

# Влияние дегидратации на ферримагнитный резонанс в монокристаллах $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})-pn\text{H}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

© Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: morgunov20072007@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 28 января 2009 г.)

В хиральном молекулярном магнетике  $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})-pn\text{H}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  исследовано влияние структурных фазовых переходов, вызванных дегидратацией, на спектры ферримагнитного резонанса для трех кристаллических модификаций. Установлены различия констант поля анизотропии и обменного взаимодействия, вызванные изменением размерности магнитного упорядочения при фазовых переходах. В дегидратированной аморфной фазе помимо ферримагнитного резонанса обнаружены дополнительные изотропные линии магнитного резонанса, отвечающие состоянию спинового стекла.

PACS: 75.50.Xx, 76.50.+g

## 1. Введение

Одним из недавних достижений молекулярного магнетизма является синтез серии хиральных металл-органических ферримагнетиков с цианидными обменными связями между ионами переходных металлов [1–6]. Одним из таких соединений является кристаллический материал  $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})-pn\text{H}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ , где  $(\text{S})-pn$  — 1,2-диаминопропан [1]. В этом соединении с относительно высокой температурой Кюри, получившем название Green Needle (GN), было обнаружено множество новых явлений, индуцированных хиральностью структуры и геликоидальным распределением спиновой плотности: магнитооптический дихроизм [1], необычная температурная зависимость эффективного магнитного момента, объясняемая дефектами магнитной структуры — хиральными спиновыми солитонами [2,3], наличие spin-flip-переходов в сильных магнитных полях [4]. Сочетание всех этих эффектов привлекает внимание к дальнейшему исследованию GN и установлению закономерностей возникновения магнитного упорядочения новых типов, не существующих в естественных природных материалах.

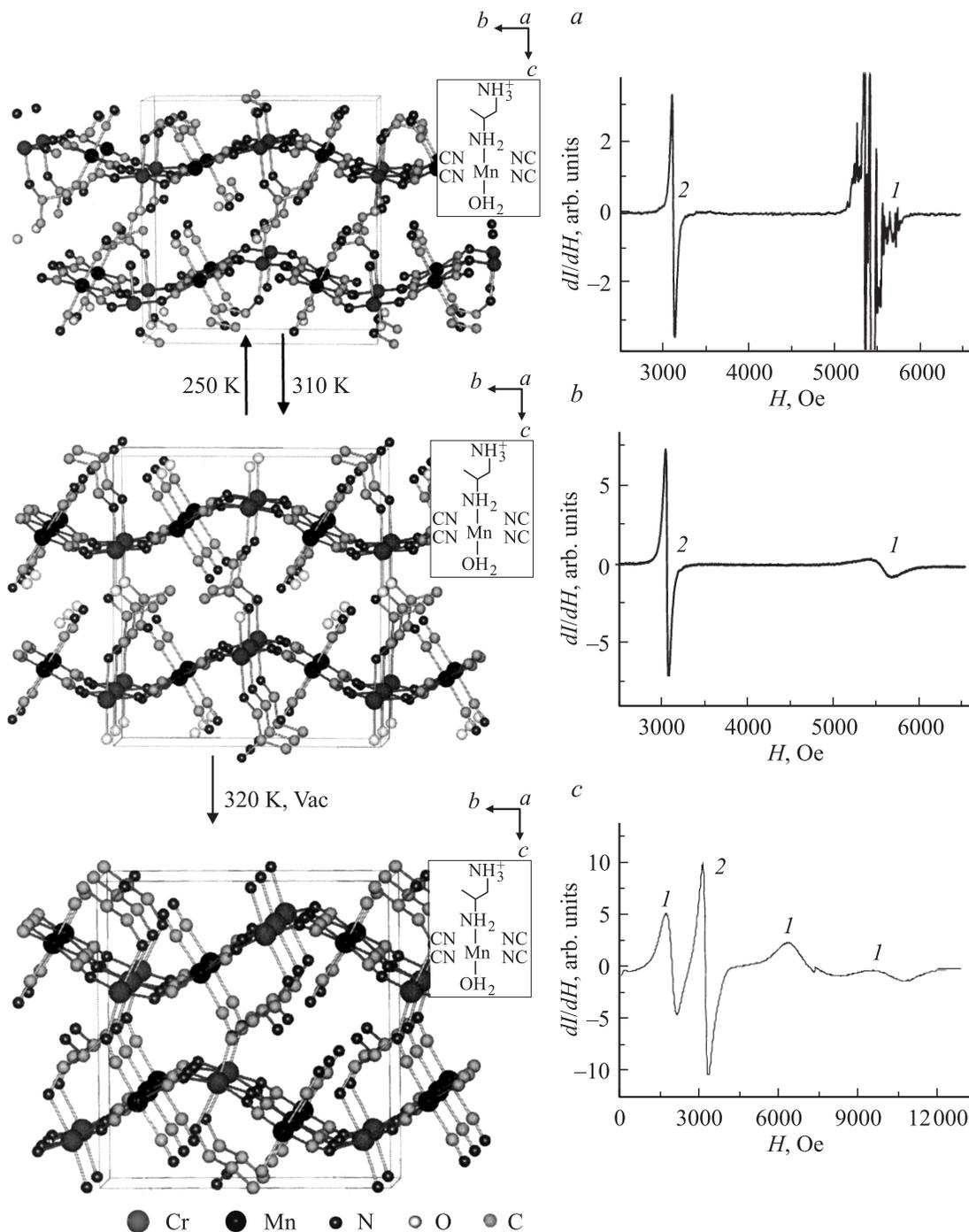
Кристаллы GN в фазе I образованы квазидвумерными волнистыми слоями (рис. 1, *a*), расположенными в плоскости *ab*, состоящими из чередующихся атомов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , связанными между собой группами CN. Отдельные слои связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Атомы  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении шести атомов углерода C, а для атомов  $\text{Mn}^{2+}$  октаэдрическое окружение образовано пятью атомами азота N и одним атомом кислорода O. Длинная ось координационного октаэдра атома  $\text{Mn}^{2+}$  при перемещении вдоль оси кристалла *c* испытывает вращение вокруг нее, т. е. кристаллическая структура GN характеризуется хиральностью.

Необычным свойством этих кристаллов являются множественные фазовые переходы, связанные с гидратацией/дегидратацией. В зависимости

от условий получения молекулярный ферримагнетик  $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})-pn\text{H}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  может находиться в трех фазах, атомная и магнитная структуры которых были установлены в [4,5]. Первоначально синтезированный образец кристаллов GN находится в фазе I (рис. 1, фаза I). Магнитные свойства этой фазы и ферримагнитный резонанс (ФМР) в ней были подробно описаны в [3,6], где было установлено, что анизотропия формы образца не вносит вклад в ориентационные зависимости спектров ФМР, которые отражают поле анизотропии кристаллической решетки.

При подогреве образца до температуры  $T = 310$  К в воздушной атмосфере при 100% влажности происходит обратимый структурный фазовый переход фазы I в фазу II (рис. 1, фаза II), связанный с изменением позиции группы  $\text{CH}_3$ . Если в дальнейшем образец выдерживается в вакууме при температуре  $T = 320$  К, происходит дегидратация кристаллов фазы II, т. е. из каждой элементарной ячейки теряется две молекулы кристаллогидратной воды. Так образуется фаза III кристаллов GN (рис. 1, фаза III). Эти преобразования обратимы — при комнатной температуре кристаллы фазы III вбирают из окружающего воздуха воду, т. е. происходит регидратация, и фаза III снова обратимо переходит в фазу I. Во всех трех фазах кристаллы GN имеют ромбическую пространственную группу  $P2_12_12_1$  и являются ферримагнетиками с температурами Кюри  $T_c = 38$  К в фазе I,  $T_c = 40$  К в фазе II и  $T_c = 73$  К в фазе III [6]. Методом нейтронной дифракции было установлено [7], что магнитные группы симметрии для антиферромагнитного упорядочения подрешеток хрома и марганца для фаз I и II соответствуют  $\Gamma_4$ , а для фазы III магнитная симметрия отвечает группе  $\Gamma_{2x}\Gamma_{3yz}$ . Это позволяет ожидать сходство параметров магнитной анизотропии между фазами I и II и их отличие от фазы III.

Авторам не известно об исследованиях поля анизотропии и его взаимосвязи с фазовыми превращениями в кристаллах GN, для которых были получены лишь



**Рис. 1.** Атомная структура (слева) и соответствующие спектры ФМР (справа) монокристаллов Green Needle для фаз I (a), II (b) и III (c). Угол  $\phi$  между направлением постоянного магнитного поля и осью кристаллов  $c$  равен  $120^\circ$ ,  $T = 3$  K. Группа линий 1 — спектр исследуемого кристалла Green Needle, линия 2 соответствует сигналу калибровочного образца  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

температурные и полевые зависимости намагниченности. В частности, для фаз II и III не проводилось исследований спектров ФМР и их сравнительного анализа с фазой I. Поэтому целью этой работы является обнаружение влияния кристаллических структурных фазовых переходов, вызванных дегидратацией монокристаллов GN, на их спектры ФМР, а также на параметры поля анизотропии и обменного взаимодействия.

## 2. Методика экспериментов и приготовление образцов

Монокристалл GN имел форму тонкой прямоугольной пластинки размером  $\sim 2 \times 0.3 \times 0.01$  mm. Для изучения электронного парамагнитного резонанса на кристаллах GN использован спектрометр Bruker ESP 300E X-диапазона, работающий на частоте  $\sim 9.4$  GHz с прямоуголь-

ным резонатором  $H_{102}$ , частотой модуляции 100 кГц и диапазоном развертки постоянного магнитного поля  $H = 0-1.5$  Т. Кристалл GN помещался в пучность магнитного поля. В ходе проведения измерений контролировалась добротность резонатора 4000–10 000. Спектры ЭПР записывали в виде зависимости первой производной мнимой части магнитной восприимчивости  $d\chi/dH$  от величины магнитного поля. Температура варьировалась в диапазоне 3–291 К. В качестве калибровочного образца магнитной восприимчивости использовались монокристаллы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Магнитная восприимчивость образца получена двукратным интегрированием спектра ЭПР.

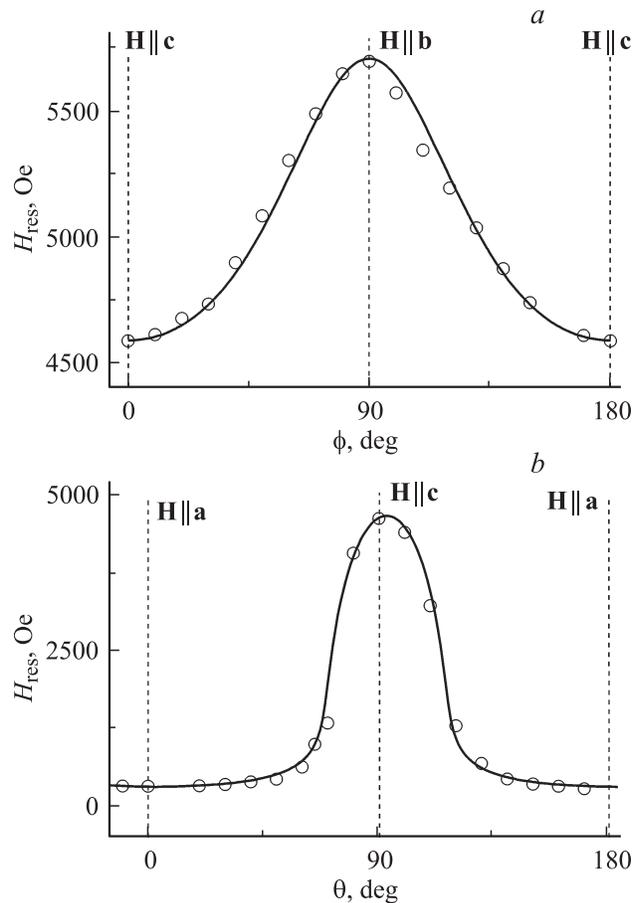
Все измерения проводили на одном и том же образце, находящемся в различных фазовых состояниях, создаваемых согласно условиям, описанным во Введении. При фазовом переходе форма образца и его размеры существенно не изменялись.

### 3. Экспериментальные результаты

При температурах, больших соответствующих температур Кюри каждой из фаз (т.е. в парамагнитном состоянии), в кристаллах наблюдается одиночная линия лоренцевой формы. Спектры ФМР для каждой из фаз I, II, III при низких температурах (в магнитоупорядоченном состоянии) представлены на рис. 1 вместе с соответствующими кристаллическими структурами фаз. Спектры ФМР исследуемого кристалла обозначены цифрой 1, а спектр калибровочного образца  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , находившегося в одном капилляре вместе с исследуемым образцом, обозначен цифрой 2.

В фазе I наблюдаются множественные резонансные линии, которые, как было показано в [2,3], являются наложением спектров спин-волнового и спин-солитонного резонансов (рис. 1, *a*). Самая интенсивная из них отвечает возбуждению однородной спиновой прецессии, т.е. нулевой моды ферримагнитного резонанса. Эта линия будет использована нами для определения угловых зависимостей ФМР и поля параметров анизотропии. В фазе II наблюдается одиночная линия лоренцевой формы, обладающая сильной анизотропией (рис. 1, *b*). В спектре фазы III имеются одна сравнительно узкая линия в слабых полях и несколько широких линий в сильных полях (рис. 1, *c*).

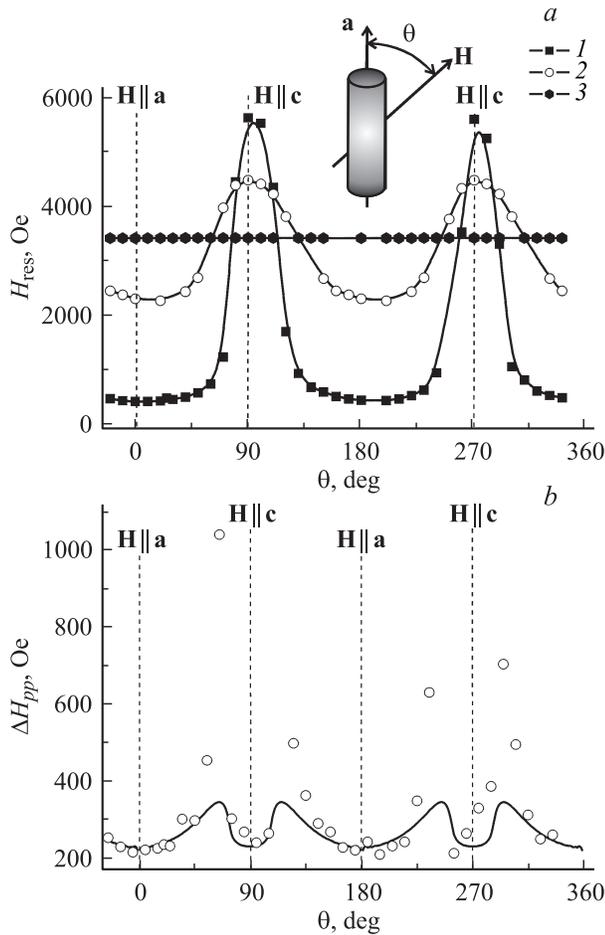
3.1. Анизотропия ФМР фазы I. Для определения параметров поля анизотропии монокристалла GN фазы I были получены полярная и азимутальная зависимости спектра ЭПР от углов  $\phi$  и  $\theta$  между постоянным магнитным полем спектрометра  $\mathbf{H}$  и осями кристалла  $c$  и  $a$  соответственно при температуре 3 К (рис. 2, *a, b*). Для получения этих зависимостей кристалл вращали в плоскости  $bc$  (рис. 2, *a*) и в плоскости  $ac$  (рис. 2, *b*). При температуре  $T = 3$  К увеличение угла  $\theta$  от 0 до  $90^\circ$  приводит к увеличению резонансного поля  $H_{\text{res}}$  до максимума. При дальнейшем увеличении угла  $\theta$  резонансное поле уменьшается, достигая минимума при



**Рис. 2.** Зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  спектра ФМР монокристалла Green Needle фазы I от угла  $\phi$  между направлением постоянного магнитного поля и осью  $c$  кристалла (*a*) и от угла  $\theta$  между направлением постоянного магнитного поля и осью  $a$  кристалла (*b*) при температуре  $T = 3$  К. Сплошными линиями показана аппроксимация теоретическими зависимостями, описанными в тексте.

$\theta = 180^\circ$ . Температурные зависимости основной моды ферримагнитного резонанса и всего спектра в целом подробно описаны в [2,6].

3.2. Анизотропия и температурные зависимости ФМР фазы II. Для определения параметров поля анизотропии монокристалла GN фазы II была получена зависимость вида спектра ЭПР от угла  $\theta$  между постоянным магнитным полем спектрометра  $\mathbf{H}$  и осью  $a$  кристалла. Угловые зависимости были получены при температурах 3, 35 и 70 К вращением в плоскости  $ac$  (рис. 3, *a*). При температуре  $T = 3$  К увеличение угла  $\theta$  от 0 до  $90^\circ$  приводит к увеличению резонансного поля  $H_{\text{res}}$ , при дальнейшем увеличении угла  $\theta$  резонансное поле уменьшается, достигая минимума при  $\theta = 180^\circ$ . При увеличении угла  $\theta$  от  $180^\circ$  до  $270^\circ$  резонансное поле  $H_{\text{res}}$  вновь возрастает, достигая максимума (рис. 3, *a*). С увеличением угла  $\theta$  от  $270^\circ$  до  $360^\circ$  резонансное поле уменьшается. На зависимости ширины  $\Delta H_{pp}$  линии 2 спектра ЭПР от угла  $\theta$



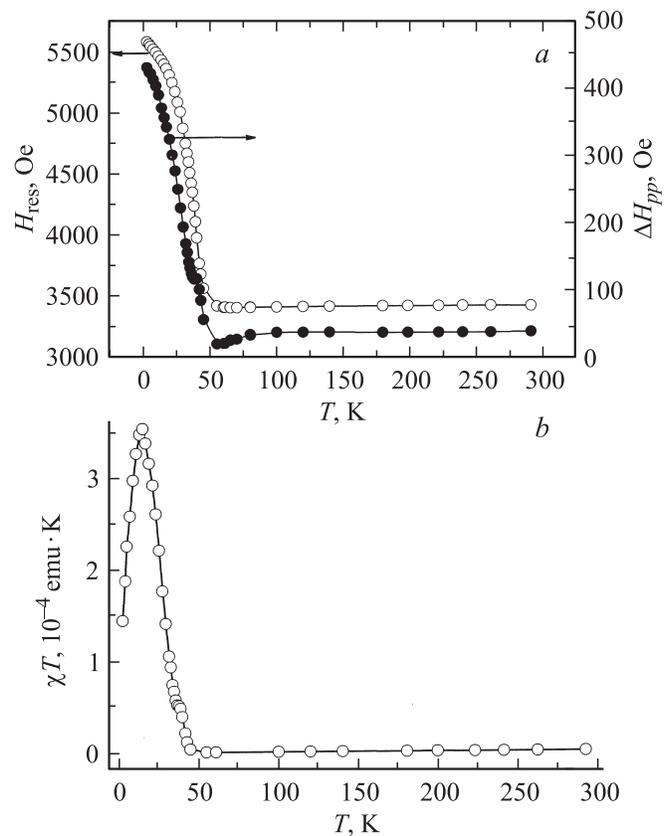
**Рис. 3.** а) Полярные зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  спектра ФМР монокристалла Green Needle фазы II от угла  $\theta$  между направлением постоянного магнитного поля и осью  $a$  кристалла при температуре  $T = 3$  (1), 35 (2) и 70 К (3). На вставке показана ориентация кристалла в постоянном магнитном поле  $H$ . Сплошными линиями показана аппроксимация теоретическими зависимостями, описанными в тексте. б) Полярная зависимость ширины  $\Delta H_{pp}$  линии спектра ФМР монокристалла Green Needle фазы II от угла  $\theta$  между направлением постоянного магнитного поля и осью  $a$  кристалла при температуре  $T = 3$  К. Сплошными линиями показана аппроксимация теоретическими зависимостями, описанными в тексте.

между осью  $a$  кристалла и направлением постоянного магнитного поля  $H$  при температуре  $T = 3$  К (рис. 3, б) наблюдаются четыре максимума различной амплитуды, два из которых отстоят „слева“ и „справа“ на  $\sim 20\text{--}30^\circ$  от  $\theta = 90^\circ$ , а два других находятся „слева“ и „справа“ на расстоянии  $\sim 20\text{--}30^\circ$  от  $\theta = 270^\circ$ .

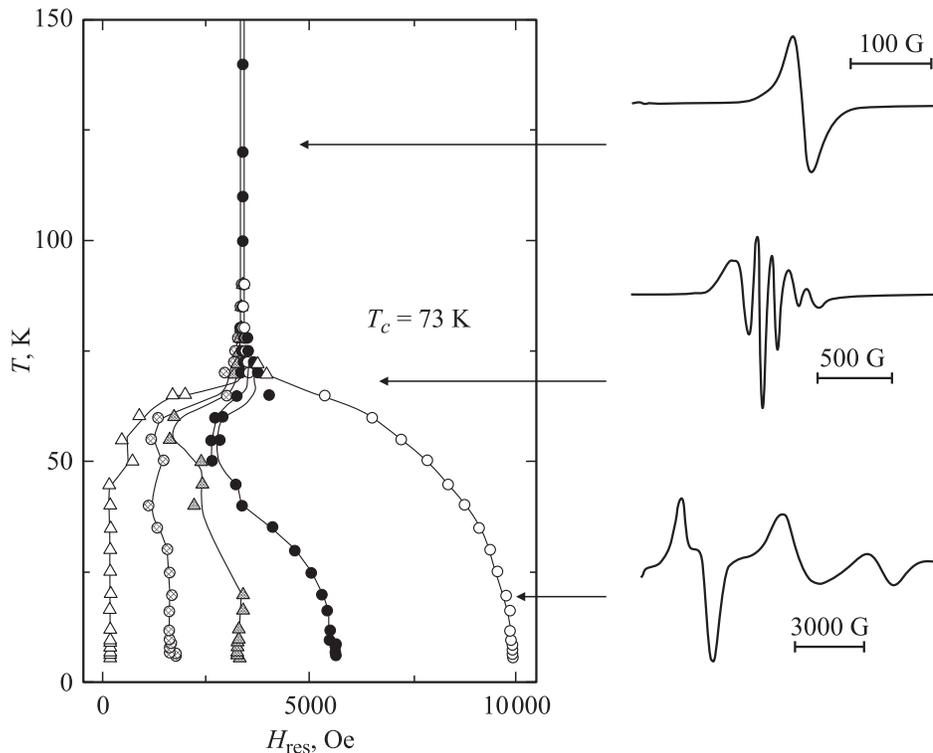
При увеличении температуры до 35 К наблюдается угловая зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$ , сходная с угловой зависимостью при  $T = 3$  К, но с меньшими значениями максимального резонансного поля при  $\theta = 90$  и  $270^\circ$  и большими значениями минимального резонансного поля при  $\theta = 0$  и  $180^\circ$  (рис. 3, а). Это указывает на уменьшение поля анизотропии с ростом температуры. При температуре  $T = 70$  К резонансное

поле  $H_{\text{res}}$  практически не зависит от угла  $\theta$  между постоянным магнитным полем и осью  $a$  кристалла, т.е. линия магнитного резонанса в парамагнитном состоянии становится изотропной (рис. 3, а). Ширина  $\Delta H_{pp}$  линии при температурах  $T = 35$  и  $70$  К зависит от угла  $\theta$  гораздо слабее, чем при  $T = 3$  К (на рисунке не показана).

Для определения типа магнитного упорядочения и его критической температуры была измерена зависимость вида спектра ЭПР от температуры в диапазоне  $T = 4\text{--}300$  К. Постоянное магнитное поле  $H$  было параллельно оси  $b$  кристалла и перпендикулярно оси  $a$ . При уменьшении температуры  $T$  от 300 до 100 К резонансное поле  $H_{\text{res}}$  и ширина  $\Delta H_{pp}$  линии остаются постоянными с точностью проведения эксперимента (рис. 4, а). Дальнейшее понижение температуры от 100 до 55 К приводит к уменьшению ширины  $\Delta H_{pp}$  в  $\sim 1.6$  раза и не изменяет резонансного поля. Уменьшение температуры от 55 до 4 К вызывает резкий рост как резонансного поля  $H_{\text{res}}$ , так и ширины  $\Delta H_{pp}$  резонансной линии (рис. 4, а). Для определения критической температуры магнитного упорядочения нами была построена температурная зависимость произведения  $\chi T$  высокочастотной магнитной восприимчивости  $\chi$  на температуру  $T$ . В таких координатах парамагнитному



**Рис. 4.** Температурная зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и ширины  $\Delta H_{pp}$  (а) и произведения магнитной восприимчивости на температуру  $\chi T$  линии 2 спектра ФМР для монокристалла Green Needle фазы II. Постоянное магнитное поле  $H$  параллельно оси  $b$  кристалла и перпендикулярно оси  $a$ .



**Рис. 5.** Зависимость резонансных полей  $H_{\text{res}}$  линий спектра ФМР монокристалла Green Needle фазы III от температуры  $T$ . Различные символы соответствуют разным резонансным линиям.

образцу соответствует прямая линия, параллельная оси абсцисс. Отклонение от этой зависимости позволяет судить о величине и знаке обменного взаимодействия. В интервале температур  $T$  от 300 до 55 К зависимость  $\chi T$  остается постоянной, а уменьшение  $T$  от 55 до 15 К приводит к быстрому росту произведения  $\chi T$ . Дальнейшее понижение температуры до 4 К вызывает уменьшение  $\chi T$  (рис. 4, *b*). Полученные зависимости хорошо согласуются с температурными зависимостями магнитного момента образца, полученного в постоянном магнитном поле в СКВИД-магнитометре [4].

3.2. Анизотропия и температурная зависимость ФМР фазы III. Для фазы III монокристалла GN, как и для фазы II, были получены зависимости спектра ФМР от температуры  $T$  в диапазоне от 4 до 300 К в случае, когда поле спектрометра  $\mathbf{H}$  параллельно оси  $c$  кристалла, а также угловые зависимости при температуре  $T = 4$  К.

В диапазоне температур 73–300 К в спектре ЭПР наблюдается одна линия, которой соответствует резо-

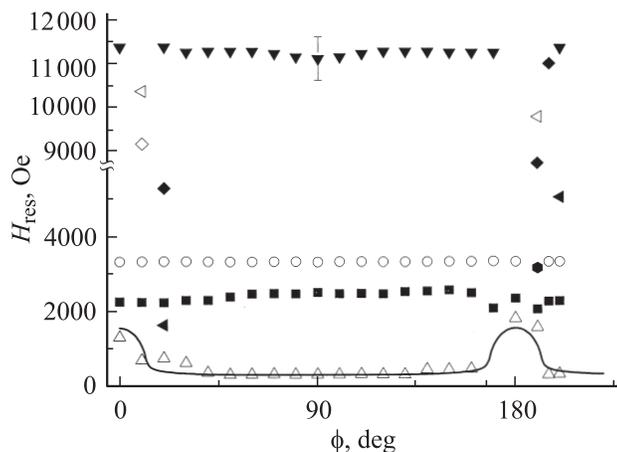
нансное поле  $H_{\text{res}} = 3400$  Oe (рис. 5). Понижение температуры ниже точки Кюри 73 К приводит к расщеплению одиночной линии на пять резонансных линий, у которых температурные зависимости резонансных полей различаются (рис. 5). Различаются и угловые зависимости этих линий, из которых лишь одна (в слабых полях) обладает заметной анизотропией. Остальные линии в пределах погрешности экспериментов были изотропны (рис. 6). При углах, близких к  $0^\circ$  (или  $180^\circ$ ), в сильных полях появляются дополнительные интенсивные линии, которые не наблюдаются в остальном диапазоне углов.

## 4. Обсуждение

4.1. Обменные взаимодействия. При температурах, больших  $\sim 40$  К, экспериментальные точки зависимости произведения  $\chi T$  магнитной восприимчивости на температуру от температуры  $T$  (рис. 4, *b*) фазы II GN с высокой точностью укладываются на прямую,

Параметры анизотропии второго и четвертого порядков в фазах I–III

Фаза	$K_{2\perp}, 10^6 \text{ erg/cm}^3$	$K_{2\parallel}, 10^6 \text{ erg/cm}^3$	$K_{4\perp}, 10^6 \text{ erg/cm}^3$	$K_{4\parallel}, 10^6 \text{ erg/cm}^3$
I	0.216	-0.059	0.036	-0.0085
II	0.210	-0.059	0.036	-0.0085
III	-1.17	0.045	-	-0.015



**Рис. 6.** Азимутальные зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  линий спектра ФМР монокристалла Green Needle фазы III от угла  $\phi$  между осью  $c$  кристалла и постоянным магнитным полем  $\mathbf{H}$ . Различные символы соответствуют разным резонансным линиям. Сплошной линией показана аппроксимация теоретической зависимостью, описанной в тексте.

параллельную оси абсцисс. Из этого следует, что кристалл GN при температурах больше  $\sim 40$  К находится в парамагнитном состоянии и температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  подчиняется закону Кюри–Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T - T_W}, \quad (1)$$

где  $C$  — постоянная Кюри–Вейсса,  $T_W$  — парамагнитная температура Вейсса, величина которой указывает на интенсивность взаимодействия парамагнитных центров. Из аппроксимации высокотемпературной части зависимости  $\chi(T)$  уравнением (1) была определена парамагнитная температура Вейсса  $T_W = -114$  К. Близкое значение температуры Вейсса  $T_W = -115$  К было получено ранее для монокристаллов GN фазы I [6]. Температура Вейсса  $T_W$  в теории молекулярного поля Вейсса связана с величиной обменного интеграла  $J$  выражением [8]

$$3k_B T_W = 2zJs(s+1), \quad (2)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $z = 6$  — количество ближайших соседей, учитываемое внутри слоя в предположении, что между слоями обменное взаимодействие отсутствует;  $s$  — спин ионов, участвующих в обмене. Так как в обменном взаимодействии в кристалле GN в любой фазе участвуют ионы  $\text{Cr}^{3+}$  ( $s_{\text{Cr}} = 3/2$ ) и ионы  $\text{Mn}^{2+}$  ( $s_{\text{Mn}} = 5/2$ ), обладающие различными спинами, величина  $s(s+1)$  в выражении (2) должна быть заменена на  $\sqrt{s_{\text{Cr}}(s_{\text{Cr}}+1)s_{\text{Mn}}(s_{\text{Mn}}+1)}$ .

На основании выражения (2) может быть подсчитан обменный интеграл, величина которого составляет  $J/k_B = -5$  К. Равенство температур Вейсса для кристаллов и соответственно равенство обменных интегралов кристаллов GN фаз I, II свидетельствуют об одинаковой эффективности косвенного обмена в этих фазах и

подтверждают предположение о том, что в обеих фазах обменное взаимодействие действует в плоскости квазидвумерных слоев и весьма слабо между слоями. Таким образом, структурный фазовый переход между фазами I и II, заключающийся в развороте группы  $\text{CH}_3$  (рис. 1), не изменяет величины обменного взаимодействия, хотя и существенно влияет на вид спектров ФМР и угловые зависимости резонансных линий.

В фазе III была получена температура Вейсса 38 К, значительно меньшая, чем в фазах I и II, в то время как температура Кюри, напротив, в фазе III самая высокая. Это означает, что учет ближайших соседей для обменного взаимодействия должен быть произведен иначе. „Переключение“ связи между слоями при дегидратировании приводит к сближению этих слоев и возникновению межслойного обменного взаимодействия, превышающего обмен в слое. Эти оценки показывают, что в фазе III трехмерное магнитное упорядочение существенно отличается от фаз I и II. В [4] для фазы III предполагалось метамагнитное состояние на том основании, что в сильных магнитных полях до 20 Т было обнаружено скачкообразное увеличение магнитного момента. Однако, как известно, метамагнетики демонстрируют существенную анизотропию магнитных свойств, вызванную кристаллическим полем. Это противоречит данным о поле анизотропии (см. таблицу) и изотропному поведению линий магнитного резонанса (рис. 6). Поэтому можно сделать вывод о присутствии фазы спинового стекла, весьма характерной для хиральных магнетиков, поскольку хиральность спиновой структуры может приводить к состоянию спинового стекла [9].

Таким образом, анизотропные линии в слабых полях фазы III (рис. 6) могут быть отнесены к резонансу в ферримагнитной фазе с параметрами поля анизотропии, указанными в таблице. Изотропные линии в сильных магнитных полях можно отнести к состоянию спинового стекла, сосуществующего с ферримагнитной фазой.

**4.2. Параметры поля анизотропии.** Вклад в анизотропию резонансных полей ФМР могут вносить размагничивающее поле (анизотропия формы) и кристаллографическая анизотропия. По формуле Киттеля для размагничивающего поля тонкого диска, намагниченного перпендикулярно плоскости,  $\omega_{\text{res}} = \gamma(H_0 - 4\pi M_s)$  ( $\omega_{\text{res}} = 2\pi\nu$ ,  $\nu = 9.4$  GHz,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $H_0$  — внешнее магнитное поле,  $M_s$  — намагниченность насыщения), было рассчитано размагничивающее поле, равное 10 Ое. Это значение гораздо меньше, чем наблюдаемая на опыте анизотропия резонансных полей, и не может объяснить экспериментальных зависимостей резонансных полей от ориентации кристаллов. Поэтому в дальнейшем вклад анизотропии формы учитываться не будет.

Для установления параметров кристаллографической анизотропии фаз I и II угловые зависимости их резонансных полей  $H_{\text{res}}$  при температуре  $T = 3$  К (рис. 2, 3)

были аппроксимированы выражением (3) [10]

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2} \left[ E_{\theta\theta} \left( \frac{E_{\varphi\varphi}}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} E_{\theta} \right) - \left( \frac{E_{\theta\varphi}}{\sin \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{E_{\varphi}}{\sin \theta} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$ ;  $\nu = 9.4$  GHz — частота микроволнового поля спектрометра;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $M$  — намагниченность образца;  $E$  — плотность свободной энергии;  $E_x, E_{xy}$  — первая и вторая производные плотности свободной энергии по соответствующим углам  $x$  и  $xy$ ;  $\theta$  — угол между осью  $a$  кристалла и вектором намагниченности  $\mathbf{M}$ ;  $\varphi$  — угол между осью  $c$  кристалла и вектором намагниченности  $\mathbf{M}$ . Плотность свободной энергии  $E$  определяется выражением

$$E = -\mathbf{HM} - K_{2\perp} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} K_{4\perp} \cos^4 \theta - \frac{1}{2} K_{4\parallel} \frac{1}{4} (3 + \cos 4\varphi) \sin^4 \theta + K_{2\parallel} \sin^2 \theta \cos^2(\varphi - \varphi_{2\parallel}), \quad (4)$$

где  $K_{2\perp}, K_{2\parallel}$  — параметры анизотропии второго порядка (аксиальной) перпендикулярно и параллельно плоскости  $ac$  кристалла соответственно;  $K_{4\perp}, K_{4\parallel}$  — параметры анизотропии четвертого порядка перпендикулярно и параллельно плоскости  $ac$  кристалла соответственно;  $\theta, \varphi$  — углы между осями  $a, c$  кристалла и равновесным положением магнитного момента  $\mathbf{M}$ . Так как при температуре  $T = 3$  К и внешнем магнитном поле  $H \sim 4$  кОе намагниченность образца в любой фазе находится в насыщении, направление вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  монокристалла GN совпадает с направлением постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Поэтому углы  $\varphi$  и  $\theta$  соответствуют углам между постоянным магнитным полем  $\mathbf{H}$  и осями  $c$  и  $a$  кристалла. Момент насыщения  $M_s$  монокристаллов GN равен  $2\mu_B$  на формульную единицу, где  $\mu_B$  — магнетон Бора, поэтому в (1) и (2)  $M = M_s = 11.2$  emu/cm<sup>3</sup> [1]. С учетом этих данных из аппроксимации угловой зависимости были получены параметры магнитной анизотропии монокристаллов GN фаз I и II, которые приведены в таблице.

В фазе III аппроксимация угловой зависимости формулой (3) была возможна только для одной линии, расположенной в слабом магнитном поле (рис. 6). Полученные параметры поля анизотропии приведены в таблице, из которой следует, что поле анизотропии в метамагнитной фазе III значительно отличается от полей анизотропии квазидвумерных ферримагнетиков. Наличие изотропных резонансных линий в фазе III указывает на сосуществование разных магнитных фаз в кристалле. Можно предполагать, что магнитная фаза, отвечающая изотропным линиям, соответствует состоянию спинового стекла.

Для описания угловой зависимости ширины  $\Delta H_{pp}$  линии лоренцевой формы ферримагнитного резонанса нами была учтена связь  $\Delta H_{pp}$  с параметрами магнитной

анизотропии выражением вида [11]

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{|\partial\omega/\partial H|} \frac{G}{M^2} \left( E_{\theta\theta} + \frac{E_{\varphi\varphi}}{\sin^2 \theta} \right), \quad (5)$$

где  $G$  — параметр Гильберта в уравнении Ландау–Лифшица для движения магнитного момента. На основании выражения (5) нами были рассчитаны зависимости ширины линий  $\Delta H_{pp}$  от угла  $\theta$  между магнитным полем спектрометра и осью  $a$  кристалла (рис. 3, б). Как видно из рис. 3, б, уравнение (5) в основном удовлетворительно описывает зависимость  $\Delta H_{pp}(\theta)$ , за исключением углов, соответствующих максимумам резонансного поля. Так как уравнение (5) применяется для ферримагнитного резонанса в материалах с трехмерным магнитным упорядочением, отклонение зависимости  $\Delta H_{pp}(\theta)$  от уравнения (5) может быть вызвано квазидвумерностью кристаллов GN фазы II.

## 5. Заключение

Таким образом, анализ параметров поля анизотропии в трех фазах кристаллов GN указывает на сходство магнитного упорядочения в фазах I и II и на их сильное различие в фазе III. Эти данные вместе с параметрами обменного взаимодействия, полученными из температурных зависимостей, свидетельствуют о сложном спиновом состоянии кристаллов в фазе III. Сосуществование изотропных и анизотропных линий свидетельствует о наличии двух магнитных фаз ниже температуры Кюри фазы III кристаллов GN, одна из которых, вероятно, соответствует спин-стеклольному состоянию, а другая — ферримагнитному состоянию.

## Список литературы

- [1] K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42/39**, D 3461 (2003).
- [2] R. Morgunov, M.V. Kirman, K. Inoue, Y. Tanimoto, J. Kishine, A.S. Ovchinnikov, O. Kazakova. *Phys. Rev. B* **77**, 184 419 (2008).
- [3] Р.Б. Моргунов, В.Л. Бердинский, М.В. Кирман, К. Inoue, J. Kishine, Y. Yoshida, Y. Tanimoto. *ЖЭТФ* **134**, 95 (2008).
- [4] K. Inoue, Y. Yoshida, M. Kurmoo. *Abstracts of II Russian-Japanese Workshop „Open shell compounds and molecular spin devices“*. Ekaterinburg (2008). P. 69.
- [5] Y. Yoshida, K. Inoue, M. Kurmoo. *Chem. Lett.* **37**, 586 (2008).
- [6] И.В. Блохин, А.С. Маркосян, Р.Б. Моргунов, К. Inoue, Y. Tanimoto, Y. Yoshida. *ФТТ* **47**, 2019 (2005).
- [7] C. Gonzales. PhD thesis. <http://www.wold.ill.fr/Colleges/thesards/clipsession2006/index.htm>.
- [8] P.W. Anderson, P.R. Weiss. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 1, 269 (1953).
- [9] D. Grohol, K. Matan, J.-H. Cho, S.-H. Lee, J.W. Lynn, D.G. Nocera, Y.S. Lee. *Nature Mater.* **4**, 323 (2005).
- [10] L. Basalgia, M. Warden, F. Waldner, S.L. Hutton, J.E. Drumheller, Y.Q. He, P.E. Wigen, M. Marysko. *Phys. Rev. B* **38**, 2237 (1988).
- [11] S.V. Vonsovskii. *Ferromagnetic Resonance*. Pergamon, Oxford (1966).