

ОБНАРУЖЕНИЕ ОБМЕННЫХ МОД АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*В.В.Еременко, В.М.Науменко, Ю.Г.Пашкевич,
В.В.Пишко*

В субмиллиметровой области спектра в антиферромагнитном кристалле $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обнаружены две слабые линии поглощения. Исследованы зависимости их частот, поляризации и интенсивностей от магнитного поля. Линии однозначно идентифицированы как обменные моды антиферромагнитного резонанса (АФМР).

Большинство физических свойств дигидрата хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, являющегося орторомбическим антиферромагнетиком (АФ) ниже температуры Нееля $T_N = 4,3\text{K}$, удовлетворительно описывается в рамках двухподрешеточной модели. Однако по данным нейтронографических исследований изоморфного ему $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ обычно считается, что и это соединение имеет четыре магнитных подрешетки (рис. 1) с расположением магнитных моментов спинов ионов Cu^{2+} в плоскости ac . Основное состояние $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуется векторами $\mathbf{L} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4$ и $\mathbf{I} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$, причем $L \gg I$. Тогда вектор \mathbf{L} является главным вектором антиферромагнетизма, а \mathbf{I} можно назвать вектором слабого антиферромагнетизма. Число мод АФМР должно быть равно числу магнитных подрешеток. Две нижние моды к настоящему времени тщательно изучены (следует отметить, что именно при измерениях на $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был открыт АФМР²), а обнаружение и исследование двух верхних мод позволило бы окончательно доказать существование четырех подрешеток в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и получить новые данные о магнитных свойствах кристалла.

В теоретических работах^{3,4}, посвященных исследованию АФМР в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в модели четырех подрешеток, показано, что частоты верхних мод в отсутствие внешнего поля H пропорциональны среднему геометрическому из антиферромагнитного и ферромагнитного обменных интегралов (поэтому эти моды называются обменными). Обменным модам (ОМ) соответствует однородная прецессия спинов подрешеток, при которой наибольшую амплитуду колебаний имеют вектора слабого антиферромагнетизма \mathbf{I} , а "сж" спинов элемен-

тарной ячейки как целое не колеблется. В этом смысле ОМ являются аналогом оптических фононов. Нижним „акустическим” модам (АМ) АФМР соответствуют колебания „ежа” спинов как целого, т. е. малые отклонения преимущественно главного вектора антиферромагнетизма L от положения равновесия. Важно отметить, что для исследования ОМ выбран кристалл с магнитными ионами Cu^{2+} , у которых спин $S = 1/2$, поскольку для ионов с $S \geq 1$ наличие одноионной анизотропии может привести к появлению дополнительных возбуждений, обусловленных переходами с несохранением проекции спина, энергия которых порядка обменной. Однако эти возбуждения не являются обменными модами, поскольку они не связаны с числом подрешеток АФ. До настоящего времени сообщалось о наблюдении возбуждений на обменных частотах (например, методом комбинационного рассеяния света ⁵ и неупругого рассеяния нейтронов ⁶) лишь для АФ кристаллов со спинами ионов $S \geq 1$, что приводит к неоднозначности интерпретации.

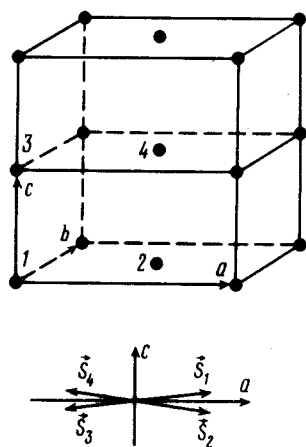


Рис.1

Рис.1. Магнитная структура $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кружками обозначены ионы Cu^{2+} . a, b, c – кристаллографические оси. Спины ионов 1, 2, 3, 4 (соответственно S_1, S_2, S_3, S_4) образуют „еж” спинов элементарной ячейки

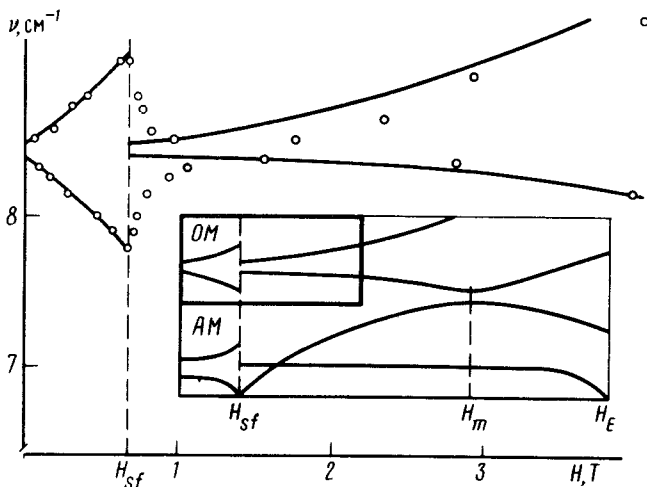


Рис.2

Рис.2. Зависимость частот обменных мод от магнитного поля в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $T = 2\text{K}$, $h_{\omega} \parallel H \parallel a$ – оси, отклонение H от оси a – около 5° . Сплошные линии – расчетные. На вставке выделена исследованная область

Наблюдение обменных мод АФМР в экспериментах по поглощению представляет значительные трудности, поскольку интенсивность соответствующих им линий мала и пропорциональна величине неколлинеарности подрешеток. Неколлинеарность определяется отношением константы Дзялошинского (в инвариантах свободной энергии вида DLI) к обменной. При $D = 0$ ОМ вовсе не возбуждается.

Эксперимент проводился на импульсном субмиллиметровом спектрометре проходного типа ⁷. Для выполнения условий возбуждения ОМ ^{3, 4} (поляризация магнитного вектора СВЧ излучения $h_{\omega} \parallel H \parallel a$ – легкой оси) использовался соленоид Гельмгольца. Образец имел форму куба с ребром 3 мм и огранкой вдоль кристаллических осей. СВЧ излучение распространялось вдоль b оси.

Вблизи частоты $8,4 \text{ см}^{-1}$ мы наблюдали две слабые линии поглощения с поляризацией $h_{\omega} \parallel H \parallel L$. При $H = 0,27\text{T}$ интенсивность в максимуме (с точностью $\pm 20\%$), интегральная интенсивность ($\pm 50\%$) и ширина линий по полу максимуму ($\pm 20\%$) составляли для

высоочастотной линии — $0,08 \text{ см}^{-1}$; $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2}$ и $0,07 \text{ см}^{-1}$; для низкочастотной — $0,12 \text{ см}^{-1}$; $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2}$ и $0,07 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Интенсивность линий поглощения АМ в данном кристалле оказалась на $2 \div 3$ порядка выше. С ростом H (при $H < H_{sf}$ — поля спин-флор перехода) интенсивность нижней моды падает, а верхней растет, так что вблизи H_{sf} их интенсивности сравниваются. При приближении температуры к T_N частоты линий уменьшаются, а сами линии размываются. Поляризация линий и поведение их интенсивности в магнитном поле соответствует поведению ОМ, описанному в ⁴. На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость частот наблюдаемых линий от магнитного поля. Там же на вставке схематически изображена теоретическая частотно-полевая зависимость АФМР четырехподрешеточного ромбического АФ типа $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при H , параллельном легкой оси. В поле $H \gtrsim H_{sf} = 0,7 \text{ Т}$ наблюдается сближение частот линий поглощения, характерное для ОМ. Наличие линий поглощения на участке сближения в интервале полей $0,7 \div 1,0 \text{ Т}$ вместо разрывов при $H = H_{sf}$ для ОМ, изображенных на вставке, обусловлено, по-видимому, отклонением в эксперименте поля от легкой оси. В качестве примера на рис. 3 приведены спектрограммы линий поглощения на частоте $8,8 \text{ см}^{-1}$.

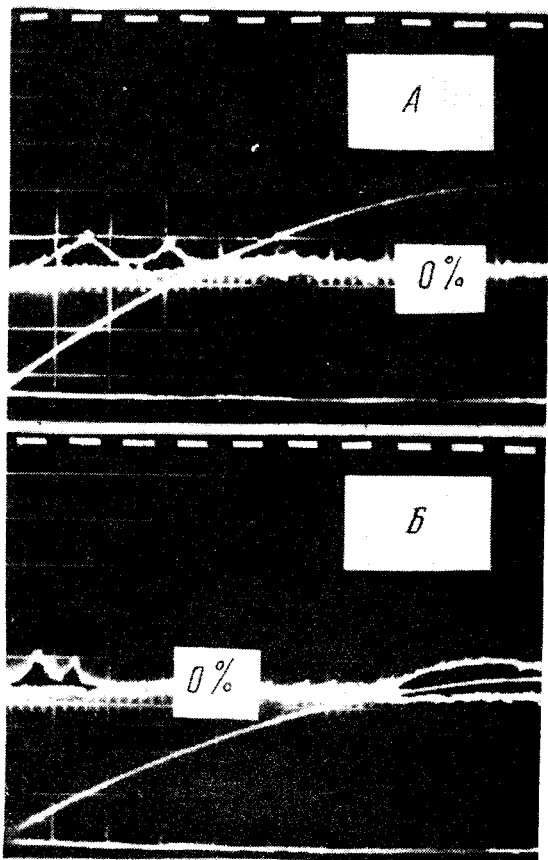


Рис.3. Спектрограммы линий поглощения на частоте $8,8 \text{ см}^{-1}$. 0% — калибровочный уровень сигнала поглощения ⁷. В отличие от ⁷, коэффициент усиления канала сигнала увеличен в 2,5 раза; пунктиром обозначен уровень, соответствующий величине поглощения 40%. Максимальное поле составляет: а) — 1,45 Т; б) — 2,8 Т

Совокупность перечисленных фактов позволяет однозначно идентифицировать наблюдаемые линии поглощения как обменные моды АФМР в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Если в формулах работы ⁴ пренебречь взаимодействием ионов 1 и 4 (т.к. они являются следующими за ближайшими соседями), то по значениям частот ОМ при $H = 0$, $\nu_1 = 8,48 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 8,38 \text{ см}^{-1}$ можно определить характеристическое поле $H_{E_3} = (3,53 \pm 0,03) \text{ Т}$ (в обозначениях ⁴), прямо пропорциональное интегралу ферромагнитного обмена. Здесь использовалось значение поля схлопывания подрешеток (прямо пропорциональное интегралу ан-

тиферромагнитного обмена) $H_E = 15,8 \text{ Т}$, приведенное в ⁸. Используя эти величины мы провели расчет зависимости $\nu(H)$ по формулам ⁴, представленным на рис. 2 сплошными линиями. Отклонение расчетных значений от экспериментальных обусловлено неточной ориентацией H относительно a -оси. Величина D может быть определена из соотношения ⁴ $l/L = D/H_{E_3}$. По данным нейтронографии ¹ $l/L = 0,1$, тогда $D = 0,353 \text{ Т}$.

В поле $H_m = 7, 8 \text{ Т}$ (см. вставку рис. 2) пересечение обменной и акустической мод не должно происходить даже при строгой ориентации H вдоль a , поскольку эти моды, согласно ⁴, имеют одинаковую симметрию. Можно показать, что минимальное расстояние между их частотами прямо пропорционально D . По нашим расчетам при $D = 0,353 \text{ Т}$ оно равно $0,52 \text{ см}^{-1}$.

В ближайшее время нами будут проведены эксперименты в более сильных полях, что позволит точно определить D , H_{E_3} и величину взаимодействия ионов 1 и 4, пользуясь только данными АФМР эксперимента, что особенно важно для данного кристалла, нейтронографические исследования которого сильно затруднены.

В заключение авторы выражают благодарность В.Т.Телепе за содействие работе и предоставление монокристаллов, В.Г.Баряхтару и В.Л.Соболеву — за интерес к работе и А.В.Клочко — за помощь в эксперименте.

Литература

1. *Umabayashi H., Shirane G., Frezer B.C., Cox D.E.* Phys. Rev., 1968, **167**, 519.
2. *Ubbink J., Poulis N.J., Gerritsen H.J., Gorter C.J.* Phys. 1952, **18**, 361.
3. *Joenk R.J.* Phys. Rev., 1962, **126**, 565.
4. *Пашкевич Ю.Г., Соболев В.Л., Телепа В.Т.* ФНТ, 1982, **8**, 705.
5. *Hart T.R., Adams S.B., Temkin H.* In Proc. Third Int. Conf. Light Scattering in Solids, Flammarion Sciences, 1976, Paris, p. 254–263.
6. *Shapiro S.M., Axe J.D., Remeika J.P.* Phys. Rev. B, 1974, **10**, 2014.
7. *Науменко В.М., Еременко В.В., Клочко А.В.* ПТЭ, 1981, №4, 159.
8. *Date M., Motokawa M., et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1975, **39**, 878.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук СССР

Донецкий физико-технический
институт Академии наук СССР

Поступила в редакцию
7 июня 1983 г.