

УДК 538.355

©1994

## СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КВАЗИДВУМЕРНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$

*Н.В. Федосеева, С.С. Аплеснин, Е.М. Николаев, А.П. Перепелица*

Экспериментально исследовано магнитное поведение квазидвумерного антиферромагнетика  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ . Обнаружено, что при  $T < T_N = 45.3$  К кристалл обладает слабым ферромагнитным моментом. Показано, что ориентационные фазовые переходы по полю, температуре и гистерезисные эффекты обусловлены конкуренцией антисимметричного обмена и анизотропии.

Магнитное поведение кристаллов  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$  с хорошей точностью соответствует двумерной антиферромагнитной модели Гейзенберга [1]. Идеальная двумерность нарушается слабым межплоскостным и релятивистским взаимодействиями. В результате их конкуренции в кристалле реализуется релятивистски неколлинеарная магнитная структура, а магнитные статические свойства в таких кристаллах имеют ряд особенностей.

Задачей настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование магнитного поведения квазидвумерного антиферромагнетика  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ , структура которого образована практически квадратными слоями магнитных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в октаэдрическом окружении  $\text{Cl}^-$ , между которыми расположены длинные алкил-аммониевые группы (при записи формулы соединения используем сокращенное обозначение метиламмония  $(\text{CH}_3\text{NH}_3) - \text{MA}$ ).

Тетрагональный при высоких температурах  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  при понижении температуры претерпевает ряд структурных фазовых переходов [2]. В низкотемпературной фазе, т.е. в области существования магнитного порядка,  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  имеет моноклинную структуру (пространственная группа  $P2_1/a$ ), стабильную при  $T < 94$  К, в которой октаэдры ионов хлора развернуты относительно друг друга, а направление их осей образует шахматную структуру в плоскости [3]. Параметры решетки при низких температурах:  $a = 7.13$ ,  $b = 19.35$ ,  $c = 7.25$ ,  $\beta = 92.10'$ .

### 1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  выращены раствором методом, имеют хорошо выраженные плоскости спайности и оптически прозрачны в видимой и ближней ИК-областях спектра.

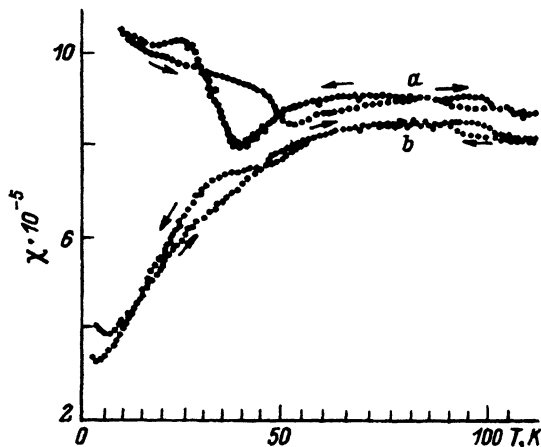


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  в поле  $H=5$  кОе при  $H \perp b$  (a) и  $H \parallel b$  (b).

Измерения проводились на автокомпенсационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в полях до 80 кОе в температурном интервале 4.2–300 К [4].

Антиферромагнитный характер упорядочения  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  иллюстрируется при изучении температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевых зависимостей магнитного момента. Широкий максимум в  $\chi(T)$  при  $T \sim 80$  К свидетельствует о формировании ближнего антиферромагнитного порядка в плоскостях, температура  $T_N = 45.3$  К соответствует максимальному изменению  $d\chi/dT$ . На рис. 1 приведена температурная зависимость  $\chi_m(T)$  для  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  в поле  $H = 5$  кОе при  $H \perp b$  (1) и  $H \parallel b$  (2). Существенный гистерезис, наблюдающийся при  $T \lesssim 100$  К, с увеличением поля измерений растет. Обратим внимание на особенность в поведении  $\chi(T)$ , связанную со структурным фазовым переходом при  $T_{st} = 94$  К. Значительный гистерезис в области фазового перехода приводит к несовпадению  $T_{st}$  при увеличении и последующем снижении температуры, вызван двойникованием кристалла при переходе и сохранением областей орторомбической фазы при  $T < 94$  К. С увеличением поля измерений  $\Delta T = T_{st}^1 - T_{st}^2$  постепенно увеличивается, и только при  $H = 40$  кОе наблюдается резкое уменьшение  $\Delta T$ , что, видимо, связано с изменением магнитной структуры кристалла в поле. Заметим, что в основном с полем меняется  $T_{st}^2$ , т.е. температура, определенная при понижении температуры от комнатной до 4.2 К.

На рис. 2,а представлены зависимости магнитного момента  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  от напряженности магнитного поля, приложенного в направлениях  $H \perp b$  и  $H \parallel b$  при  $T = 4.2$  К. При ориентации поля  $H \parallel b$  в поле  $H_{c1} = 35$  кОе наблюдается четко выраженный скачок намагниченности  $\Delta M$  с увеличением магнитного момента, тогда как при  $H \perp b$  намагниченность растет монотонно. При уменьшении магнитного поля до нуля момент образца не обращается в нуль, а зависимость  $M(H)$  в этой области полей нелинейна, т.е. кристалл  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  обнаруживает характерные свойства антиферромагнетика со слабым ферромагнитным моментом, величина которого при  $T = 4.2$  К составляет  $m_s^a = 0.15 \text{ G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

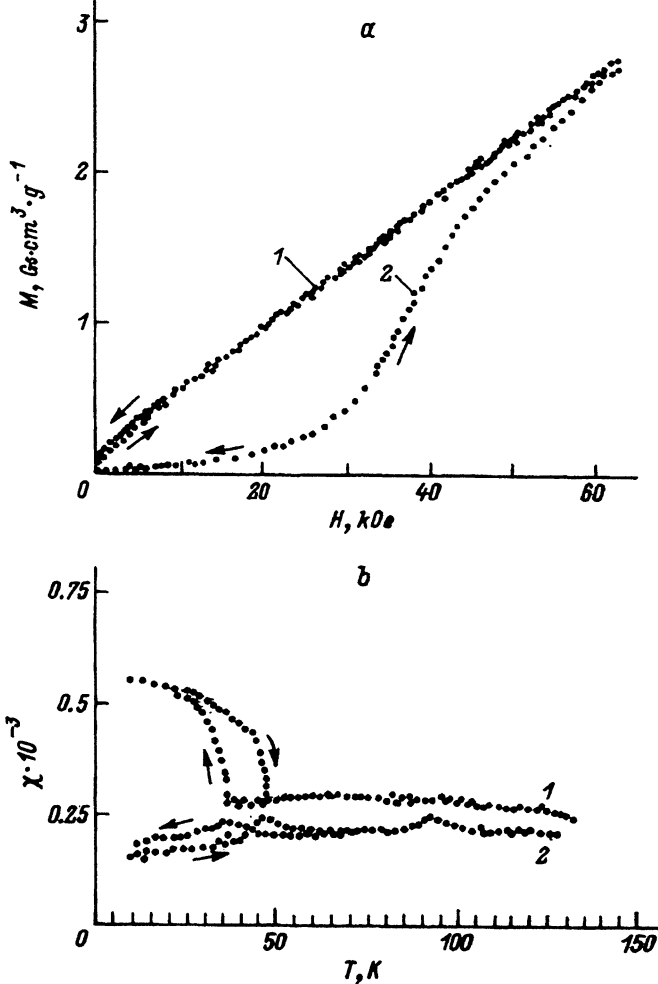


Рис. 2. а) Зависимость магнитного момента  $MA_2MnCl_4$  от напряженности магнитного поля при  $T = 4.2\text{ K}$ ,  $H \perp b$  (1),  $H \parallel b$  (2). б) Изменение магнитной восприимчивости  $MA_2MnCl_4$  с температурой в поле  $H = 200\text{ Oe}$ ,  $H \perp b$  (1),  $H \parallel b$  (2).

На рис. 2, б приведена зависимость  $\chi(T)$   $MA_2MnCl_4$  в малом поле ( $H = 200\text{ Oe}$ ). Видно, что при  $H \parallel a$  переход в магнитоупорядоченное состояние сопровождается скачком восприимчивости, который на фоне широкого максимума составляет около 50%. С увеличением поля измерений величина скачка  $\Delta\chi/\chi$  уменьшается. Температурный гистерезис при этом переходе составляет  $\sim 10\text{ K}$ . В парамагнитной области прямой и обратный ход восприимчивости совпадают. В зависимости  $\chi_b''(T)$  температуре перехода соответствует пикоч восприимчивости, что подтверждает, что ориентация слабого ферромагнитного момента соответствует направлению  $a$  в плоскости, перпендикулярной оси  $b$ . Измерения  $g$ -фактора  $MA_2MnCl_4$  методом ЭПР при  $T = 77\text{ K}$  показали, что  $g_{\parallel}^b = 1.9927$ ,  $g_{\perp}^b = 2.0049$ , т.е. в этой фазе анизотропия типа «легкая плоскость».

## 2. Модель

Для объяснения экспериментальных результатов, полученных на  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$ , рассмотрим модель с антисимметричным обменом и моноклинной анизотропией, что допускается симметрией кристалла. Использование других моделей, в частности модели, в которой направление осей магнитной анизотропии соответствует направлению поворотов октаэдров, не объясняет экспериментальных результатов, хотя и допускает слабый момент в плоскости, исчезающий при  $T < T_N$ . При этом в парафазе значение продольной восприимчивости превышает значение поперечной ( $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ ), и это отличие тем больше, чем больше значение анизотропии.

Рассмотрим классическую модель Гейзенберга, что оправдано большой величиной спина ( $S = 5/2$  для  $\text{Mn}^{2+}$ ) и низкой симметрией кристалла. Гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij}^{\alpha} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_{ij} K_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_{ij} D_{ij}^{\alpha} [\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j]_{\alpha} - \\ - \sum_{ij} k_{ij} (S_i^x S_i^y + S_j^x S_j^y - S_i^x S_j^y - S_j^x S_i^y) - \sum_i \mathbf{H}_i \mathbf{S}_i, \quad (1)$$

где  $J_{ij}^{\alpha} < 0$  — анизотропное обменное взаимодействие в плоскости;  $K > 0$  — изотропное обменное взаимодействие между слоями;  $D_a^{\alpha}$  ( $\alpha = x, y$ ) — параметр взаимодействия Дзялошинского внутри слоя;  $k < 0$  — константа анизотропного взаимодействия моноклинной симметрии;  $H$  — внешнее магнитное поле, приложенное вдоль оси  $b$  и в плоскости по оси  $c$ . Существующее дипольное взаимодействие много меньше величины обмена, но превышает анизотропию обмена и его можно учесть, перенормировав анизотропию обмена

$$\Delta J^{zz} = (J^{zz} - J^{yy})/J^{yy}, \quad \Delta J^{xx} = (J^{xx} - J^{yy})/J^{yy}.$$

Теоретические расчеты магнитных свойств и анализ экспериментальных результатов проведены с помощью моделирования методом Монте-Карло [5] с периодическими и зеркальными условиями на квадратной решетке размером  $40 \times 40$ ,  $60 \times 60$  и трехмерной  $24 \times 24 \times 4$ . Все используемые в вычислениях характеристики нормированы на обмен и спин [6]. Слабость обменного взаимодействия между слоями приводит к усилению роли релятивистских взаимодействий при формировании дальнего магнитного порядка, и магнитная структура такой системы оказывается неколлинеарной (рис. 3).

Анализ магнитных статических свойств  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  показывает, что в этом соединении магнитные моменты в слоях упорядочены антиферромагнитно, легкой осью анизотропии является ось  $x$ , система обладает слабым ферромагнитным моментом и существенным гистерезисом по температуре. В плоскости  $xy$  магнитные моменты подрешеток направлены под разными углами к оси  $x$  из-за конкуренции взаимодействий антисимметричного обмена, моноклинной анизотропии, которая стремится направить вектор антиферромагнетизма по диагонали  $xy$ , и

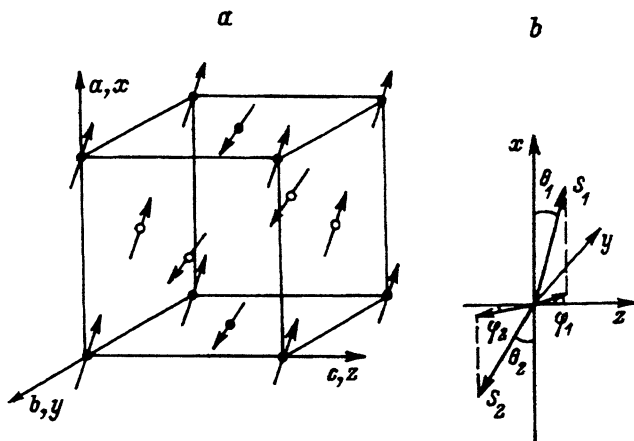


Рис. 3. Магнитная структура  $MA_2MnCl_4$  (а), направление магнитных моментов подрешеток в базисной плоскости (б).

анизотропии обмена  $\Delta J^{xx}$  вдоль оси  $x$ . Так, если  $D = 0$ , угол наклона вектора антиферромагнетизма  $l_{AF}$  определяется

$$\operatorname{tg} 2\theta = 4k/\Delta J^{xx}. \quad (2)$$

Инвариант Дзялошинского ( $S_i^x S_j^z - S_i^z S_j^x$ ) приводит к появлению спонтанного момента в плоскости слоя, направленного по оси  $Oz$ , и его величина пропорциональна константе  $D$ , а инвариант ( $S_i^y S_j^z - S_i^z S_j^y$ ) имеет меньший порядок малости и ответствен за создание слабого момента в плоскости  $yz$ . Если величина  $D > \Delta J^{zz}$  превышает анизотропию в плоскости слоя, то момент выходит из плоскости  $xz$  и  $m^z > m^y \neq 0$  (рис. 4,а). При  $D > \Delta J^{xx}$  происходит ориентационный переход, меняется направление излома подрешеток, компоненты вектора

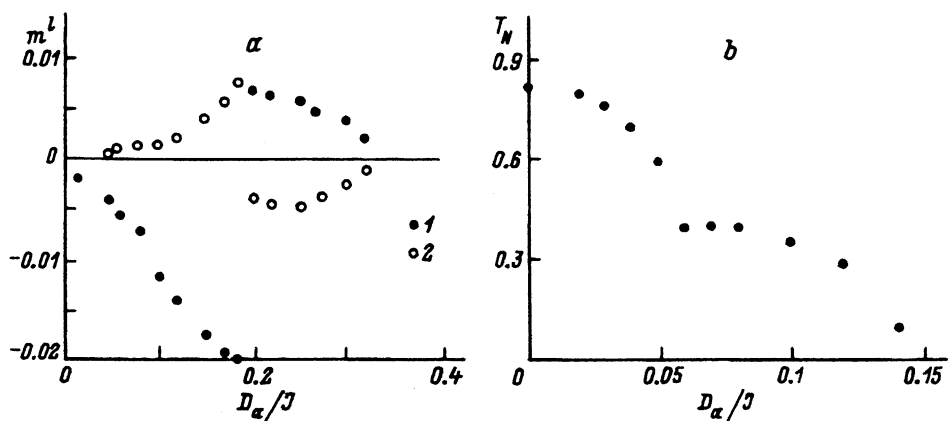


Рис. 4. Намагниченность анизотропного антиферромагнетика  $J^{zz}/J^{yy} = 1.2$ ,  $J^{xx}/J^{yy} = 1.05$ ,  $\beta = 0.025$  в базисной плоскости по осям  $Oz$ ,  $Oy$  (а) и температура Нееля антиферромагнетика с  $J^{xx}/J^{yy} = 1.05$ ,  $J^{zz}/J^{yy} = 1.02$ ,  $\beta = 0.05$  (б) от величины нормированной константы антисимметричного обмена.

подрешеточной намагниченности меняют знак  $m^\alpha \rightarrow -m^\alpha$  ( $\alpha = z, y$ ) (рис. 4, *a*) и слабый момент стремится расположиться по пространственной диагонали элементарной ячейки. Если величина антисимметричного обмена в 2-3 раза превышает поле анизотропии, включающее в себя моноклинную и анизотропию обмена, то дальний порядок исчезает,  $T_n \rightarrow 0$  (рис. 4, *a*). Антиферромагнетик переходит в парафазу с развитым ближним или средним порядком, где спин-спиновые корреляционные функции стремятся к нулю на расстоянии нескольких десятков постоянной решетки.

Наличие слабого магнитного момента в кристалле качественно изменяет температурное поведение восприимчивости по сравнению с антиферромагнетиком, у которого антисимметричный обмен отсутствует (рис. 5). При больших значениях константы антисимметричного обмена  $H_D > H_A$  угол наклона вектора антиферромагнетизма увеличивается с температурой и  $I_{AF}$  изменяет свое пространственное направление, поворачиваясь к плоскости  $zx$ , так что из трех компонент намагниченности  $m^x \neq m^y \neq m^z \neq 0$  остается одна  $m^z \neq 0$  при  $T > T^* \approx T_N/2$  (рис. 2, *b, c*). При  $T < T^*$  продольная восприимчивость слабо меняется с температурой (рис. 5, *b*) по сравнению с антиферромагнетиком, у которого антисимметричный обмен мал. В области температуры

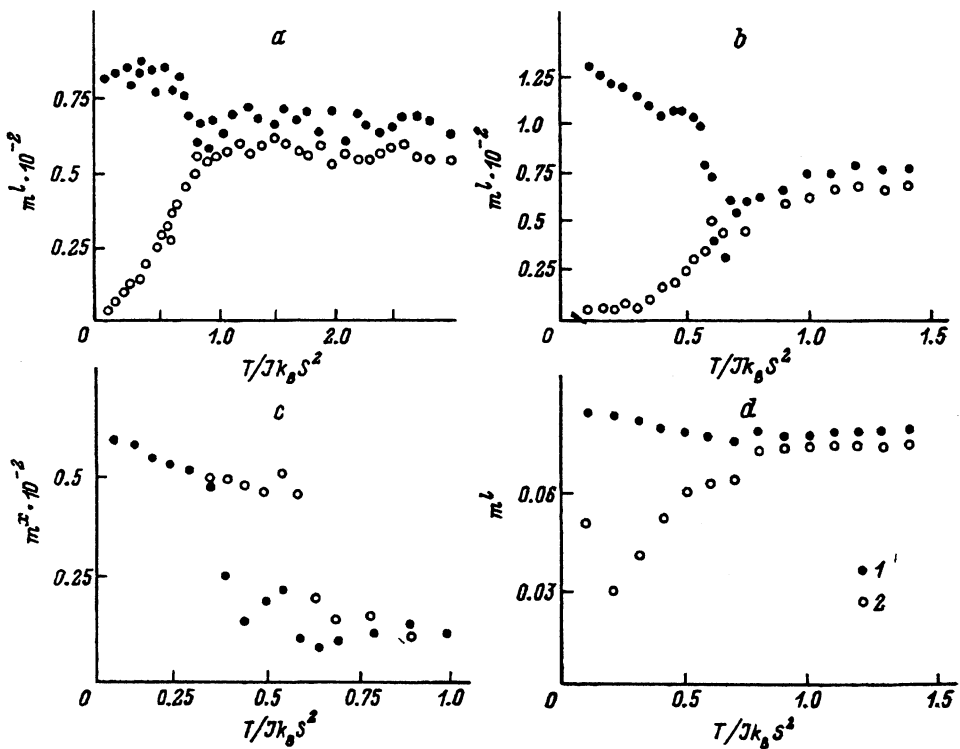


Рис. 5. Магнитный момент анизотропного антиферромагнетика  $m^l$  с  $J^{zx}/J^{yy} = 1.05$ ,  $J^{zz}/J^{yy} = 1.02$ ,  $\beta = 0.015$  в поле  $H/JS = 0.05$ ,  $D_a/J = 0.02$  (*a*),  $H/JS = 0.05$ ,  $D_a/J = 0.05$  (*b*),  $H/JS = 0.7$  (*d*),  $H/JS = 0$ , вычисленный из высокотемпературной (1) и упорядоченной (2) конфигураций (*c*) от нормированной температуры  $T/Jk_B S^2$ .

Нееля происходит ориентационный фазовый переход, что приводит к скачку намагниченности и фазовому переходу 1-го рода, т.е. вектор антиферромагнетизма ближнего порядка при  $T > T_N$  стремится расположиться по пространственной диагонали элементарной ячейки, а в магнитоупорядоченной области при  $T < T_N$   $I_{AF}$  почти совпадает с осью  $Ox$ .

Зависимость температуры Нееля от величины  $D$  при  $D = D_c$  имеет излом (рис. 4, б), разделяющий линии фазового перехода 1-го и 2-го рода. Например, для антиферромагнетика с  $J^{xz}/J^{yz} = 1.05$ ,  $J^{zz}/J^{yy} = 1.02$ ,  $k/J^{yy} = 0.015$ ,  $D_c = 0.05$ . Причиной смены типа фазового перехода является конкуренция взаимодействий бинарного и антисимметричного обмена, которая обрезает радиус корреляции флуктуаций. Аналогичное температурное поведение намагниченности в продольном и поперечном слабом поле наблюдается в  $MA_2MnCl_4$  (рис. 1, а). Температурный гистерезис  $\chi(T)$  вызван вырождением в конфигурационном пространстве, что характерно для фазовых переходов 1-го рода.

В численном моделировании использовались разные исходные спиновые конфигурации и в определенном интервале температур получены две последовательности значений  $m^z$  с одинаковой энергией (рис. 5, с), которые совпадают в больших полях.

Намагничивание антиферромагнетика с антисимметричным обменом в магнитном поле, приложенном вдоль оси  $Ox$  и в плоскости слоя, также отличается от антиферромагнетика с  $D = 0$ ,  $k = 0$ , имеющего поле спин-флопа  $H_{sf}/JS = 0.9$ , и значение магнитного момента в этом поле  $m^x = 0.04$  (рис. 6, а) удовлетворительно согласуется с результатами, полученными в приближении молекулярного поля  $H_{sf}/JS = 0.96$  и  $m^x = 0.03$  [7]. Кривые намагничивания антиферромагнетика с антисимметричным обменом для разных констант  $D$  изображены на рис. 6, а, б. В зависимости  $m(H)$  можно выделить три критических значения по-

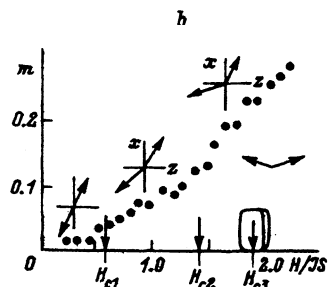
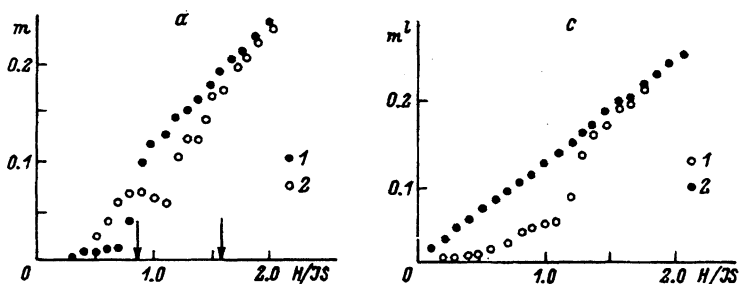


Рис. 6. Зависимость намагниченности антиферромагнетика с  $J^{xz}/J^{yz} = 1.05$ ,  $J^{zz}/J^{yy} = 1.02$ ,  $\beta = 0.015$  вдоль оси а с  $D_a/J = 0$  (1), 0.03 (2) (а), 0.06 (3) (б),  $D_a/J = 0.003m^l$ ,  $l = z$  (1),  $l = x$  (2) (с).

ля. В поле  $H > H_{c1}$  происходит ориентационный переход, связанный с увеличением наклона вектора антиферромагнетизма в плоскости  $xz$ , а в поле  $H > H_{c2}$   $I_{AF}$  поворачивается к направлению пространственной диагонали кристалла. При  $H = H_{c3}$  происходит спин-флоп переход, по продольным компонентам спина устанавливается ферромагнитное упорядочение, а поперечным — антиферромагнитное со слабым моментом базисной плоскости. С ростом величины антисимметричного обмена критические поля сдвигаются в сторону высоких полей. Намагничивание в плоскости слоя имеет нелинейный вид (рис. 6,с) в интервале полей  $H_{c1} < H < H_{c3}$ , что и наблюдается в эксперименте на  $MA_2MnCl_4$ . Константы антисимметричного обмена  $D^x$  и  $D^y$  в общем случае могут отличаться по величине. На рис. 6,с дана зависимость  $m(H)$  антиферромагнетика с  $D^y = 0.03$ ,  $D^x = 0$ , у которого поле спин-флопа  $H_{c3}$  меньше, чем у антиферромагнетика с  $D^y = D^x = 0.03$ .

Наблюдаемый экспериментально перегиб в зависимости  $dm^x/dH$  при  $H = 35$  кОе не соответствует полю спин-флопа, что объясняет довольно высокое значение момента в плоскости по сравнению с его величиной вдоль оси  $c$  при  $H > 35$  кОе ( $m^z > m^x$ ) и разрешает противоречие с вычисленными константами обмена и анизотропии в  $Rb_2MnCl_4$  [8]. Так, в обоих соединениях температуры Нееля отличаются незначительно ( $T_N = 55$  К для  $Rb_2MnCl_4$ ), а поля спин-флопов, определенные экспериментально, существенно различны ( $H_{sf} = 56$  кОе для  $Rb_2MnCl_4$ ), хотя поле анизотропии для  $Rb_2MnCl_4$  меньше, что обусловлено более высокосимметричной фазой последнего. Это объясняет немонокотное температурное поведение восприимчивости, имеющее провал в сильных полях  $H = 40$  кОе, превышающих поле спин-флопа, когда  $m^{(z)}$  должна быть постоянной, согласно численным расчетам, и от температуры не зависеть. В данной модели при  $H = 0.7 > H_{c1} = 0.5$  наблюдается провал в  $m^z(T)$  (рис. 5). Для определения констант обменного взаимодействия, анизотропии обмена, моноклинной анизотропии, антисимметричного обмена необходимы дополнительные измерения восприимчивости в базисной плоскости и резонансные исследования. Варьирование этих констант и сравнение вычисленных зависимостей намагниченности от температуры и поля дают следующие оценки параметров:

$$J^{xx}/J^{yy} = 1.05, \quad J^{zz}/J^{yy} = 1.02, \quad D/J^{yy} = 0.05, \quad k/J^{yy} = 0.015.$$

Итак, в работе показано, что к образованию наблюдаемого в эксперименте слабого момента в  $MA_2MnCl_4$ , вектор которого выходит из базисной плоскости, приводит антисимметричный обмен, конкуренцией которого с анизотропией обусловлены ориентационные фазовые переходы по полю, температуре и гистерезисные эффекты.

Авторы благодарны К.С.Александрову за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского фонда науки.

### Список литературы

- [1] Van Amstel W.D., de Jongh L.I. // Sol. St. Comm. 1972. V. 11. N 10. P. 1423–1429.
- [2] Aleksandrov K.S., Beznosikov B.V., Misyul S.V. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 104. N 1. P. 529–543.
- [3] Александров К.С., Безносиков Б.В., Мисюль С.В. // Препринт Ин-та физики СО РАН. Красноярск, 1986. № 381 Ф.



- [4] Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталеv Б.П. // ПТЭ. 1985. № 3. С. 167-168.
- [5] Биндер К. Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука, 1982. 391 с.
- [6] Петраковский Г.А., Аплеснин С.С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 515-522.
- [7] Боровик-Романов А.С. Лекции по низкотемпературному магнетизму. Новосибирск; Изд-во НГУ, 1976. С. 120-131.
- [8] Петраковский Г.А., Федосеева Н.В., Аплеснин С.С., Королев В.К. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2579-2586.

Институт физики  
им. Л.В.Киренского СО РАН  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
9 февраля 1994 г.

---