

УДК 538.22

КВАНТОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАМАГНИЧИВАНИЯ ФТОРСИЛИКАТА ЖЕЛЕЗА В ЛЕГКОЙ ПЛОСКОСТИ

С. К. Асадов, Э. А. Завадский, Ю. Д. Заворотнев, Б. М. Годрис

Экспериментально исследованы индуцированные продольным магнитным полем квантовые особенности намагничивания фторсиликата железа в базисной плоскости. Обнаруженные всплески намагниченности наблюдались в области наибольшего сближения спиновых энергетических уровней. Теоретические расчеты, выполненные в рамках модели кристаллического поля, позволили объяснить аномалии намагниченности в базисной плоскости.

К настоящему времени обнаружен широкий класс веществ, в которых при определенных значениях напряженности магнитного поля H происходит изменение характера основного состояния вследствие пересечения низших энергетических уровней. В области этих пересечений должны наблюдаться магнитные квантовые эффекты. Впервые на них было обращено внимание в работах [1-3]. Здесь изучались некрамерсовы легкоплоскостные ферро- и антиферромагнетики, в которых параметр одноионной анизотропии D положителен и превосходит модуль величины обменного взаимодействия J . Показано, что в продольном магнитном поле имеют место изменение температуры образца, появление спинового упорядочения в легкой (базисной) плоскости и скачки продольной намагниченности. Одним из следствий появления спинового упорядочения является снятие вырождения и возникновение энергетических щелей. Однако до настоящего времени прямые измерения спинового упорядочения не проводились. Границы этого магнитного фазового перехода определялись по скачкам теплоемкости [4, 5], а также по аномалиям температуры при адиабатическом намагничивании [6]. Необходимо отметить, что одним из условий появления спинового упорядочения в этих соединениях является наличие анизотропного обменного взаимодействия в базисной плоскости. В парамагнитных кристаллах с $J=0$ также возможно существование подобного упорядочения, если выделенное направление в базисной плоскости создать искусственно, например слабым поперечным магнитным полем. Впервые на это было указано в теоретической работе [7]. Однако нам не известны эксперименты по наблюдению подобного эффекта в парамагнитных кристаллах, хотя скачки продольной намагниченности в сильных магнитных полях для этих соединений изучены достаточно хорошо [8, 9].

В настоящей работе поставлена задача по изучению индуцированного продольным магнитным полем спинового упорядочения в парамагнитном монокристалле фторсиликата железа $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ФСЖ). В этом соединении при комнатной температуре некрамерсовы ионы Fe^{2+} , расположенные в центре октаэдров, образованных молекулами воды, находятся в локальном кристаллическом поле симметрии D_{3d} [10]. Ниже температуры $T \approx 220$ К в результате появления неаксиальных искажений локальная симметрия понижается до C_{2h} , что приводит к расщеплению дублетов в отсутствие магнитного поля [11]. Существенное влияние на уровни энергии эти искажения оказывают только в слабых магнитных полях. Таким

образом, вследствие малости искажений такую систему в сильных магнитных полях можно описывать энергетическим спектром симметрии D_{3d} , что упрощает теоретическую обработку результатов.

1. Экспериментальные результаты

Для наблюдения спинового упорядочения в легкой плоскости фторсиликата железа была использована следующая геометрия эксперимента (рис. 1). Создаваемое соленоидом импульсное магнитное поле напряженностью до 200 кЭ было направлено перпендикулярно нормали \mathbf{n} к сечению измерительной катушки. Исследуемый образец располагался в канале соленоида таким образом, чтобы в плоскости векторов \mathbf{n} и \mathbf{H} угол α между осью C_3 кристалла и полем \mathbf{H} был равен 2° . Такое положение образца приводило к появлению незначительной поперечной составляющей поля, обуславливающей выделенное направление в базисной плоскости. Именно вдоль этого направления, показанного на рис. 1 вектором \mathbf{M}_x , и должно происходить спиновое упорядочение. Поскольку данное упорядочение реализуется в районе скачков продольной намагниченности, то сигнал, регистрируемый измерительной системой, является линейной комбинацией откликов двух этих эффектов, $M = M_x \cos \alpha + M_z \sin \alpha$, где M_x , M_z — поперечная и продольная намагниченности. Учитывая, что значение α мало, вкладом продольной намагниченности можно пренебречь.

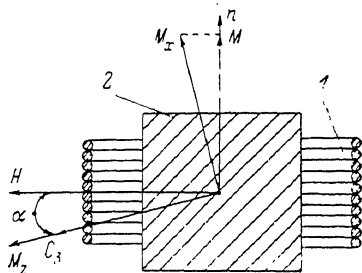


Рис. 1. Геометрия эксперимента.

1 — измерительная катушка, 2 — исследуемый образец.

Следует заметить, что во ФСЖ время спин-решеточных релаксаций порядка 10^{-8} с [8], а длительность магнитного поля в эксперименте составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ с. Поэтому в данном случае измеряется равновесное

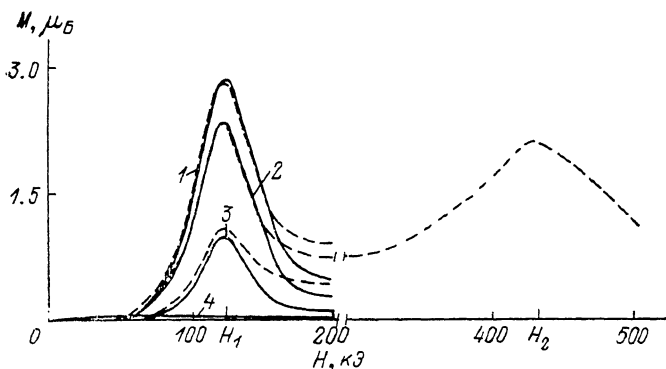


Рис. 2. Намагниченность фторсиликата железа в базисной плоскости.

T_0 , К: 1 — 2.6, 2 — 4.2, 3 — 7.0, 4 — 8.6. Сплошные линии — экспериментальные данные, штриховые — расчетные.

значение намагниченности, поскольку в любой момент времени имеет место термическое равновесие между спиновой и решеточной подсистемами.

На рис. 2 сплошными линиями показаны полевые зависимости намагниченности $M(H)$, снятые в адиабатических условиях, при различных начальных температурах образца T_0 . Видно, что при $T_0 \leq 7$ К кривые $M(H)$ имеют колоколообразную форму с максимумом в поле $H_1 = 132$ кЭ, положение которого не зависит от T_0 . По мере увеличения начальной температуры образца величина намагниченности уменьшается, а при $T_0 > 8$ К исчезает вовсе. Следует отметить, что именно в поле H_1 происходит максимальное сближение двух низших энергетических уровней и наблюдается скачок продольной намагниченности [9].

Используемая в эксперименте индукционная методика не позволяет найти абсолютные значения намагниченности. Поэтому для ее определения были проведены дополнительные калибровочные измерения. Известно, что в $H \geq 140$ кЭ, направленном перпендикулярно C_3 , намагниченность достигает насыщения порядка $4 \mu_B$ [12]. Однако при данной геометрии эксперимента в случае $\alpha=90^\circ$ ($\mathbf{H} \perp C_3$) измерить намагниченность образца \mathbf{M}_x не представляется возможным. Для определения этой величины оптимальным оказался угол $\alpha=60^\circ$. В этом случае в рабочем диапазоне полей проекция \mathbf{H} на базисную плоскость была достаточной для достижения намагниченности насыщения. В то же время проекция поля на ось C_3 будет недостаточной для появления скачка продольной намагниченности. Таким образом, сопоставляя измеренные вдоль \mathbf{n} значения M для углов $\alpha=2$ и 60° , удалось определить при различных T_0 абсолютные значения намагниченности в базисной плоскости (рис. 2).

2. Обсуждение результатов

Как отмечалось ранее, обнаруженное в данной работе спиновое упорядочение имеет максимум в точке наибольшего сближения низших энергетических уровней. Эта особенность имеет общий характер, что доказывается соответствующей теоремой в работе [13].

На основе вышеуказанной теоремы проведем обработку экспериментальных результатов, полученных для фторсиликата железа. Поскольку в данной работе поле \mathbf{H} направлено под малым углом α к оси C_3 кристалла, гамильтониан системы можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + V_1 + V_2, \\ V_1 &= -\lambda \left[k_1 \bar{l}_x s_x + \frac{1}{2} k_2 (\bar{l}_+ s_- + \bar{l}_- s_+) \right] + \delta \left(\bar{l}_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \frac{1}{2} \mu_B H (2s_x - k_1 \bar{l}_z) \cos \alpha, \\ V_2 &= \frac{1}{2} \mu_B H \sin \alpha (2s_+ + 2s_- - k_2 \bar{l}_+ - k_2 \bar{l}_-). \end{aligned} \quad (1)$$

В (1) использованы следующие обозначения: \mathcal{H}_0 — гамильтониан иона Fe^{2+} в локальном поле октаэдрической симметрии; s_+ , s_- , s_x , l_+ , l_- , l_x — проекции спинового $|s|=2$ и фиктивного орбитального $|l|=1$ моментов; λ и δ — константы спин-орбитального взаимодействия и тригонального искажения; k_1 и k_2 — факторы орбитального сокращения вдоль оси OZ и в плоскости XOY соответственно; μ_B — магнетон Бора.

Энергетический спектр E системы с гамильтонианом $\mathcal{H}_0 + V_1$ представляет собой систему из пересекающихся уровней [9]. При учете возмущения V_2 вырождение в точках пересечения снимается и возникают энергетические щели. При гелиевых температурах в расчетах достаточно учитывать только низший синглет и компоненты двух дублетов с отрицательными значениями M_j проекций полного магнитного момента на ось квантования OZ . Волновые функции трех низших состояний имеют следующий вид:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} \varphi_j \quad (i=1; 2; 3), \quad (2)$$

где φ_i — собственные волновые функции гамильтониана $\mathcal{H}_0 + V_1$. Последние являются линейными комбинациями функций $\langle \bar{l}_z, s_x \rangle$ гамильтониана \mathcal{H}_0

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= f_1 | -1, 1 \rangle + f_2 | 0, 0 \rangle + f_3 | 1, -1 \rangle, \\ \varphi_2 &= c_1 | -1, 0 \rangle + c_2 | 0, -1 \rangle + c_3 | 1, -2 \rangle, \\ \varphi_3 &= b_1 | -1, -1 \rangle + b_2 | 0, -2 \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$f_1 = -\sqrt{3} \gamma \lambda k_2 \left[i k_1 - \frac{\delta}{3} - (k_1 + 2) \mu_B H - E_0 \right],$$

$$f_2 = \gamma \left[\lambda k_1 - \frac{\delta}{3} + (k_1 + 2) \mu_B H - E_0 \right] \left[\frac{\delta}{3} - \lambda k_1 + (k_1 + 2) \mu_B H + E_0 \right],$$

$$f_3 = -\sqrt{3} \gamma \lambda k_2 \left[\lambda k_1 - \frac{\delta}{3} + (k_1 + 2) \mu_B H - E_0 \right],$$

$$c_1 = -\sqrt{3} \lambda k_2 \left[2\lambda k_1 - \frac{\delta}{3} - (k_1 + 4) \mu_B H - E_{-1} \right] x,$$

$$c_2 = \left[2\lambda k_1 - \frac{\delta}{3} - (k_1 + 4) \mu_B H - E_{-1} \right] \left(\frac{\delta}{3} - k_1 \mu_B H + E_{-1} \right) x,$$

$$c_3 = \sqrt{2} \lambda k_2 \left(\frac{\delta}{3} - k_1 \mu_B H + E_{-1} \right) x,$$

$$b_1 = \frac{\sqrt{2} \lambda k_2}{\eta}, \quad b_2 = \frac{\lambda k_1 + \frac{1}{3} \delta - (k_1 - 2) \mu_B H + E_{-2}}{\eta},$$

$$\eta = \left\{ \left[-\lambda k_1 - \frac{\delta}{3} + (k_1 - 2) \mu_B H - E_{-2} \right]^2 + 2\lambda^2 k_2^2 \right\}^{-1/2},$$

$$\gamma^2 = [f_1^2 + f_2^2 + f_3^2]^{-1/2}, \quad x^2 = [c_1^2 + c_2^2 + c_3^2]^{-1/2},$$

E_0, E_{-1}, E_{-2} — энергии синглета ($M_j = 0$) и нижних компонентов двух дублетов ($M_j = -1$ и $M_j = -2$) соответственно. Коэффициенты a_{ij} имеют вид

$$\begin{aligned} a_{i1} &= R_i q d, \\ a_{i2} &= -R_i d (E_0 - W_i), \\ a_{i3} &= R_i [(E_0 - W_i)(E_{-1} - W_i) - q^2], \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$q = \mu_B H \sin \alpha \left[\sqrt{6} c_1 f_1 + \sqrt{6} c_2 f_2 + 2c_3 f_3 \right] + \frac{1}{2} k_2 \mu_B H \sin \alpha (c_1 f_2 + c_2 f_3),$$

$$R_i = \{ d^2 q^2 + d^2 (E_0 - W_i)^2 + [(E_0 - W_i)(E_{-1} - W_i) - q^2]^2 \}^{-1/2},$$

$$d = \mu_B H \sin \alpha \left[\sqrt{6} b_1 c_1 + 2b_2 c_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1 c_2 + b_2 c_3) \right],$$

W_i ($i = 1, 2, 3$) — собственные значения гамильтониана \mathcal{H} (1).

Оператор $\mu_B (2s_x - k_2 \bar{l}_x)$ наблюдаемой величины $M(\mathbf{H})$ имеет в представлении гамильтониана $\mathcal{H}_0 + V_1$ только недиагональные матричные элементы и удовлетворяет условию теоремы. Вычисления дают

$$M_x(\mathbf{H}) = -\mu_B \frac{\sum_i \langle \psi_i | 2s_x - k_2 \bar{l}_x | \psi_i \rangle \exp(-W_i/kT)}{\sum_i \exp(-W_i/kT)}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | 2s_x - k_2 \bar{l}_x | \psi_i \rangle &= 2a_{i1} a_{i2} \left[\sqrt{6} f_1 c_1 + \sqrt{6} f_2 c_2 + 2f_3 c_3 - k_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (f_2 c_3 + f_3 c_2) \right] + \\ &+ 2a_{i1} a_{i3} \left[\sqrt{6} b_1 c_1 + 2b_2 c_2 - \frac{k_2}{2} (b_1 c_2 + b_2 c_3) \right]. \end{aligned}$$

В настоящем эксперименте процесс намагничивания происходил адиабатически. Поэтому при вычислении $M_x(H)$ учитывалось изменение температуры образца $T(H)$. Методика вычисления $T(H)$ подробно описана в работах [9, 12]. На рис. 2 штриховыми линиями представлены рассчитанные на ЭВМ кривые спинового упорядочения в базисной плоскости ФСЖ при $\alpha = 2^\circ$ и $T_0 = 2.6, 4.2, 7.0, 8.6$ К. Легко видеть, что теоретические и экспериментальные кривые находятся в удовлетворительном согласии.

Как отмечалось выше, максимумы $M_x(H)$ располагаются в точках наибольшего сближения нижайших энергетических уровней. Такая ситуация во ФСЖ реализуется в полях $H_1 = 132$ и $H_2 = 432$ кЭ [9]; следовательно, зависимость $M_x(H)$ должна иметь двугорбую форму, что и подтверждается

теоретическими расчетами. На рис. 2 в качестве примера штриховой линией показана соответствующая кривая при $T_0=4.2$ К в магнитном поле напряженностью до 500 кЭ. Следует заметить, что в силу технических трудностей измерения в полях напряженностью более 200 кЭ не проводились.

Выполненные авторами экспериментальные и теоретические исследования показали, что спиновое упорядочение в базисной плоскости реализуется только в том случае, когда угол $\alpha < 12^\circ$. Это обусловлено тем, что в поле с ростом α увеличивается энергетическая щель между нижайшими уровнями [12], а зависимость $M_x(H)$ становится монотонно возрастающей.

Отдельного рассмотрения заслуживает случай $\alpha=0$. Тогда в базисной плоскости отсутствует выделенное направление и при $H \neq 0$ оси C_3 октаэдров воды отклоняются от главной оси кристалла на угол порядка 3° [11]. Поскольку это отклонение происходит равновероятно по всем направлениям, то индуцированное спиновое упорядочение в базисной плоскости монокристалла ФСЖ отсутствует.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Tsuneto T., Murao T.* Physica, 1971, vol. 51, N 2, p. 186—196.
- [2] *Tachiki M., Yamada T., Maekawa S.* J. Phys. Soc. Jap., 1970, vol. 29, N 3, p. 663—666.
- [3] *Tachiki M., Yamada T. S.* Progr. Theor. Phys., 1970, vol. 46, p. 291—308.
- [4] *Algra H. A., Bartolome J., Diederix K. M. et al.* Physica B, 1977, vol. 85, N 2, p. 323—326.
- [5] *Haseda T., Wada N., Hata M., Amaya K.* Physica B, 1981, vol. 108, N 3, p. 841—842.
- [6] *Haseda T., Tokunaga Y., Yamada R. et al.* Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys., 4—10 Sept., 1970. Acad. Press of Japan, 1971, p. 685—686.
- [7] *Розенфельд Е. В.* Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, № 2, с. 60—64.
- [8] *Varret F. J.* Phys. Chem. Sol., 1976, vol. 37, N 3, p. 257—263.
- [9] *Завадский Э. А., Тодриц Б. М., Заворотнев Ю. Д., Асадов С. К.* ФНТ, 1985, т. 11, № 1, с. 82—85.
- [10] *Hamilton C.* Acta Cryst., 1962, vol. 15, N 4, p. 353—360.
- [11] *Rubins R. S., Fetterman H. R.* J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, N 12, p. 5163—5166.
- [12] *Асадов С. К., Завадский Э. А., Заворотнев Ю. Д., Тодриц Б. М.* ФНТ, 1987, т. 13, № 11, с. 1193—1198.
- [13] *Завадский Э. А., Заворотнев Ю. Д.* ДАН УССР, 1986, т. 5, № 5, с. 49—53.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
9 марта 1988 г.