависимостей спектра АФМР монокристалла  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  в плоскости  $xy$  при перпендикулярной поляризации СВЧ поля ( $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ ). Результаты представлены на рис. 8.

Гамильтониан ромбического антиферромагнетика (АФМ), помещенного во внешнее магнитное поле, имеет вид [9]:

$$H = -\delta l^2/2 + \beta_1 l_x^2/2 + \beta_2 l_y^2/2 + d_1 m_x l_y + \\ + \tau_1 H_x l_y - \tau_2 H_y l_x - \mathbf{m}\mathbf{H}, \quad (3)$$

где  $\delta$  — обменная константа;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  — константы анизотропии;  $\mathbf{l}$  — вектор антиферромагнетизма;  $\mathbf{m}$  — вектор ферромагнетизма;  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  — величины, характеризующие анизотропию  $g$ -фактора. Магнитные состояния этого гамильтониана обстоятельно проанализированы в работе [10].

При ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси  $y$  («легкая ось») наблюдается АФМР, который

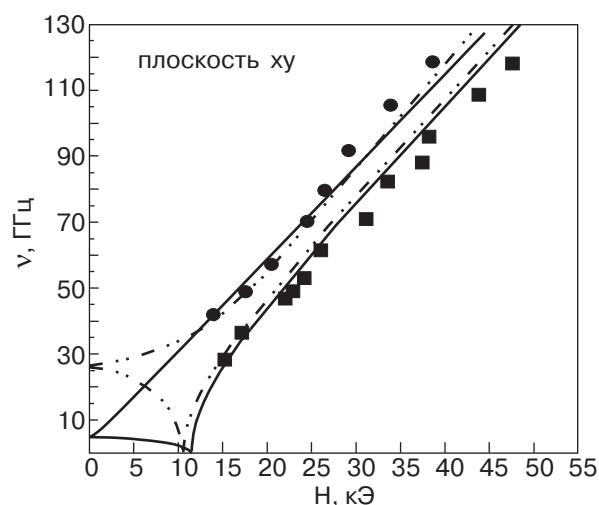


Рис. 8. Частотно-полевые зависимости АФМР в  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  при  $H \parallel y$  и  $H \parallel x$ ,  $T = 1,7$  К. Штрих-пунктиром показана предполагаемая частотно-полевая зависимость при  $T = 0,5$  К.

мы связываем с возбуждением спин-флоп моды в полях, превышающих поле опрокидывания магнитных подрешеток. Величина поля перехода  $H_t = (12,4 \pm 0,1)$  кЭ. Надо заметить, что экспериментальная зависимость несколько отличается от теоретической кривой работы [10], описываемой выражением

$$v = (H^2 - H_{sf}^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Количественное совпадение с экспериментом явно неудовлетворительно.

Расхождение может объясняться влиянием размагничивающих факторов на резонанс опрокинутой фазы при  $H > H_t$ , учет которых приведет к перенормировке параметров спектра. Несовпадение классической зависимости спин-флоп моды от величины магнитного поля, по-видимому, можно связать также с величиной анизотропии между «легким» и «промежуточным» направлением вектора антиферромагнетизма в системе, а не со спецификой ее низкоразмерности. Отметим, что в исследуемом диапазоне частот вдоль оси легкого намагничивания мы не обнаружили высокочастотную щель в  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{CoCl}_4$ .

Нами исследована частотно-полевая зависимость АФМР, описываемая выражением [10], когда внешнее магнитное поле ориентировано вдоль оси среднего намагничивания  $x$ :

$$v = (2H_e H_{a+} H^2 + HH_d)^{1/2}, \quad (5)$$

где учтено взаимодействие Дзялошинского и величина  $H_d = 3$  кЭ. В выражении для резонансной частоты мы не учитываем анизотропию  $g$ -фактора ионов  $\text{Co}^{2+}$ , которая проявляется при различных ориентациях магнитного поля, так как  $g_x$ - и  $g_y$ -факторы практически равны. Экстраполяция частотно-полевой зависимости при  $T = 1,7$  К дает величину щели, равную  $(5,1 \pm 0,3)$  ГГц в нулевом магнитном поле. Для низкоразмерных систем температурное поведение щелей в широком диапазоне температур определяется взаимодействием магнитов и совпадает с температурными зависимостями подрешеточных намагниченостей в нулевом магнитном поле и соответствует спин-волновой теории Огучи–Хонма [11].

К сожалению, величина поля обменного взаимодействия, определенная из статических магнитных измерений с точностью до 5%, а также значительная ширина линий АФМР, не позволяют восстановить вид ветвей спектра с достаточной точностью.

Совокупность резонансных и магнитных измерений позволяет восстановить магнитную структуру исследуемого соединения и определить магнитные параметры, описывающие статические и высокочас-

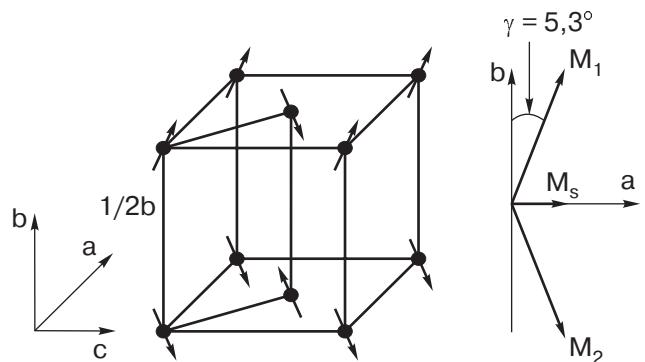


Рис. 9. Ориентация моментов подрешеток в магнитной ячейке  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{CoCl}_4$  и их взаимное расположение в соседних слоях.

тотные свойства  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{CoCl}_4$ . Часть предполагаемой магнитной ячейки  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{CoCl}_4$  и конфигурация магнитных моментов в слоях показаны на рис. 9.

Минимальная энергия возбуждения магнонов и эффективные магнитные параметры при температуре 1,7 К имеют следующие значения:  $v_1 = 5,1$  ГГц,  $H_{sf} = 12,4$  кЭ;  $2H_e = 92$  кЭ;  $H_{a1} = 0,035$  кЭ;  $H_d = 3$  кЭ. Здесь эффективные магнитные поля  $H_{a1}$ ,  $H_d$ ,  $2H_e$  соответствуют константам  $\beta_1$ ,  $d_1$ ,  $\delta$  гамильтониана (3). Величины  $g$ -факторов, полученные в ЭПР экспериментах и использованные при описании магнитоупорядоченного состояния, следующие:

$$g_z = 1,93; g_y = 3,34, g_x = 3,15.$$

Однако большое различие щелей, а значит, и величин эффективных полей магнитной анизотропии позволяют считать, что в соединении  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{CoCl}_4$ , по-видимому, преобладает «легкоплоскостная» анизотропия со слабой анизотропией внутри плоскости. Это не является большой редкостью для кобальтосодержащих соединений, для которых одноионная анизотропия может превышать величину обменного взаимодействия, при этом колебания антиферромагнитной структуры будут соответствовать «легкой плоскости». Эти рассуждения не противоречат магнитным статическим исследованиям, которые показывают, что магнитные моменты лежат в плоскости  $xy$ .

Таким образом, получены следующие основные результаты эксперимента, которые, по нашему мнению, являются определяющими.

Изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости и намагниченности монокристалла  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{CoCl}_4$  вдоль главных магнитных осей. Определена температура магнитного упорядочения  $T_N = 2,05$  K и спонтанный магнитный момент вдоль оси  $x$ . Показано, что фазовый переход в анти-

ферромагнитное состояние происходит как переход первого рода. Определены парамагнитные точки Кюри  $\theta$ .

Исследованы изотермические зависимости  $M(H)$  в полях до 20 кЭ. При  $T = 0,5$  К обнаружено резкое увеличение намагниченности в поле 11 кЭ вдоль оси  $y$ , связанное со спин-флопп переходом. Определена величина обменного взаимодействия в данном кристалле  $H_e = 46$  кЭ. По экспериментальным данным построена магнитная структура кристалла.

При изучении частотно-полевых зависимостей спектра АФМР в  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  ( $T = 1,7$  К) обнаружена низкочастотная щель в спектре спиновых волн и определена величина эффективного поля магнитной анизотропии, приводящая к щели низкочастотной моды.

1. H. Arend, K. Ticky, K. Babershke, and F. Rys, *Solid State Commun.* **18**, 999 (1971).
2. A.A. Степанов, М.И. Кобец, В.А. Пашенко, *ФНТ* **21**, 1084 (1995).
3. A.A. Степанов, *Докторская диссертация*, ФТИНТ, Харьков (1989).
4. D.B. Losse, K.T. McGregor, W.E. Estes, and W.E. Hatfield, *Phys. Rev.* **B14**, 4100 (1976).
5. G. Hager, D. Mullen, and K. Knorr, *Phys. Status Solidi* **31**, 449 (1975).
6. R. Kind and J. Roos, *Phys. Rev.* **B13**, 45 (1976).
7. M. Vacatello and P. Corradini, *Gaz. Chim. Ital.* 103, 1024 (1973), *ibid* **104**, 771 (1974).
8. K. Tichy, D. Benca, W. Hald, and H. Arend, *10th. Intern. Congres of Crystallography*, Amsterdam (1975).
9. E.A. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, Изд-во Академии наук СССР, Москва (1963).

10. В.М. Гредескул, С.А. Гредескул, В.В. Еременко, В.М. Науменко, *Препринт ФТИНТ АН УССР*, Харьков (1969).
11. T. Ogushi and A. Honma, *J. Phys. Soc. Jpn* **16**, 79 (1961).

**Magnetic and resonant properties  
of the  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  compound —  
antiferromagnet with Dzjaloshinski interaction**

**A.S. Cherny, K.G. Dergachev, M.I. Kobets,  
and E.N. Khatsko**

The magnetic static and dynamic properties of the  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  compound have been investigated in the temperature range 0.5–50 K. It is shown that at  $T_N = 2.05$  K  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CoCl}_4$  transforms into the antiferromagnetic state. The distinctive feature of this compound is a temperature hysteresis that occurs during the ordered state transition corresponding to the first-order phase transition and the existence of a spontaneous magnetic moment along the  $x$ -axis. The paramagnetic Curie temperatures are determined. The frequency-field dependence of the AFMR spectrum was studied below  $T_N$  in the  $xy$ -plane. The characteristic magnetic parameters of a two-axis antiferromagnet — the low-energy gap and the effective magnetic anisotropy field are determined.

**Keywords:** Dzjaloshinski interaction, magnetic phase transition, spontaneous magnetic moment, paramagnetic Curie temperatures.