

Au—Mg and Ag—Al alloys.— *ibid.*, 1974, 35, p. 109—115. [5] Katada K., Kogachi M., Matsuo Y. Ordering behaviour of Cd—Mg and Cd—Zn alloys with h. c. r. type structure.— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1973, 34, p. 1703—1711. [6] Силов В. М., Хрущов М. М., Кацнельсон А. А. Расчет энергий упорядочения и характеристических функций сплавов Ni—Pt и Co—Pt с помощью модельного потенциала.— *Физ. мет. и металловедение*, 1976, 41, с. 698—701. [7] Фарид А. Хаваджа, Силов В. М., Кацнельсон А. А. Анализ ближнего порядка в сплавах V, Nb, Ta на основе модельного потенциала.— *Изв. вузов. Сер. Физика*, 1976, № 1, с. 97—101. [8] Фарид А. Хаваджа, Силов В. М., Ковальчук А. А. Локальный порядок в системе Ni—Ta.— *Изв. вузов. Сер. Физика*, 1976, 12, с. 21—25. [9] Багдасарян Р. И., Силов В. М., Кацнельсон А. А. Расчет ближнего порядка в Ag—Zn методом псевдопотенциалов.— *Изв. АН Арм. ССР. Сер. Физика*, 1976, 11, с. 407—409. [10] Farid A. Khwaja. Silov V. M., Katsnelson A. A., Khruschov M. M. A pseudopotential approach to the electronic theory of short range order.— *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1977, 82, p. 701—704. [11] Кацнельсон А. А., Силов В. М., Фарид А. Хаваджа и др. Псевдопотенциальная теория атомного ближнего порядка и ее сравнение с экспериментом.— В кн.: Сб. тр. V Всес. сов. по упорядочению атомов и его влиянию на физич. свойства сплавов. Томск, 1979, с. 5—11. [12] Animalu A. O. E., Heine V. The screened model potential for 25 elements.— *Phil. Mag.*, 1965, 12, p. 1249—1270. [13] Animalu A. O. E. The total electronic band structure energy for 29 elements.— *Proc. Roy. Soc.*, 1966, 294, p. 376—392. [14] Sham L. J. A calculation of the phonon frequencies in sodium.— *Proc. Roy. Soc.*, 1965, 283, p. 33—49. [15] Кацнельсон А. А., Сафронова Л. А., Свешников С. В. Концентрационная и температурная зависимости ближнего порядка в гексагональных сплавах.— *Физ. мет. и металловедение*, 1976, 41, с. 1321—1325. [16] Сафронова Л. А., Кацнельсон А. А., Свешников С. В., Львов Ю. М. Ближний порядок в твердых растворах магний—индий.— *Физ. мет. и металловедение*, 1977, 43, с. 76—80.

Поступила в редакцию.
05.07.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, Т. 22, № 4

УДК 537.635:537.611.45

ОСОБЕННОСТИ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В $MnCl_2$

М. О. Кострюкова, А. В. Ионов

(кафедра физики низких температур)

$MnCl_2$ — антиферромагнетик, относящийся к слоистым галогенидам группы железа. $MnCl_2$ обладает ромбоэдрической кристаллической структурой типа $CdCl_2$; слои металлических ионов чередуются с двумя слоями галогенов, перпендикулярно слоям направлена главная ось c_3 , а в плоскости слоя лежат три бинарные оси.

Магнитные свойства слоистых галогенидов впервые рассмотрел Ландау [1], предположив, что между ионами металла в слое существует сильная ферромагнитная связь и спины направлены параллельно друг другу, а между слоями имеет место антиферромагнитное взаимодействие и спины в соседних слоях антипараллельны.

Температура перехода $MnCl_2$ из парамагнитного состояния в антиферромагнитное равна $T_N=1,96$ К [2]. Было обнаружено, что магнитная теплоемкость, обусловленная наличием ближнего порядка, составляет заметную величину при температурах выше T_N . Спиновая энтропия, связанная с переходом $MnCl_2$ в разупорядоченное состояние, достигает при $T_N=1,96$ К только 70% от ее максимальной величины.

Небольшой дополнительный максимум на кривой теплоемкости при $T=1,81$ К был обнаружен в работе [3]. В работах [4, 5] исследовалась зависимость теплоемкости $MnCl_2$ от величины магнитного поля. На

рис. 1 представлена фазовая диаграмма $MnCl_2$, показывающая зависимость температур обоих максимумов теплоемкости от поля.

Как следует из нейтронографических исследований, картина антиферромагнитного упорядочения $MnCl_2$ ниже 1,96 К сложная [4, 6]. Было показано, что переход при 1,96 К происходит из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние I, а при $T=1,81$ К осуществляется переход во вторую модификацию (состояние II). В фазе I спины ориентированы в плоскости базиса и имеются три вида доменов, в каждом из которых спины перпендикулярны одной из бинарных осей. Спины ориентируются перпендикулярно внешнему полю, приложенному в базисной плоскости в полях ~ 5 кЭ при $T=1,5$ К. Упорядочение в состоянии I представляет чередование ферромагнитных полос, и магнитная структура может быть представлена суперпозицией двух подрешеток. Указывается, что переход в состояние II сопровождается изменениями в доменной структуре и магнитной ячейке.

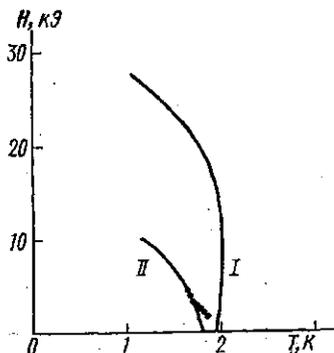


Рис. 1

Восприимчивость $MnCl_2$ на монокристалле была измерена в области гелиевых температур [7]; наблюдается небольшая анизотропия восприимчивости выше и ниже T_N , причем $\chi \parallel$ приблизительно на 10% больше χ_{\perp} ($H \parallel c_2$).

Энергетический спектр слоистых антиферромагнетиков, у которых магнитные моменты ориентированы в плоскости базиса, был исследован теоретически [8]. Показано, что спиновые колебания с волновым вектором $k=0$, как и у обычных легкоплоскостных антиферромагнетиков [9], содержат две ветви: низкочастотную с малой щелью Δ_1 и высокочастотную со щелью $\Delta_2=2s\sqrt{BD}$, где B — энергия антиферромагнитного взаимодействия и D — константа анизотропии относительно c_3 .

Антиферромагнитный резонанс в $MnCl_2$ наблюдался ранее экспериментально [6] на частотах 9 и 35 ГГц при двух ориентациях статического поля $H \parallel c_3$ и $H \perp c_3$. Вопрос о существовании высокочастотной и низкочастотной ветвей в работе [6], однако, не рассматривался.

Для выяснения особенностей спектра антиферромагнитного резонанса в $MnCl_2$ в настоящей работе вновь проведены измерения на частотах 9,2 и 38 ГГц.

Методика измерений и образцы. Изучение резонансного поглощения на частотах 9,2 и 38 ГГц производилось с помощью спектрометрических установок, описанных ранее [10, 11]. На частоте 9,2 ГГц использовались прямоугольный резонатор и система автоматической подстройки частоты клистрона под резонансную частоту резонатора, а на частоте 38 ГГц измерения производились с помощью закороченной волноводной секции. Статическое поле создавалось с помощью электромагнита.

Монокристаллы $MnCl_2$ были выращены из расплава безводного хлорида марганца путем медленного пропускания ампулы с расплавом через нагретую печь. Выращенные монокристаллы легко расслаивались по плоскостям спайности. Образцы вырезались в форме тонких дисков диаметром 3—4 мм; отношение диаметра к толщине составляло ~ 12 . Для предохранения образцов от атмосферной влаги (образцы гигроскопичны) они покрывались тонким слоем парафина.

Результаты измерений и их обсуждение. В настоящей работе подробно исследовано резонансное поглощение в $MnCl_2$ на частоте 38 ГГц,

соответствующее условиям возбуждения низкочастотной ветви АФМР легкоплоскостного антиферромагнетика.

Кривые поглощения, снятые при ориентации статического поля $H \perp c_3$, приведены на рис. 2, где по осям координат отложены сигнал детектора и поле H . Интенсивность линии выше и ниже T_N заметно не меняется между 1,5 и 4,2 К. Резонансные поля имеют величину порядка 10 кЭ, и, следовательно, резонанс на частоте 38 ГГц ниже T_N наблюдается в антиферромагнитном состоянии I.

Температурная зависимость резонансного поля для случая $H \perp c_3$, полученная нами для разных образцов на частоте 38 ГГц, приведена в координатах $H_{\text{рез}}/(v/\gamma)$ и T на рис. 3. Величина резонансного поля в наших опытах при понижении температуры от 4,2 до 1,5 К уменьшалась приблизительно на 2 кЭ, т. е. на 15%. Из измерений при 77 К определена величина $\gamma = 2,8$ ГГц/кЭ ($g=2$).

Пунктиром на рис. 3 изображены данные работы [6], которые при

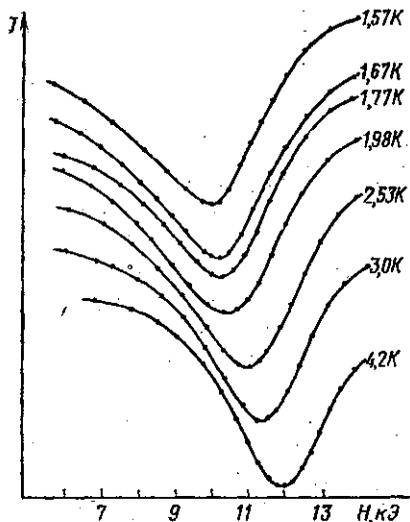


Рис. 2

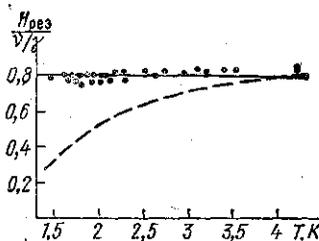


Рис. 3

4,2 К совпадают с нашими, но при понижении температуры ложатся существенно ниже.

Зависимость $H_{\text{рез}}$ от φ (φ — угол между осью c_3 и полем H) представлена на рис. 4 для двух температур: 1,66 и 4,2 К. Видно, что при выведении H из плоскости базиса при $T < T_N$ резонансная линия смещается в сторону больших H , таких, что проекция H на плоскость базиса остается постоянной, $H_{\text{рез}}^{\varphi} = H_{\text{рез}}^0 / \sin \varphi$, что характерно для низкочастотной ветви АФМР. При 4,2 К подобная зависимость не имеет места.

Используя выражение, описывающее спектр низкочастотной ветви АФМР [12] с учетом эффекта размагничивания для образцов в форме тонких дисков, можно оценить величину щели низкочастотной ветви

$$\left(\frac{v}{\gamma}\right)^2 = H_{\text{рез}}^2 (1 + 4\pi\chi_{\parallel}) \left(1 + \frac{a}{B}\right) + \Delta_1^2, \quad (1)$$

где B — обменная константа и a характеризует анизотропию магнитной восприимчивости. Величина $1 + a/B = \chi_{\parallel} / \chi_{\perp}$ получена нами из данных по магнитной восприимчивости [7].

Определенная таким образом зависимость Δ_1 от T приведена на рис. 5, причем расчет по формуле (1) из данных на частоте 38 ГГц проведен при $T < T_N$ и продолжен выше $T_N = 1,96$ К до 4,2 К (точки на рис. 5). На этом же рисунке крестиками представлены рассчитанные

по формуле (1) значения Δ_1 из наших данных для $H_{рез}$ на частоте 9,2 ГГц, которые получены при $T > T_N$. Значения Δ_1 из данных на разных частотах близки. Величина щели Δ_1 возрастает с понижением температуры, и при $T = 1,5$ К $\Delta_1 \approx 6,5 \pm 1$ кЭ. На частоте $\nu = 9,2$ ГГц резонанс наблюдается при $T > T_N$, так как уже в парамагнитной области в спектре $MnCl_2$ появляется щель, которая в области 3 К превышает $h\nu$. Предполагается, что при $T > T_N$ щель связана с наличием заметного ближнего порядка [6], который имеет место в $MnCl_2$ и проявляется в данных по магнитной теплоемкости до температур $\sim 2T_N$. Долгоживу-

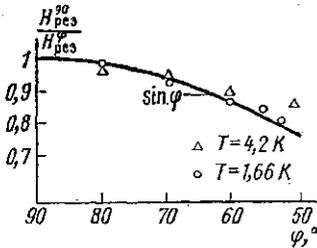


Рис. 4

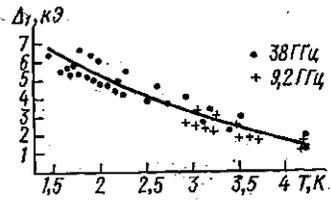


Рис. 5

щие области флуктуаций ближнего порядка могут, видимо, выше T_N приводить к смещению резонансной частоты относительно парамагнитной. Теории этого явления пока нет, но возможность такого эффекта обсуждалась [13].

Следует отметить, что подобный эффект возможен в антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом, где наведение антиферромагнетизма полем при $T > T_N$ может привести к появлению щели выше T_N (см., например, [14]). Данные магнитных измерений [7] не указывают, однако, на существование слабого ферромагнетизма в $MnCl_2$. Экспериментально щель в парамагнитной области наблюдалась также в слоистом антиферромагнетике $BaMnF_4$ [13], у которого слабый ферромагнетизм отсутствует.

Исследуя анизотропию положения линии в плоскости базиса при температуре $T < T_N$, мы наблюдали лишь небольшие колебания в значениях $H_{рез} \sim 300$ Э, не носящие периодического характера. Эти колебания — порядка точности определения $H_{рез}$ (~ 200 Э) для наших линий на 38 ГГц. Следует отметить, что практически изотропная щель в низкочастотной ветви АФМР наблюдалась ранее в $NiCl_2$ [11] и $CoCl_2$ [15].

Наиболее вероятными механизмами, приводящими к значительной изотропной щели в низкочастотной ветви АФМР $MnCl_2$, могут быть, по-видимому, магнитострикция и влияние дефектов образцов.

Согласно теории [16, 17] зависимость величины Δ_1 от обменного поля H_E и поля магнитострикции выражается формулой $\Delta_1^2 = H_{мс} H_E$. Из найденной величины $\Delta_1 = 6,5$ кЭ для $MnCl_2$ можно оценить $H_{мс}$, используя значение $H_E = 25$ кЭ при $T = 1,5$ К (H_E взято из фазовой диаграммы, приведенной на рис. 1).

В таком случае для $MnCl_2$ $H_{мс} = 1,5$ кЭ при $T = 1,5$ К. Подобная оценка для $NiCl_2$ дает величину, на порядок меньшую: $H_{мс} \sim 0,1$ кЭ ($\Delta_1 = 3,5$ кЭ, $H_E = 120$ кЭ).

Величина $H_{мс}$, согласно теории [17] в основном определяется зависимостью вида $H_{мс} \sim (d/c)^2 L^3$, где d — магнитострикционные, c — упругие параметры и L — вектор антиферромагнетизма. Намагниченность насыщения подрешеток, определяющая L , для $MnCl_2$ заметно больше

(в 2,5 раза), чем для NiCl_2 . Это может привести к различию в H_{MC} на порядок, если упругие и магнестрикционные параметры близки у этих веществ (экспериментальных данных для них нет).

Следует отметить, что оценка щели из данных работы [6] дает ~ 12 кЭ при $T=1,5$ К в MnCl_2 , а величина H_{MC} составит в таком случае ~ 6 кЭ. Такое большое значение H_{MC} в MnCl_2 объяснить трудно. В связи с этим можно предполагать, что на величину щели Δ_1 существенно влияют дефекты образцов.

Смещение резонансной частоты АФМР под влиянием примеси наблюдалось на низкочастотной ветви, например, в CoSO_3 с примесью Mn^{2+} , где этот эффект объясняется значительным взаимодействием спинов примеси с основной системой и изменением констант спектра, а именно H_D [18].

В связи с обсуждаемым вопросом необходимо отметить работы последних лет по влиянию примеси на спектр в упорядоченных системах, например [19, 20]. При весьма малой анизотропии в легкой плоскости уже небольшое количество примеси может приводить к появлению доменной структуры и изотропной щели в низкочастотной ветви АФМР, которая может заметно превышать величину щели без примеси. В работе [19] обсуждается механизм появления щели в низкочастотной ветви спектра за счет взаимодействия спиновых волн с примесью при $T < T_N$. Щель в спектре фазовых колебаний волны появляется за счет возбуждения фазовой моды с частотой ν/L , где ν — скорость волны и L — средний размер домена, определяемый концентрацией примеси [20].

Наблюдающееся в MnCl_2 существование щели при температурах выше T_N не нашло пока теоретического объяснения, и связанный с этим эффектом механизм не ясен, как уже отмечалось выше.

При исчезновении доменов в поле, когда антиферромагнитный вектор устанавливается перпендикулярно магнитному полю, лежащему в плоскости базиса, может наблюдаться «ориентационный резонанс». С этим эффектом, а также, возможно, с изменением ориентации спинов при переходе из состояния I в состояние II связано появление линий малой интенсивности, которая наблюдается в MnCl_2 на частоте 9,2 ГГц при $T < T_N$. С понижением температуры линия смещается в область больших полей, которые, как следует из наших данных, близки к области перехода из состояния I в состояние II. Значения поля H_c , соответствующие этому резонансу, отмечены точками на фазовой диаграмме $H-T$ (см. рис. 1).

В заключение авторы выражают благодарность А. С. Боровику-Романову и Л. А. Прозоровой за полезные обсуждения и Н. Б. Брандту за внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Landau L. D. Eine mögliche Erklärung der Feldabhängigkeit der Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen.—Phys. Zeitschrift Sowietunion, 1933, 4, p. 675—679. [2] Кострюкова М. О. Теплоемкость безводного хлористого марганца ниже 4,2 К.—ДАН СССР, 1954, 96, с. 959—961. [3] Murray R. B. Magnetic and thermal properties of MnCl_2 at liquid helium temperatures. II Specific heat.—Phys. Rev., 1955, 100, p. 1071—1074. [4] Murray R. B. Specific heat of single crystal MnCl_2 in applied magnetic fields.—Phys. Rev., 1962, 128, p. 1570—1574. [5] Butera R. A., Giauque W. F. Heat capacity of MnCl_2 from 1,3 to 4 К with magnetic fields to 50 kilogauss parallel to the «b» magnetic axis.—J. Chem. Phys., 1964, 40, p. 2379—2389. [6] Douglass D. H., Strandberg M. W. P. Antiferromagnetic resonance in manganese chloride.—Physica, 1961, 27, p. 1—17. [7] Murray R. B., Roberts L. D. Magnetic and thermal properties of MnCl_2 at liquid helium temperatures.

1 Magnetic susceptibility.—Phys. Rev., 1955, 100, p. 1067—1070. [8] Yoshimori A. Theory of antiferromagnetic spin waves in some metamagnetic crystals.—Phys. Rev., 1963, 130, p. 1312—1317. [9] Боровик-Романов А. С. Изучение слабого ферромагнетизма на монокристалле $MnCO_3$.—ЖЭТФ, 1959, 36, с. 766—780. [10] Кострюкова М. О. Скворцова И. Л. Электронный резонанс в антиферромагнитном $NiCl_2$.—ЖЭТФ, 1964, 47, с. 2069—2072. [11] Кострюкова М. О., Каширская Л. М. Антиферромагнитный резонанс в $NiCl_2$.—Письма в ЖЭТФ, 1969, 9, с. 400—404. [12] Туров Е. А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М.: Изд. АН СССР, 1963, с. 67—78. [13] Петров С. В., Попов М. А., Прозорова Л. А. Изучение спектра антиферромагнитного резонанса в $BaMnF_4$.—ЖЭТФ, 1972, 62, с. 1884—1888. [14] Прозорова Л. А. Антиферромагнитный резонанс в $MnCO_3$ и исследование антиферромагнитного упорядочения в окрестности точки Нееля.—ЖЭТФ, 1969, 57, с. 1967—1971. [15] Лозенко А. Ф., Рябченко С. М. Антиферромагнитный резонанс в слоистых кристаллах $CoCl_2$ и $NiCl_2$.—ЖЭТФ, 1973, 65, с. 1085—1091. [16] Боровик-Романов А. С., Рудашевский Е. Г. О влиянии спонтанной стрижки на антиферромагнитный резонанс в гематите.—ЖЭТФ, 1964, 47, с. 2095—2101. [17] Туров Е. А., Шавров В. Г. Об энергетической щели для спиновых волн в ферро- и антиферромагнетиках, связанной с магнитоупругой энергией.—ЖЭТФ, 1965, 7, с. 217—226. [18] Думеш Б. С., Егоров В. М., Мешеряков В. Ф. Исследование влияния примесей Mn^{2+} и Fe^{2+} на спектр антиферромагнитного резонанса в $CoCO_3$.—ЖЭТФ, 1971, 61, с. 320—331. [19] Сонин Э. Б. Влияние примесей на дальний порядок и низкочастотную ветвь спектра магнонов в легкоплоскостных антиферромагнетиках. В кн.: Мат. 20-го Всес. сов. по физ. низ. температур, ч. II, 1979, с. 33—34. [20] Фукуяма Н., Лее Р. А. Dynamics of the charge-density wave. Impurity pinning in a single chain.—Phys. Rev. B, 1978, 17, p. 535—541.

Поступила в редакцию
06.07.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА, АСТРОНОМИЯ, 1981, Т. 22, № 4

УДК 621.373.7

ПЯТИВОЛНОВАЯ МОДЕЛЬ КОГЕРЕНТНОГО РАМАНОВСКОГО СМЕЩЕНИЯ

Ю. Е. Дьяков, В. А. Нехаенко, С. Ю. Никитин

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Введение. В работах [1, 3], посвященных теории когерентного рамановского смещения (КРС), исследована четырехволновая модель взаимодействия, предполагающая, что сигнал пробного излучения рассеивается на колебаниях среды только в стоксову

$$\omega_{ик} = \omega_{п} - \omega_0 \quad (1)$$

или только в антистоксову

$$\omega_{а} = \omega_{п} + \omega_0 \quad (2)$$

область. В средах с сильной дисперсией, например в кальците [1], такое рассмотрение оправдано, поскольку условия синхронизма для (1) и (2) являются взаимоисключающими. Однако рядом преимуществ обладает использование для КРС сред с относительно слабой дисперсией, в частности сжатого водорода. Это дает возможность получить высокую эффективность преобразования частоты [3], а также широкую область перестройки генерируемого излучения в схеме коллинеарного взаимодействия [2]. Экспериментальные наблюдения [3] и оценки [4] показывают, что при этом возможны одновременно оба процесса (1), (2), что, по нашему мнению, приводит к необходимости рассмотрения пятивол-