

Резонансные свойства квазиодномерного изинговского магнетика $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах

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

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua

В. Г. Борисенко

*Харьковский институт военно-воздушных сил
ул. Володарского, 46, г. Харьков, 61064, Украина*

Статья поступила в редакцию 15 мая 2002 г.

Исследованы угловые, частотно-полевые и температурные зависимости магнитного резонанса квазиодномерного изинговского магнетика $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в парамагнитной фазе. Полученные экспериментальные результаты объяснены в рамках модели спин-кластерного резонанса в сильно обменно-связанной спиновой цепочке. При температуре ниже температуры Нееля изучены частотно-полевые зависимости спектра ферромагнитного резонанса, измеренного при направлении магнитного поля вдоль кристаллографических осей **a**, **b**, **c**. Показано, что при $H \rightarrow 0$ в спектре спиновых волн данного квазиферромагнетика существуют две щели ($\nu_1 = 70,1$ ГГц и $\nu_2 = 52,5$ ГГц).

Досліджено кутові, частотно-польові та температурні залежності магнітного резонансу квазіодновимірної ізінгівського магнетика $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у парамагнітній фазі. Одержані експериментальні результати пояснюються у рамках моделі спин-кластерного резонансу у сильно обмінно-зв'язаних спинових ланцюжках. При температурі нижче за температуру Нееля вивчено частотно-польові залежності спектра феромагнітного резонансу, виміряного при напрямку магнітного поля вздовж кристаллографічних осей **a**, **b**, **c**. Показано, що при $H \rightarrow 0$ у спектрі спинових коливань цього квазіферомагнетика існують дві щілини ($\nu_1 = 70,1$ ГГц та $\nu_2 = 52,5$ ГГц).

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

Введение

Уже несколько десятилетий динамические и статические свойства низкоразмерных многоподрешеточных магнитных систем вызывают повышенный интерес. Отчасти это вызвано применением в технике сверхвысоких частот многоподрешеточных материалов (например, гексаферритов и железо-иттриевых гранатов) и поиском аналогов точно решаемых одномерных магнитных моделей. Кроме того, в поведении изинговских одномерных магнитных систем наблюдаются резонансные

особенности, обусловленные наличием спиновых кластеров или магнитных связанных состояний. Хотя наличие спиновых кластеров должно проявляться во всех изинговских системах, экспериментально они обнаружены лишь в ограниченном числе соединений.

В последнее время получены новые соединения, проявляющие свойства, близкие к свойствам одномерных и двумерных систем. К таким перспективным многоподрешеточным квазиодномерным системам относится семейство кристаллов $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe} \dots$),

для которых накоплен большой экспериментальный материал, относящийся, в основном, к статическим магнитным исследованиям. Менее изучены остаются высокочастотные и резонансные свойства этого класса кристаллов в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах.

Цель настоящей работы — исследование резонансного поведения иона Co^{2+} в решетке $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале частот 14–120 ГГц и температур 1,8–60 К. Проведенное ранее изучение магнитных и тепловых свойств магнетика $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показало, что этот кристалл обладает достаточной степенью одномерности с температурой трехмерного магнитного упорядочения T_N равной 4,135 К [1,2]. Согласно результатам работы [1], обменное взаимодействие в цепочке J/k равно 15,4 К, межцепочечное – 0,28 К. В связи с этим исследуемая система может быть модельной для кобальтосодержащих низкоразмерных соединений. Информация о величинах g -факторов, полученная из резонансных исследований, и выявление эффектов, обусловленных низкой размерностью и многоподрешеточностью магнитной структуры, представляются полезными для развития модельных представлений о поведении сложных магнитных систем.

Методика эксперимента и свойства магнитной подсистемы кристалла $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для выращивания монокристаллов использован метод медленного испарения из эквимольного раствора $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 75 °С. Были получены кристаллы синего цвета с линейными размерами около 5 мм с четкой кристаллографической огранкой. Рентгеноструктурные измерения показали, что симметрия кристаллической решетки данного соединения может быть описана пространственной группой $Pnma(D_{2h}^{16})$, что соответствует результатам работы [1]. Значения параметров ячейки следующие: $a = 16,67 \text{ \AA}$, $b = 7,273 \text{ \AA}$, $c = 8,113 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит четыре магнитных иона Co^{2+} . Геометрические фрагменты структуры проиллюстрированы на рис. 1 [1]. Главной особенностью структуры $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является наличие параллельных цепочек Co^{2+} , расположенных вдоль оси b . Октаэдрическое окружение иона Co^{2+} состоит из четырех атомов Cl и двух молекул воды, а октаэдры в цепи последовательно наклонены от оси c сначала в одну, а затем в другую сторону. В плоскости bc цепочки разделены триметила-

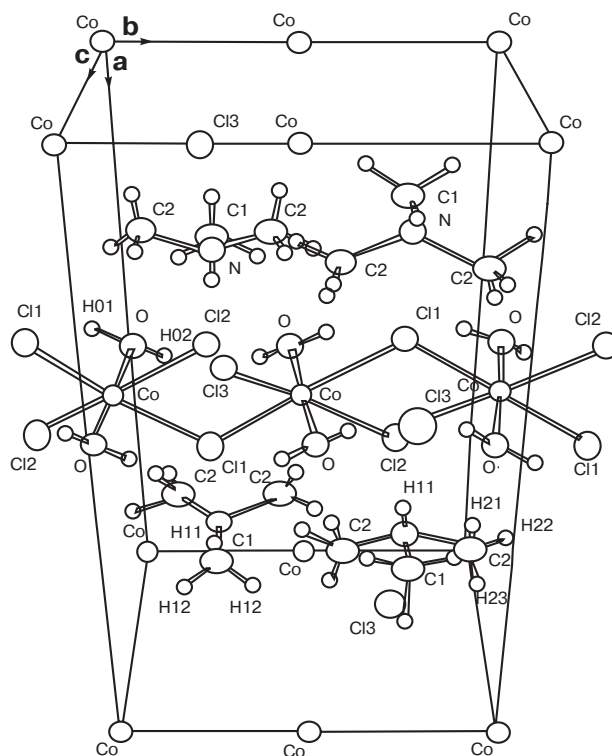


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1].

мониевыми группами и кристаллы легко расслаиваются.

Из измерений теплоемкости и магнитной восприимчивости Лози с соавторами [1] было установлено, что магнитная структура $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ состоит из изинговских цепочек вдоль оси c с ферромагнитным внутрицепочечным обменом $J = 15,4 \text{ К}$ и антиферромагнитным межцепочечным взаимодействием с $J' = -0,18 \text{ К}$.

Магнитная структура соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была определена Спенсом и Боттерманом [3] по результатам измерений намагниченности и ЯМР. На рис. 2 эта структура представлена в нулевом магнитном поле. Магнитные моменты цепочек лежат в плоскости ac и отклонены от оси c на угол порядка 10° , что приводит к отличному от нуля магнитному моменту вдоль оси a . Поскольку в нулевом поле направления $\pm a$ физически неразличимы, разумно считать, что при $T < T_N$ магнитная система образца состоит из доменов, имеющих противоположные направления момента вдоль оси a . На рис. 2 эти возможные конфигурации обозначены цифрами 1, 2. При приложении магнитного поля вдоль оси c в поле величиной 64 Э наблюдается метамагнитный фазовый переход, ширина которого определяется полями размагничивания и может дости-

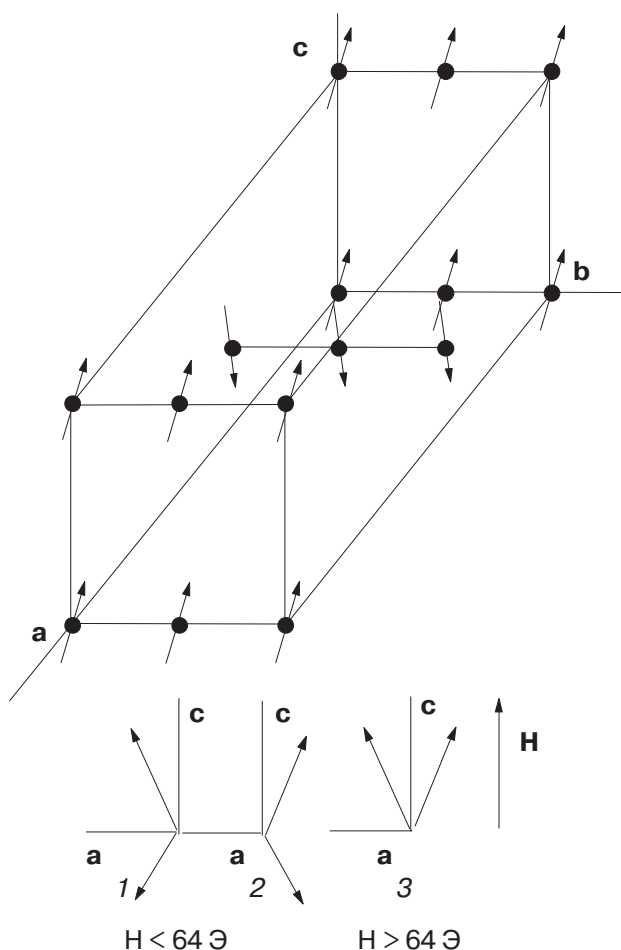


Рис. 2. Неколлинеарная магнитная структура соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]. Цифрами обозначены возможные спиновые конфигурации.

гать 500 Э (конфигурация 3). Выше этих полей система находится в ферромагнитном состоянии. На основании измерений магнитной восприимчивости Гроенендийком и Дуйневельдтом [2] было показано, что в системе существуют три различных по знаку и величине обменных взаимодействия: сильное ферромагнитное взаимодействие в цепочке ($J_b = 13,8$ К), гораздо более слабое, тоже ферромагнитное, взаимодействие ($J_c = 0,28$ К), упорядочивающее цепочки в слое bc , и самое слабое, антиферромагнитное ($J_a = -0,032$ К), связывающее ферромагнитные слои, а область ближнего магнитного порядка в этой квазиодномерной структуре простирается до 15–17 К.

Измерения резонансного поглощения проведены нами на комплексе радиоспектрометров со сменными резонаторными ячейками. Поляризация СВЧ поля на образце была перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля. Регистрировались угловые зависимости спектра поглощения в плоскостях ac и bc при фиксированной

частоте. Точность установки образца в резонаторе относительно кристаллографических осей и внешнего магнитного поля составляла $\pm 1^\circ$. Температуру измеряли арсенид-галлиевым термометром с точностью не ниже 0,01 К в интервале температур 1,8–4,2 К и не ниже 0,2 К на высокотемпературном крае диапазона.

Экспериментальные результаты

Парамагнитная область

При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ спектр поглощения иона Co^{2+} в $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на частоте 71,59 ГГц состоит из двух низкополевых интенсивных линий $H_1 = 3,5$ кЭ и $H_2 = 7,2$ кЭ и трех слабоинтенсивных линий, резонансные поля которых равны $H_3 = 19$ кЭ, $H_4 = 22$ кЭ и $H_5 = 24,73$ кЭ. На рис. 3 показан пример записи спектра ЭПР иона Co^{2+} в данном соединении при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. Наибольший интерес представляют две низкополевые интенсивные компоненты, поведение которых рассмотрим более подробно. На рис. 4, *a* представлены угловые зависимости резонансных полей для этих компонент спектра, снятых в плоскости ac . Все измерения угловых зависимостей были выполнены при температуре 9,5 К. Наблюдаемое удвоение каждой компоненты спектра свидетельствует о наличии в кристаллографической ячейке двух неэк-

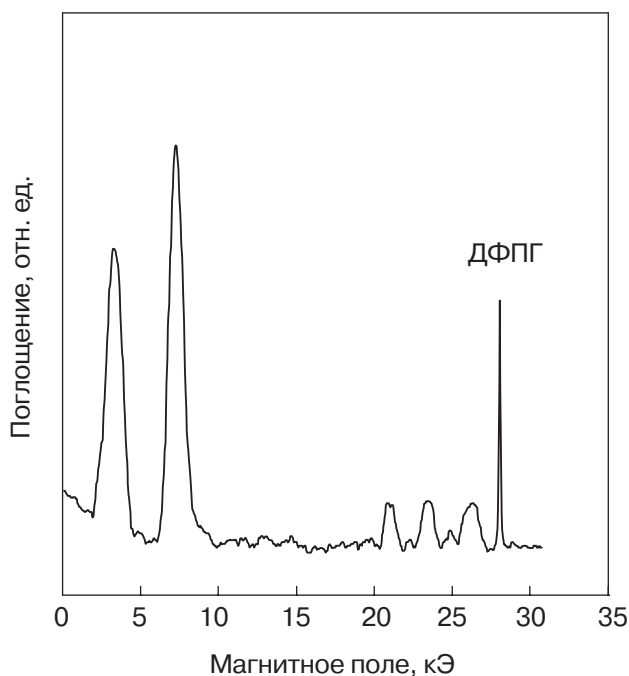


Рис. 3. Пример записи спектра поглощения иона Co^{2+} в соединении $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. $T = 9,5$ К, $\nu = 71,59$ ГГц. Узкая линия – эталонный сигнал дифенилпикрилгидрозила (ДФПГ).

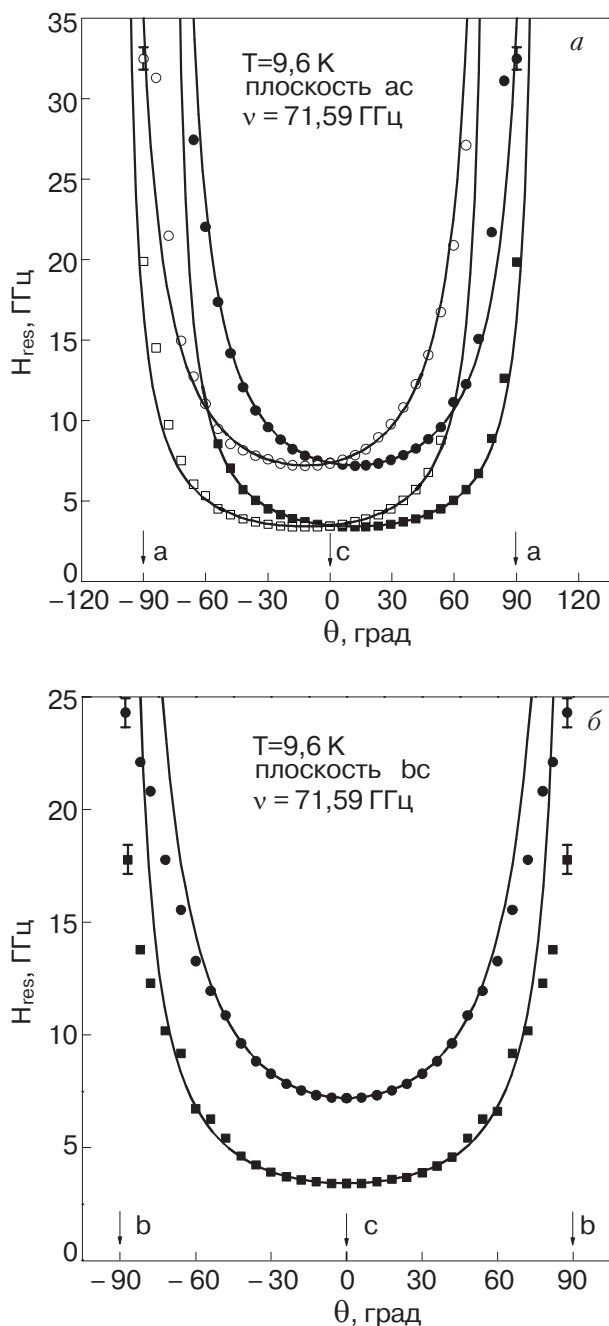


Рис. 4. Угловая зависимость резонансных полей линий поглощения иона Co^{2+} в соединении $[(CH_3)_3NH]CoCl_3 \cdot 2H_2O$ в плоскости ac (а), в плоскости bc (б). Квадраты и кружки обозначают экспериментальные значения резонансных полей для двух исследованных низкополевых линий. Темные и светлые точки соответствуют разным центрам. Сплошные линии – расчет по формулам (1).

вивалентных центров ионов Co^{2+} . Эта неэквивалентность выражается в симметричном развороте магнитных осей центров в плоскости ac относительно направления оси c на угол $\theta = \pm 12^\circ$, в то время как остальные параметры центров остаются идентичными.

Для изинговской системы угловые зависимости резонансных полей компонент H_{res1} и H_{res2} для каждого из центров могут быть описаны выражением вида $H_{1(2)} = H_0 / \cos \theta$, поскольку играет роль только компонента H вдоль z -проекции спина (остальные проекции равны нулю). Сплошными линиями на рис. 4 показаны кривые, рассчитанные по формулам

$$\begin{aligned} H_1 &= H_{10} / \cos(\theta \pm \theta'); \\ H_2 &= H_{20} / \cos(\theta \pm \theta'). \end{aligned} \quad (1)$$

Видно, что экспериментально полученные угловые зависимости вполне удовлетворительно описываются формулами (1). Отклонение от экспериментальных зависимостей при больших углах говорит о неидеальности изинговской системы (экспериментально определенное значение g_x отлично от нуля).

Угловые зависимости резонансных полей низкополевых компонент резонансного спектра в плоскости bc представлены на рис. 4, б. Видно, что при любых углах сохраняется одиночная структура линий поглощения. Кроме того, эти кривые нигде не пересекаются, как могло бы быть в случае двух разориентированных кристаллитов. Кристаллографическая ось b совпадает с локальной магнитной осью y . Сплошные линии, как и на рис. 4, а, – расчет по формулам (1) с $\theta' = 0$. Угловая зависимость положения линий поглощения в плоскости ab крайне слабая и мало информативна.

Для трех слабоинтенсивных линий, представленных на рис. 3, значения эффективных g -факторов равны: $g_3 = 2,69 \pm 0,1$; $g_4 = 2,32 \pm 0,1$ и $g_5 = 2,06 \pm 0,1$. Угловая зависимость спектра для этих линий практически отсутствует.

Для определения величин эффективных g -факторов в наиболее интересном направлении их максимальных значений была исследована частотно-полевая зависимость спектра поглощения $[(CH_3)_3NH]CoCl_3 \cdot 2H_2O$ при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси z кристалла (см. рис. 5). Как было отмечено выше, вдоль этого направления наблюдаются две низкополевые линии поглощения ионов Co^{2+} . Полученная зависимость $\nu(H)$ показывает, что в частотном диапазоне 14–105 ГГц в этом соединении линии поглощения описываются в пределах ошибки линейной зависимостью. Однако для обеих линий поглощения наблюдается начальное расщепление, равное $\Delta E_1 = 1,9$ кЭ и $\Delta E_2 = 4,9$ кЭ. Эта линейная зависимость спектра поглощения описывается выражением вида $\nu = \Delta E_{1(2)} + g_{1(2)} \mu_B H$. По наклону прямых нами определено значение эффективных g -факторов вдоль этой оси кристалла: $g_{1z} =$

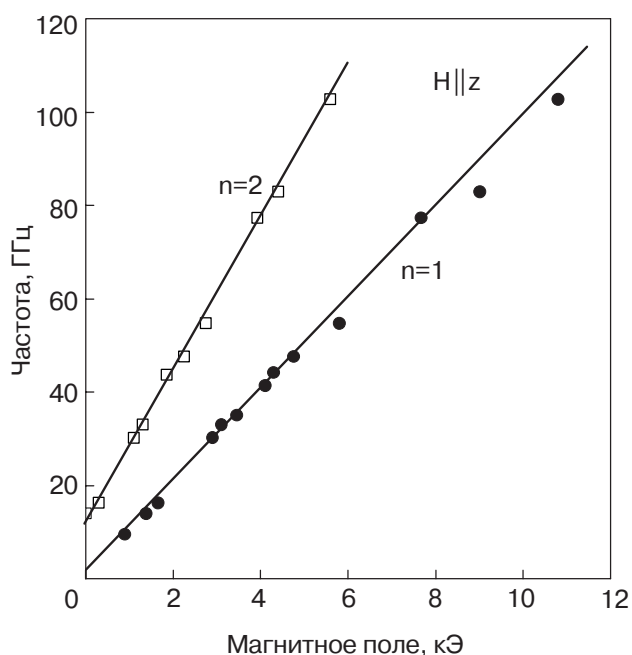


Рис. 5. Частотно-полевая зависимость спектра поглощения иона Co^{2+} в соединении $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. $T = 9,5$ К.

$= 6,57 \pm 0,05$ для первой линии и $g_{z2} = 11,8 \pm 0,05$ — для второй.

Аналогичным образом были определены эффективные g -факторы вдоль других осей.

Экспериментально измеренные эффективные g -факторы ($g_{1z} = 6,57$, $g_x = 1,91$, $g_y = 2,29$) подтверждают выводы работы [1], что соединение $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с достаточной степенью точности можно описывать моделью Изинга.

Температурная зависимость интенсивности низкополевых линий в спектре поглощения иона Co^{2+} исследована нами в интервале температур 4,1–60 К при приложении постоянного поля вдоль локальной магнитной оси \mathbf{z} . Основные характерные особенности изменения спектра следующие. При температуре, близкой к $T_N = 4,13$ К, спектр поглощения не обнаружен. Начиная с температуры 4,5–4,6 К наблюдаются две узкие резонансные линии слабой интенсивности с g -факторами $g_{z1} = 6,57 \pm 0,05$; $g_{z2} = 11,8 \pm 0,05$. Заметим, что в исследуемом интервале температур не обнаружено критическое уширение линий поглощения, что подтверждает, по-видимому, что в системе доминирует ферромагнитное взаимодействие. С повышением температуры пиковая интенсивность линий растет и достигает максимального значения при 9,5–11 К. Соотношение интенсивностей спектров составляет примерно 1:1,5, а ширина обеих линий на полувысоте в этом температурном интервале не изменяется и равна

920 Э. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности спектра без изменения ширины линий, и лишь выше 31 К происходит заметное уширение линий поглощения, после $T = 34$ К линия с меньшей интенсивностью практически не наблюдается, а вторая линия видна до 60 К и ее ширина равна 3500 Э. Во всем исследуемом температурном интервале местоположение всех линий по магнитному полю практически не изменяется. Описанное температурное поведение интенсивности поглощения низкополевой линии показано на рис. 6.

Температурное поведение высокополевых линий отличается от описанного выше поведения низкополевых линий. Как указывалось выше, при температуре 4,5 К наблюдаются три слабоинтенсивные линии поглощения. С повышением температуры их интенсивность уменьшается, и при $T > 15$ К они уже не наблюдаются.

Магнитоупорядоченная фаза

Исследование частотно-полевых зависимостей магнитного резонанса $\nu(H)$ соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проведено нами в широком интервале частот 30–112 ГГц и магнитных полей до 80 кЭ при температуре $T = 1,8$ К.

Результаты этих измерений для ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографических направлений \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} приведены на рис. 7. Анализ магнитной структуры и исследо-

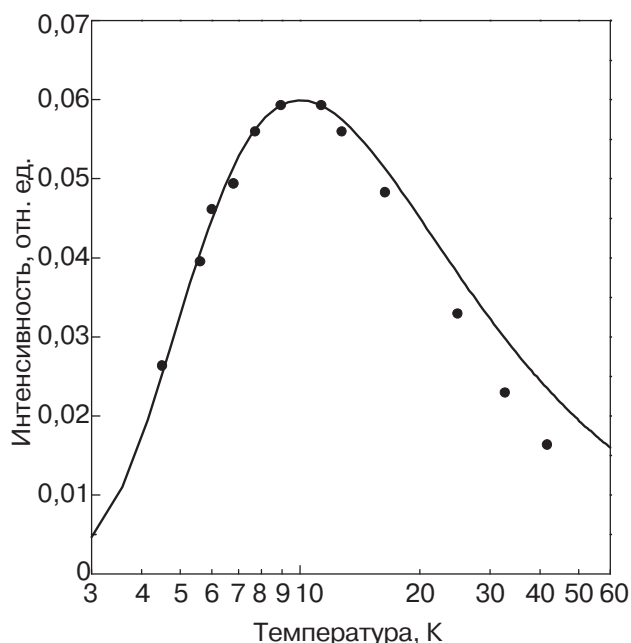


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности линии поглощения соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (6), в модели спин-кластерного резонанса.

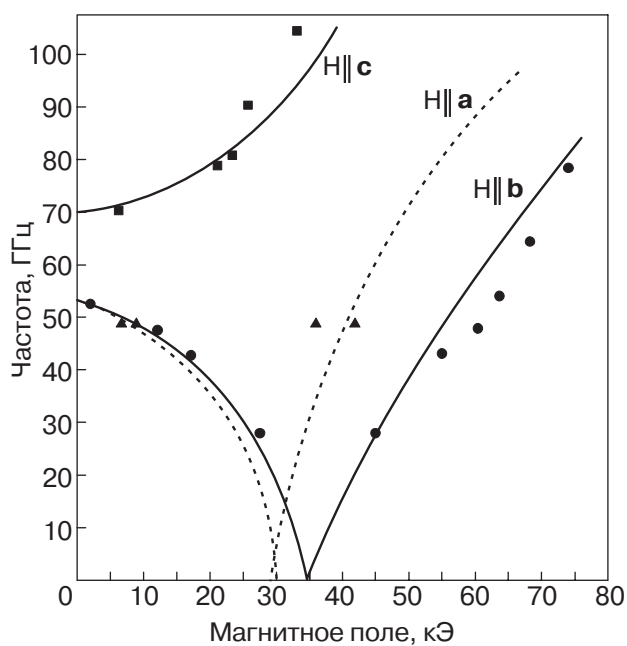


Рис. 7. Частотно-полевая диаграмма ферромагнитного резонанса в кристалле $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для кристаллографических направлений **a**, **b**, **c**. $T = 1,8$ К. Линии проведены для удобства и качественно описывают диаграмму двухосного ферромагнетика.

вания намагниченности и метамагнитного перехода показывают, что в этом соединении легкоосным направлением является ось **c**, а трудной осью — ось **b**.

Если внешнее магнитное поле **H** направлено вдоль оси легкого намагничивания **c**, то наблюдаемая зависимость $\nu(H)$ в пределах погрешности эксперимента описывается возрастающей по полю квадратичной зависимостью. При $H \rightarrow 0$ в спектре спиновых волн имеется щель, равная $(70,1 \pm 0,1)$ ГГц. Как уже упоминалось, магнитное поле, приложенное вдоль оси **c**, приводит к метамагнитному фазовому переходу, который при $H = 64$ Э переводит систему в ферромагнитное состояние [3].

Когда внешнее магнитное поле **H** ориентировано вдоль оси **a** (среднее направление), на частоте 47,6 ГГц наблюдаются две линии поглощения ферромагнитного резонанса в полях $H_1 = 5,8$ кЭ и $H_2 = 32,5$ кЭ. При $\nu > 52,5$ ГГц низкополевая компонента не обнаружена. К сожалению, из-за сильного намагничивания кристалла вдоль этого направления с большими временами релаксации (несколько часов) измерять частотно-полевую зависимость во всем интервале частот не удастся. Однако экстраполяция экспериментальной зависимости к $\nu \rightarrow 0$ дают величину поля перехода $H_{cr1} \approx 29$ кЭ.

При ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси трудного намагничивания (ось **b**), наблюдается смягчение резонансной моды, и при $H = 35$ кЭ ее частота обращается в нуль. Выше частоты $(52,5 \pm 0,1)$ ГГц мягкая мода в спектре ФМР не обнаружена.

Таким образом, как видно на рис. 7, при $H \rightarrow 0$ в спектре резонансных возбуждений системы спиновых волн имеются две щели, равные $(70,1 \pm 0,1)$ ГГц и $(52,5 \pm 0,1)$ ГГц.

Обсуждение результатов

Парамагнитная область

Известно, что при низких температурах спектр ЭПР иона Co^{2+} в искаженном октаэдрическом окружении обычно однокомпонентный и описывается эффективным спином $S = 1/2$ с резко анизотропным эффективным g -фактором. При этом локальные магнитные оси парамагнитного центра, соответствующие экстремальным значениям g -фактора, определяются симметрией и характером внутрискристаллического поля, а сумма главных значений эффективного g -фактора не превосходит 13 [4]. Как правило, спектр ЭПР наблюдается при низких температурах. Повышение температуры приводит к резкому уширению резонансной линии и уменьшению ее интенсивности.

Спектр резонансного поглощения соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ заметно отличается от обычно наблюдаемых. Характерные особенности спектра поглощения иона Co^{2+} в парамагнитной фазе многоподрешеточного магнетика $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не позволяют объяснить следующие экспериментальные факты: наличие нескольких линий поглощения с величинами g -фактора, превышающими предельные значения для «почти» свободного иона, наличие начального расщепления в спектре возбуждений и аномальное температурное поведение интенсивности низкополевых линий поглощения. Причина этих эффектов может быть обусловлена особенностями магнитной структуры и обменных взаимодействий в исследуемой системе. Как указывалось выше, в этой квазиодномерной системе область ближнего магнитного порядка простирается до 15–17 К, что позволяет рассматривать ее выше точки магнитного упорядочения как набор слабосвязанных ферромагнитных упорядоченных цепочек, длина которых (корреляционная длина) определяется температурой.

Для объяснения экспериментально полученных результатов была использована спин-кластерная модель, впервые введенная Дате и Мото-

кава для объяснения магнитного резонанса в квазиодномерном изинговском ферромагнетике $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Соотношение эффективных g -факторов для $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволяет также в первом приближении описывать его квазиодномерную магнитную структуру изинговской моделью обменных взаимодействий.

Концепция спиновых кластеров, по модели Дате и Мотокава, состоит в наличии в обменно-связанной ферромагнитной изинговской цепочке термически возбужденных групп спинов с моментами, перевернутыми по отношению к остальной цепочке. Спин-кластерный резонанс заключается в возбуждении (перевороте) под действием высокочастотного поля одного ($n = 1$) или нескольких ($n = 2, 3$ и т.д.) спинов на краю кластера. Гамильтониан этой системы имеет вид

$$H = -2J \sum_i S_i S_{i+1} - g_z \mu_B H \sum_i S_i. \quad (2)$$

Учет слабых взаимодействий дает энергию возбуждения n -кратных кластеров в изинговской ферромагнитной цепочке с эффективным спином $S = 1/2$ [6]:

$$E_n = 2|J| + n \sum_i \alpha_i J_i + n \mu_B H, \quad (3)$$

где α_i содержит информацию об особенностях локального магнитного упорядочения; $\mu = g \mu_B S$ — магнитный момент узла цепочки и n — количество узлов в кластере. Поскольку вдоль оси \mathbf{b} обменное взаимодействие в цепочке $J/k = 15,4$ К, возбужденный уровень будет находиться при низких температурах над основным состоянием на расстоянии 22 см^{-1} и поглощение в микроволновой области должно отсутствовать. Однако при повышении температуры, когда возникают термически возбужденные спин-кластеры, появляется возможность наблюдения переходов внутри возбужденного уровня, соответствующих изменению количества узлов в кластере n , т.е. дополнительному перевороту одного или нескольких спинов на краю кластера. Частота такого резонансного перехода будет определяться изменением энергии системы при изменении длины кластера на n узлов:

$$h\nu = n(\Delta E + 2\mu H), \quad (4)$$

где

$$\Delta E = 4J_2 + 2J_1, \quad (5)$$

а J_1 и J_2 — слабые ферромагнитный и антиферромагнитный обменные параметры. Дате и Мотокава назвали такие переходы спин-кластерным резонансом.

Исходя из этой модели можно интерпретировать результаты исследования частотно-полевых зависимостей спектра поглощения соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представленных на рис. 5. Сплошные линии соответствуют выражению (4) для случаев $n = 1$ и $n = 2$, согласно которому угловые коэффициенты пропорциональны значениям эффективных g -факторов для обеих компонент спектра, а начальные расщепления $\Delta E_{1(2)}$ должны отличаться вдвое. Полученные значения $g_{1z} = 6,57 \pm 0,05$, $g_{2z} = 11,8 \pm 0,05$ и $\Delta E_1 = 1,9$ кЭ, $\Delta E_2 = 4,9$ кЭ близки к этому соотношению.

Используя эти величины, можно оценить обменные параметры исследуемой системы. Напомним, что магнитная структура соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может рассматриваться как совокупность ферромагнитных цепочек со слабым межцепочечным ферромагнитным взаимодействием, в то время как ферромагнитные плоскости связаны очень слабым антиферромагнитным обменом. Поэтому внешнее поле $H_c = 64$ Э, приложенное вдоль оси анизотропии, разрушает слабые антиферромагнитные взаимодействия и переводит систему в ферромагнитное состояние.

В модели эффективного поля межплоскостной обмен можно оценить из соотношения $2zJ_2S^2 = g \mu_B S H_c$ при $z = 4$, $S = 1/2$ и $g = 6,57$, что приводит к величине $J_2 = -0,007$ К. Оценка J_1 из выражений (4) и (5) дает значение $0,16$ К ($n = 1$) и $0,202$ К ($n = 2$), среднее значение $J_1 = 0,18$ К. Далее, используя известную формулу Онзагера для прямоугольной изинговской решетки [7] $\text{sh}(J/kT_N) \text{sh}(J_1/kT_N) = 1$ и усредненное значение J_1 , получаем $J = 15,6$ К. Эта оценка хорошо согласуется со значениями, полученными другими авторами: $15,4$ К [1], $13,3$ К, [2] и $14,7$ К [6], а соотношение обменных параметров, полученное на основании этих результатов, подтверждает высокую степень магнитной одномерности исследуемой системы.

Характерная особенность спин-кластерного резонанса связана с аномальной температурной зависимостью интенсивности поглощения I в сравнении с обычным магнитным резонансом. Согласно работам [8,9], для ферромагнитной изинговской цепочки интенсивность поглощения описывается следующим выражением:

$$I = \exp(-2J/kT)[1 - \exp(-\xi g \mu_B H/kT)], \quad (6)$$

где $\xi = [-\ln \{\text{th}(|J|/2kT)\}]^{-1}$ — корреляционная длина для одномерного изинговского магнетика [10].

На рис. 6 представлена температурная зависимость интенсивности поглощения (сплошная кривая), рассчитанная по формуле (6) для кластера $n = 2$, где $J/k = 15,4$ К и $g\mu_B H = 3,43$ К. Как видно на рис. 6, качественное и количественное описание экспериментальных данных достаточно хорошее. Некоторое расхождение при высоких температурах связано, по-видимому, с уширением линии и неточностью оценки интенсивности. Кроме того, выражение (6) получено для изолированной изинговской цепочки без учета слабых межцепочечных взаимодействий. Аналогичным образом описывается температурное поведение интенсивности линии поглощения и для кластера $n = 1$. Резонансные линии для кластеров большей длины ($n > 2$) экспериментально не наблюдаются. Это вызвано, по-видимому, тем, что корреляционная длина цепочки l быстро уменьшается при повышении температуры и при характерных температурах эксперимента $l \approx 2$.

Таким образом, модель спин-кластерного резонанса достаточно хорошо описывает резонансные свойства иона Co^{2+} в решетке $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в парамагнитной фазе.

Наличие в спектре поглощения высокополевых слабоинтенсивных линий может быть обусловлено, по нашему мнению, наличием парамагнитных примесных ионов или дефектов системы. Это подтверждают характерные особенности таких линий: величины g -факторов, отсутствие их анизотропии, температурное поведение интенсивности поглощения.

Магнитоупорядоченная фаза

Следует отметить, что, хотя трехмерное магнитное упорядочение в $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ носит антиферромагнитный характер, в реальном резонансном эксперименте исследуется фактически ферромагнитная структура, поскольку, как уже упоминалось, при $H \rightarrow 0$ происходит метамгнитный фазовый переход в ферромагнитную структуру.

Поэтому для описания такой системы можно использовать гамильтониан одноподрешеточного ферромагнетика с орторомбической структурой, который в общем виде имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l,m} J_{l,m} \mathbf{S}_l \mathbf{S}_m - D \sum_l (S_l^z)^2 - E \sum_l [(S_l^x)^2 - (S_l^y)^2] + g\mu_B H_i \sum_l S_{li}, \quad (7)$$

где первое слагаемое описывает обменное взаимодействие, второе и третье — вклад аксиальной и

ромбической анизотропий и последнее учитывает внешнее магнитное поле.

Необходимо отметить, что ранее в работе [11] в соединении $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{NiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ авторы наблюдали влияние орторомбичности на спектр ферромагнитного резонанса. В [11] получены теоретические выражения для частотно-полевых зависимостей магнитного резонанса в одноподрешеточной модели при $S = 1$ и направлении внешнего поля перпендикулярно локальной оси \mathbf{z} , которые удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости. Однако авторы не обнаружили спектра поглощения вдоль легкой оси.

Решение этого гамильтониана для ферромагнетиков со спином $S = 3/2$ и теоретическое описание частотно-полевых зависимостей в научной литературе отсутствуют. Тем не менее качественно полученные экспериментальные зависимости соответствуют поведению резонансных частот орторомбического ферромагнетика при направлении внешнего магнитного поля параллельно и перпендикулярно легкой оси \mathbf{c} , которые получены в работе [11]. Это дало нам возможность экспериментально измерить константы аксиальной D и ромбической E анизотропии, а также оценить критические поля фазовых переходов в магнитном поле, равные соответственно $H_{\text{cr}1} \approx 29$ кЭ, $H_{\text{cr}2} \approx 35$ кЭ; $D = 18,75$ кЭ, $E = 6,28$ кЭ.

По-видимому, это первое экспериментальное наблюдение частотно-полевых зависимостей в двухосном квазиферромагнетике вдоль всех трех кристаллографических направлений.

Выводы

Таким образом, резонансные исследования соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в парамагнитной и магнитоупорядоченных фазах позволяют сделать следующие выводы.

1. Угловые зависимости линий поглощения при температуре $T > T_N$ дают основание говорить о возникновении двух магнитно-неэквивалентных центров с углом разворота θ' относительно оси \mathbf{c} , равным $\pm 12^\circ$.

2. Выше T_N в области ближнего порядка наблюдается спин-кластерный резонанс в сильно обменно-связанных изинговских ферромагнитных цепочках.

3. При температурах $T < T_N$ в магнитоупорядоченной фазе изучены зависимости $\nu(H)$ ферромагнитного резонанса. Показано, что при $H = 0$ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$) и $H \rightarrow 0$ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$) в квазиферромагнетике $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ существуют две щели в спектре спиновых волн. Определены величины

эффективных параметров магнитного взаимодействия в этом кристалле.

В заключение нужно отметить, что в данном сообщении приводятся только предварительные экспериментальные результаты и исследование $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ продолжается.

1. D. B. Losee, J. N. McElearney, G. E. Shankle, R. L. Carlin, P. J. Cresswell, and W. T. Robinson, *Phys. Rev.* **B8**, 2185 (1973).
2. H. A. Groenendijk and A. J. van Duynveldt, *Physica* **B115**, 41 (1982).
3. R. D. Spence and A. C. Botterman, *Phys. Rev.* **B9**, 2993 (1974).
4. В. Лоу, *Парамагнитный резонанс в твердых телах*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
5. M. Date and M. Motokawa, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 1111 (1966).
6. A. C. Phaff, C. H. W. Swuste, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev.* **B25**, 6570 (1982).
7. L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
8. M. Date and M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 41 (1968).
9. Y. Ajiro, K. Adachi, and T. Sharyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 1 (1981).
10. M. Steiner, J. Villain, and C. G. Windsor, *Adv. Phys.* **25**, 87 (1976).

11. А. Г. Андерс, В. Г. Борисенко, С. В. Волоцкий, Ю. В. Переверзев, *ФНТ* **15**, 39 (1989).

The resonance properties of the Ising
quasi-one-dimensional magnet
 $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in paramagnetic and
magnetoordered phases

M. I. Kobets, E. N. Khatsko, V. A. Pashchenko,
A. S. Chernyi, K. G. Dergachev, and
V. G. Borisenko

The angular, frequency-field and temperature dependences of magnetic resonance of the quasi-one-dimensional Ising-like magnet $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the paramagnetic phase are studied. The experimental results are explained in the model of spin cluster resonance in strong exchange-coupled spin chain. The frequency-field dependencies of the ferromagnet resonance spectrum of $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are studied along the crystallographic directions **a**, **b**, **c** at $T < T_N$. It is shown that the spin wave spectrum of this quasi-ferromagnetic at $H \rightarrow 0$ has two gaps ($\nu_1 = 70.1$ GHz and $\nu_2 = 52.5$ GHz).