

Магниторезонансные исследования низкоразмерного магнетика $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$

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

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

Статья поступила в редакцию 20 августа 2004 г., после переработки 7 сентября 2004 г.

Проведены магниторезонансные исследования низкоразмерного моноклинного соединения $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ в интервале частот 25–142 ГГц, температур 1,8–300 К. Данные ЭПР вблизи фазового перехода свидетельствуют о двумерности магнитной структуры $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$. Частотно-полевая зависимость спектра АФМР показывает, что данное соединение относится к двумерным антиферромагнетикам. Определены характерные параметры энергетического спектра АФМР: величины энергетических щелей $\nu_1 = 141$ ГГц, $\nu_2 = 168,7$ ГГц, полей анизотропии $H_{a1} = 10,5$ кЭ, $H_{a2} = 15$ кЭ и обменного поля $H_e = 121$ кЭ. Оценено соотношение внутри- и межслоевого обмена. Обнаружено дополнительное поглощение, связанное с локальными модами, обусловленными нарушением трансляционного порядка магнитной структуры.

Проведено магниторезонансні дослідження низьковимірної моноклінної сполуки $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ в інтервалі частот 25–142 ГГц, температур 1,8–300 К. Дані ЕПР поблизу фазового перетворення свідчать про двовимірність магнітної структури $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$. Частотно-польова залежність спектру АФМР показує, що дана сполука відноситься до двовісних антиферромагнетиків. Знайдено характерні параметри енергетичного спектру АФМР: величини енергетичних щілин $\nu_1 = 141$ ГГц, $\nu_2 = 168,7$ ГГц, полів анізотропії $H_{a1} = 10,5$ кЕ, $H_{a2} = 15$ кЕ та обмінного поля $H_e = 121$ кЕ. Оцінено співвідношення внутрішньо- та міжшарового обміну. Виявлено додаткове поглинання, пов'язане з локальними модами, зумовленими порушенням трансляційного порядку магнітної структури.

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

Введение

Двойные молибдаты и вольфраматы $\text{MR}(\text{XO}_4)_2$, где М — ионы одновалентных щелочных металлов, R — ионы редких земель или переходных металлов, а X — молибден или вольфрам, образуют широкий класс веществ, включающий ряд семейств различной симметрии кристаллической структуры от тетрагональной до триклинной. Интерес к этому классу соединений возникает благодаря ряду особенностей, обусловленных низкой симметрией кристаллической решетки, относительно малой величиной обмена, существенной ролью диполь-дипольного взаимодействия магнитных ионов, чаще всего низкой размерностью магнитной структуры, конкуренцией магнитных и электрических взаимодействий, определяющей энергетический спектр магнитного иона.

Железо-натриевый двойной вольфрамат $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ относится к моноклинной сингонии $P2/c$. Параметры элементарной ячейки равны: $a = 9,88$ Å; $b = 5,72$ Å; $c = 4,94$ Å; $\beta = (90 \pm 0,5)^\circ$ [1]. В отличие от других соединений двойных вольфраматов переходных элементов монокристалл $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ имеет слоистую кристаллическую структуру (рис. 1,а). Магнитным ионом является ион железа Fe^{3+} с основным состоянием ${}^6S_{5/2}$ ($L = 0$, $S = 5/2$). Ионы Na^+ и Fe^{3+} образуют слои из одинаковых ионов в плоскостях, параллельных плоскости bc , а слои железа и натрия чередуются вдоль направления a (рис. 1,б). В слое вдоль оси c ионы Fe^{3+} образуют зигзагообразные цепочки с кратчайшим расстоянием $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, равным 3,085 Å (см. рис. 1). Расстояние $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ в плоскости bc вдоль b составляет 5,72 Å, что почти в два раза

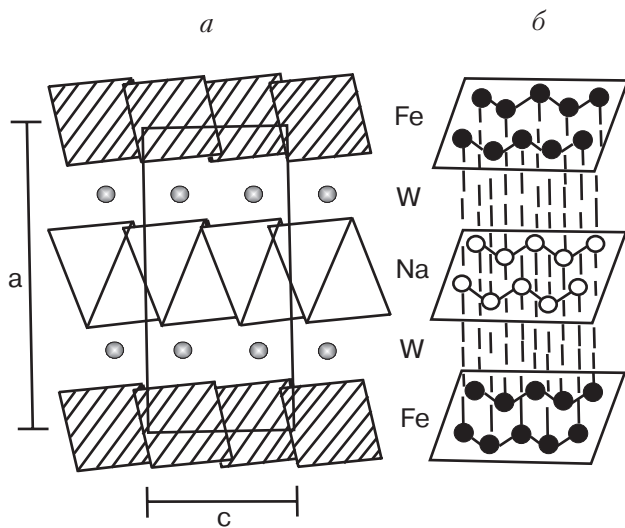


Рис. 1. *a* — Фрагмент кристаллической структуры $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ [1] в плоскости ac . Видны октаэдрические цепи Fe ($x = 0$) и Na ($x = 0,5$). *б* — Слои магнитных ионов Fe^{3+} разделены слоями немагнитных ионов Na^+ .

больше кратчайшего расстояния $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ в цепочке. Расстояние между ближайшими магнитными ионами вдоль направления a ($9,88 \text{ \AA}$) существенно больше, чем в других кристаллографических направлениях. Это обуславливает двумерную кристаллографическую структуру с цепочечной структурой в слое. Измерения температурной зависимости главных значений магнитной восприимчивости монокристалла $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ [2] показали, что при температуре $T_N = 4 \text{ K}$ происходит магнитный фазовый переход в упорядоченное состояние. Магнитная ось y совпадает с осью второго порядка, направленной вдоль кристаллографической оси b , а направление магнитных осей x, z в базисной плоскости ac зависит от температуры, и ниже точки магнитного упорядочения они развернуты на угол 45° относительно кристаллографических осей a и c . При высоких температурах восприимчивости хорошо описываются законом Кюри–Вейсса с отрицательной константой Кюри $\Theta = -19 \text{ K}$. Это свидетельствует об антиферромагнитном характере обмена. Выше точки Нееля наблюдается широкий максимум восприимчивости ($T_{\text{max}} \approx 15 \text{ K}$), характерный для низкоразмерных магнетиков. В связи с изложенными выше обстоятельствами было интересно исследовать резонансные свойства этого соединения как в парамагнитной, так и в упорядоченной области, тем более что сравнительно высокая (4 K) точка Нееля позволяла проводить резонансные исследования АФМР в экспериментально удобном в наших условиях диапазоне температур.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования проводили на радиоспектрометре прямого усиления в диапазоне частот $25\text{--}142 \text{ ГГц}$, в температурном интервале $1,8\text{--}100 \text{ K}$ и магнитных полях до 80 кЭ . В парамагнитной области для уточнения температуры магнитного фазового перехода T_N на частоте $78,1 \text{ ГГц}$ были проведены температурные измерения спектра ЭПР иона Fe^{3+} в $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$. Температура перехода, определенная по исчезновению линии ЭПР, оказалась равной $T_N = (3,8 \pm 0,1) \text{ K}$, что хорошо согласуется с данными по восприимчивости [2]. Экспериментальная температурная зависимость ширины линии ЭПР показана на рис. 2. Уширение линии ЭПР с понижением температуры при подходе к температуре магнитного упорядочения определяется ростом критических флуктуаций ближнего магнитного порядка вблизи T_N . Такой механизм уширения ширины линии ЭПР в области температуры перехода для трехмерного случая может быть описан выражением вида

$$\Delta H = \Delta H_\infty \left(\frac{T - T_N}{T} \right)^{-\alpha}, \quad (1)$$

где ΔH_∞ — ширина линии в высокотемпературном пределе.

Для $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ величины параметров оказались следующими: $\Delta H_\infty = 1,5 \text{ кЭ}$; $\alpha = 2,5$.

Хотя теоретическая кривая (1) достаточно удовлетворительно описывает эксперимент в диапазоне температур $T_N < T < 15 \text{ K}$, столь высокое значение показателя степени α не характерно для трехмерного магнетика. Поскольку кристаллографическая двумерность с большой вероятностью обуславливает и магнитную низкоразмерность, попробуем описать поведение ширины линии ЭПР в модели дву-

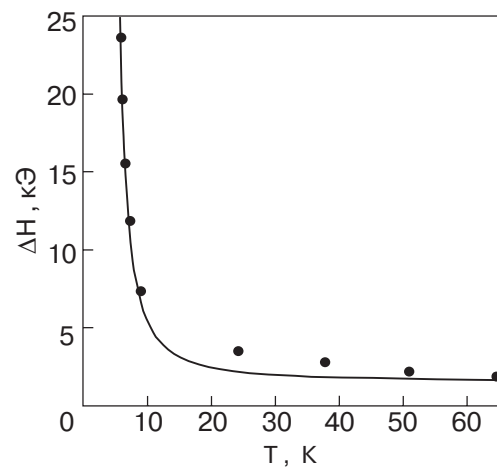


Рис. 2. Температурная зависимость спектра ЭПР в $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$. Сплошная линия соответствует уравнению (2) при значении параметров, указанных в тексте.

мерного антиферромагнетика. Такая модель была рассмотрена в работах Хубера и Сеера [3], Ричардса [4] и др. Согласно теории [3], выражение для ширины линии ЭПР для двумерного антиферромагнетика вблизи T_c имеет вид

$$\Delta H = \Delta H_\infty \left[1 + C \left(\frac{T - T_N}{T_N} \right)^{-p} \right], \quad (2)$$

где C — константа, а показатель степени p находится в пределах 1,5–1,71.

В рассмотренном нами случае $p = 1,5$ (сплошная кривая на рис. 2), что указывает на низкоразмерность магнитной системы. Кроме того, широкий по сравнению с T_N интервал температур, в котором ширина линии ЭПР описывается выражением (2) (см. рис. 2), также типичен для низкоразмерных магнетиков.

Дальнейшие резонансные исследования монокристалла $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ были проведены в магнитоупорядоченном состоянии при температуре 1,8 К. Были изучены частотно-полевые зависимости спектра АФМР в интервале частот 25–142 ГГц и магнитных полей до 60 кЭ. Пример записи спектра поглощения на частоте 97,48 ГГц приведен на рис. 3. Вид частотно-полевой зависимости АФМР вдоль оси легкого намагничивания z , которая лежит в плоскости ac и повернута на 45° относительно осей a и c , приведен на рис. 4. При $H = 0$ в спектре спиновых волн имеется щель $\nu_1 = (141 \pm 1)$ ГГц. Значение щели в нулевом поле мы использовали для определения величины эффективного поля магнитной анизотропии по известной формуле:

$$\nu_1 = (2H_{a1}H_e)^{1/2}. \quad (3)$$

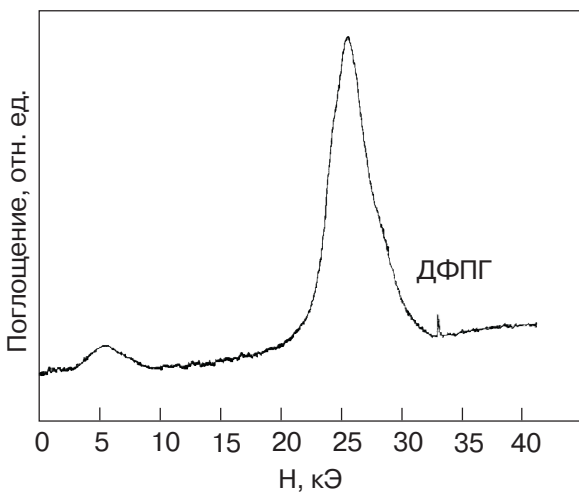


Рис. 3. Вид спектра поглощения спектра АФМР в $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ и $T = 1,8$ К на частоте 97,48 ГГц. ДФПГ — эталонная линия поглощения дифенилпикрилгидрозила.

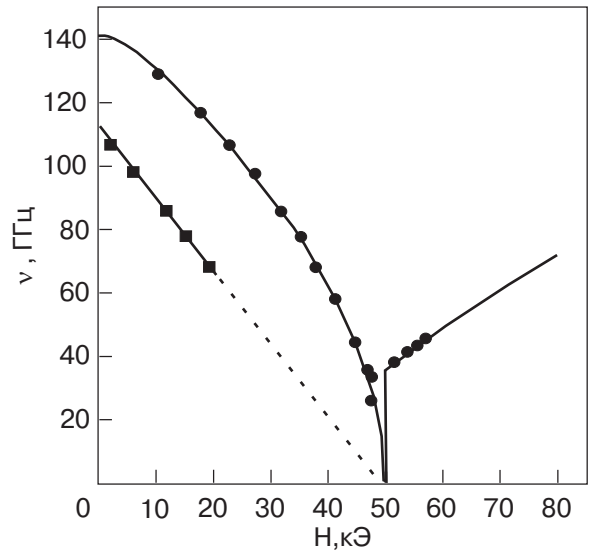


Рис. 4. Частотно-полевая диаграмма спектра АФМР вдоль оси легкого намагничивания при $T = 1,8$ К: ● — АФМР в коллинеарной и скошенной фазах; ■ — локальная фаза. Сплошные линии соответствуют уравнениям (6), (7), (9) при значении параметров, указанных в тексте. Пунктирная линия — удобное для рассмотрения продолжение зависимости (9).

Мы не смогли увидеть обменную ветвь даже при использовании импульсной методики (максимальное поле $H \approx 220$ кЭ), поэтому величина H_e была определена из магнитных измерений [2].

Можно определить величину «сильного» обменного взаимодействия из оценки для случая плоской решетки Гейзенберга и спина $5/2$ [5]:

$$\frac{kT_{\chi \max}}{JS(S+1)} = 2,05, \quad (4)$$

где $T_{\chi \max}$ — температура максимума восприимчивости на кривой $\chi(T)$, k — постоянная Больцмана, J — обмен, S — спин. Подстановка соответствующих значений дает $J = 0,815$ К.

Теперь можно оценить обменное поле H_e , используя стандартное выражение

$$H_e = 2 \frac{z_i J_i S}{g \mu_B}, \quad (5)$$

где H_e — обменное поле, действующее на атом, z_i — число i -х по близости соседей данного атома, g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора. Получены оценки: $H_e \approx 121$ кЭ и из выражения (3) $H_{a1} = 10,5$ кЭ.

Наблюдаемая частотно-полевая зависимость резонанса вдоль оси легкого намагничивания z , приведенная на рис. 4, соответствует теоретическому описанию ветвей спектра в коллинеарной и спин-флоп фазе для двухосного антиферромагнетика при ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} вдоль вектора антиферромагнетизма \mathbf{I} .

Когда внешнее магнитное поле H меньше поля спин-флоп перехода, $H_{sf} = \sqrt{2H_{a1}H_e}$, наблюдаемый АФМР в коллинеарной фазе ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{l}$; $\mathbf{m} = 0$) для падающей ветви описывается выражением вида [7]

$$(v/\gamma)^2 = \frac{1}{2} \{ H^2 + C_1 + C_2 - [H^4 + 2H^2(C_1 + C_2) + (C_2 - C_1)^2]^{1/2} \}, \quad (6)$$

где $\gamma = \mu_B g$; $C_1 = 2H_{a1}H_e$; $C_2 = 2H_{a2}H_e$.

В поле $H = H_{sf}$ наблюдается магнитный фазовый переход первого рода, переориентация вектора антиферромагнетизма происходит скачком в плоскости слоя ac к промежуточной оси.

Выше поля спин-флоп перехода $H > H_{sf}$ зависимость частоты от поля имеет вид

$$(v/\gamma)^2 = H^2 - H_{sf}^2. \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости $v(H)$ (см. рис. 4) при следующих значениях параметров: $H_e = 121$ кЭ, $H_{a1} = 10,5$ кЭ, $H_{a2} = 15$ кЭ,

Найденное таким образом значение второго поля анизотропии H_{a2} позволяет определить вторую щель в спектре АФМР: $v_2 = \sqrt{2H_{a2}H_e} = 168,7$ ГГц. Понятно, что при наших экспериментальных возможностях (максимальная частота ≈ 140 ГГц и магнитные поля не выше 80 кЭ) мы не могли измерить частотно-полевую зависимость спектра АФМР для ориентации внешнего магнитного поля вдоль осей x и y и обнаружить высокочастотную щель.

При описании магнитных и резонансных свойств сильноанизотропных низкоразмерных соединений существен вопрос о соотношении констант сильного внутрислоевого обменного взаимодействия и слабого межслоевого, который стабилизирует дальний магнитный порядок. В работах [8,9] для анизотропного низкоразмерного гейзенберговского магнетика найдены соотношения между критической температурой перехода в упорядоченное состояние и константами обмена. Оценим величину межслоевого обменного взаимодействия J' , используя следующее соотношение из работы [9]:

$$1 \approx \frac{S^2 J'}{T_N} \exp \left[4\pi \left(\frac{z S^2 J}{T_N} - 1 \right) \right], \quad (8)$$

где J — обменный интеграл в плоскости, а J' — межплоскостной обменный интеграл. Подстановка соответствующих параметров дает величину $J' \sim \sim 10^{-6} J$. Оценки для низкоразмерных магнетиков [10] дают соотношение для J'/J в пределах 10^{-3} – 10^{-20} , так что, несмотря на достаточную малость величины отношения J'/J , оценка представляется разумной.

Для существования фазового перехода в низкоразмерном гейзенберговском магнетике существенно наличие одноинной анизотропии, поскольку для изотропного низкоразмерного гейзенберговского магнетика переход при конечных температурах отсутствует [11].

Поэтому магнитное упорядочение в $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ при относительно высокой температуре ($T_N = 3,8$ К) обусловлено существенной внутрислоевой анизотропией. При этом упорядочение носит двумерный характер. Магнитная структура данного соединения состоит из очень слабо связанных (почти независимых) слоев, структура которых определяется большим ($H_e = 121$ кЭ) внутрислоевым обменом и анизотропией ($H_{a1} = 10,5$ кЭ, $H_{a2} = 15$ кЭ), т.е. динамические свойства такого магнетика близки к свойствам статической модели независимых упорядоченных слоев.

Такое состояние редко бывает однородным, при переходе в упорядоченное состояние возникает доменная структура, причем для низкоразмерной структуры, в отличие от трехмерной, ширина доменной стенки оказывается порядка межатомных расстояний. При этом доменные границы можно рассматривать как топологические дефекты. В случае двумерного (или одномерного) антиферромагнетика возможны статистические метастабильные нарушения идеального трансляционного порядка магнитной структуры: доменная стенка, «перевернутый» слой и т.п. магнитные трансляционные дефекты. Это приводит к появлению линий дополнительного поглощения, так называемых локальных мод АФМР. Они связаны с «неправильной» ориентацией вектора антиферромагнетизма в одном или нескольких слоях. Физической причиной возникновения локальных мод является близость энергий магнитных взаимодействий, устанавливающих взаимную ориентацию магнитных моментов соседних слоев (или в слое), и энергий различного рода несовершенств, которая фиксирует данную ориентацию вектора антиферромагнетизма. В соответствии с теоретическим рассмотрением [13] для слоистого антиферромагнетика наличие трансляционных дефектов приводит к дополнительной линии поглощения с частотой ниже частоты основного резонанса.

Действительно, в эксперименте такие линии были обнаружены. Как видно на рис. 4, кроме резонанса, который мы интерпретируем как акустическую моду (АМ) антиферромагнитного резонанса, в магнитных полях, меньших резонансного поля акустической моды, наблюдалась дополнительная широкая линия. По нашему мнению, обнаруженное дополнительное поглощение можно связать с описанными выше магнитными дефектами. Интеграль-

ная интенсивность дополнительной линии, которая почти в 100 раз слабее АМ, а также ее ширина зависят от качества образца и условий его охлаждения. Оптимальной поляризацией для локальной моды АФМР оказалась поляризация $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$. В нулевом магнитном поле при температуре 1,85 К частота щели дополнительного возбуждения равна $\nu_{0L} = (113 \pm 1)$ ГГц. Хотя угловая зависимость обнаруженной дополнительной линии нигде не пересекается с АМ АФМР и полностью ее повторяет, в отличие от акустической моды ее частотно-полевая зависимость описывается линейным по полю выражением типа

$$\nu_L = \nu_{0L} - cH. \quad (9)$$

Видно (рис. 4), что частота локальной моды должна обращаться в нуль в том же поле, что и акустической. С понижением частоты интенсивность данной линии уменьшается, она становится трудно наблюдаемой и на частотах ниже 60 ГГц исчезает. Можно предположить, что количество магнитных дефектов уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля.

Вообще говоря, наличие дополнительной линии может быть обусловлено и другими причинами, такими как примеси, спин-кластерный резонанс, двухмагнетонное допороговое поглощение.

Рассмотрим эти возможности.

При наличии магнитной примеси, дополнительная линия поглощения должна наблюдаться и в парамагнитном состоянии, однако в эксперименте она не наблюдается. В случае, если в нулевом магнитном поле частота примесной линии лежит ниже частоты основного резонанса (как в нашем случае), ее наличие также приводит к нарушению трансляционной симметрии кристалла и в литературе известны как локализованные состояния примеси (см. монографию Изюмова и Медведева [14]). Условие локализации примесных возбуждений — их достаточно большое удаление по энергии от возбуждений матрицы. В случае сближения с линией АФМР возникает связанное состояние — примесная линия усиливается, наблюдается расщепление линий поглощения, сопровождающееся перекачкой интенсивности из одной линии в другую, но такой перестройки спектра мы также не наблюдаем.

Спин-кластерный резонанс наблюдается только в изинговских сильноанизотропных системах. Мы имеем дело с гейзенберговским магнетиком.

Природа возникновения этой линии поглощения в спектре АФМР при $T = 1,8$ К может быть также связана с допороговым двухмагнетонным поглощением (ДДП), которое является спецификой низкоразмерных магнетиков. Не вдаваясь в подробности, за-

метим, что, согласно работам Андерса, Звягина и др. [15,16], в низкоразмерных магнетиках могут наблюдаться как суммарные по частотам $(\nu_1 + \nu_2)$, так и разностные $(\nu_1 - \nu_2)$ полосы ДДП. При ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} вдоль оси легкого намагничивания ниже магнетонной щели могут существовать только разностные полосы ДДП. В нашем случае нижняя граница возникновения ДДП 28 ГГц, что далеко от экспериментально наблюдаемых линий. Кроме того, частота линий ДДП увеличивается с ростом поля, в то время как в нашем случае ситуация обратная (рис. 4).

Поэтому, учитывая сказанное выше, мы отдаем предпочтение первому варианту объяснения причины возникновения дополнительной линии поглощения, которую связываем с локальной модой, обусловленной нарушением трансляционного порядка в магнитной системе.

Выводы

1. Исследованные в окрестностях фазового перехода спектры ЭПР свидетельствуют о двумерности магнитной структуры $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$.

2. Частотно-полевая зависимость АФМР в $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$, исследованная в упорядоченной фазе при $T = 1,8$ К, показывает, что данное соединение относится к двуосным антиферромагнетикам.

3. Определены характерные параметры энергетического спектра АФМР, величины энергетических щелей $\nu_1 = 141$ ГГц, $\nu_2 = 168,7$ ГГц, полей анизотропии $H_{a1} = 10,5$ кЭ, $H_{a2} = 15$ кЭ и обменного поля $H_e = 121$ кЭ. Оценено соотношение внутри- и межслоевого обмена.

4. Обнаружено дополнительное поглощение, связанное, по нашему мнению, с локальными модами, обусловленными нарушением трансляционного порядка магнитной структуры.

В заключение авторы выражают благодарность А.С. Ковалеву за плодотворное обсуждение результатов работы и полезные идеи их интерпретации, а также А.А. Степанову за поддержку и интерес к работе.

1. P.V. Klevtsov and R.F. Klevtsova, *J. Solid State Chem.* **2**, 278 (1970).
2. А.Г. Андерс, А.И. Звягин, П.С. Калинин, Е.Н. Хацько, В.Г. Юрко, *ФНТ* **1**, 1013 (1975).
3. D.L. Huber and M.S. Seehra, *Phys. Lett.* **43**, 311 (1973).
4. P.M. Richards, *Solid State Commun.* **13**, 253 (1973).
5. L.J. de Jongh, Proc 18th Ann. Conf. Magn. Magn. Materials, Denver 1972, *AIP Conf. Proc.* **10**, 561 (1972).
6. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).

7. T. Nagamiya, K. Yosida, and R. Kubo, *Adv. Phys.* **4**, 1 (1955).
8. С.Б. Хохлачев, *ЖЭТФ* **70**, 265 (1976).
9. В.А. Слюсарев, Р.П. Янкевич, *ФНТ* **3**, 1175 (1977).
10. L.J. de Jongh and A.R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
11. N.D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
12. А.А. Степанов, Д.А. Яблонский, *ФНТ* **15**, 215 (1989).
13. А.Н. Гончарук, А.А. Степанов, Д.А. Яблонский *ФТТ* **31**, вып. 12, 132 (1989).
14. Ю.А. Изюмов, М.В. Медведев, теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями, Наука, Москва (1971) с. 271.
15. A.G. Anders, A.I. Zvyagin, Yu.V. Pereverzev, A.I. Petutin, and A.A. Stepanov, *J. Phys. (Paris) C-6*, **39** II Suppl., 739 (1978).
16. А.Г. Андерс, А.И. Звягин, А.И. Петутин, *ФНТ* **6**, 491 (1980).

Magneto-resonance investigation of low-dimensional magnet $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$

K.G. Dergachev, M.I. Kobets, and E.N. Khatsko

The low-dimensional monoclinic compound $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ was investigated by resonance methods in the frequency region from 25 to 142 GHz, at temperatures ranged from 1,8 to 300 K. The EPR investigation near the phase transition suggests a two-dimensionality of the $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ magnetic structure. The frequency-field dependences of the AFMR spectrum studied in the ordered phase shows that this compound belongs to biaxial antiferromagnets. The characteristic parameters of the AFMR energy spectrum were calculated and the following values were obtained: energy gaps $\nu_1 = 141$ GHz, $\nu_2 = 168,7$ GHz, anisotropy fields $H_{a1} = 10,5$ kOe, $H_{a2} = 15$ kOe and exchange field $H_e = 121$ kOe. The relation between intra- and inter-plane exchange was estimated. An additional absorption, connected with local modes caused by the disturbance of the magnetic structure translation order was detected.