

УДК 548.537 : 622.5

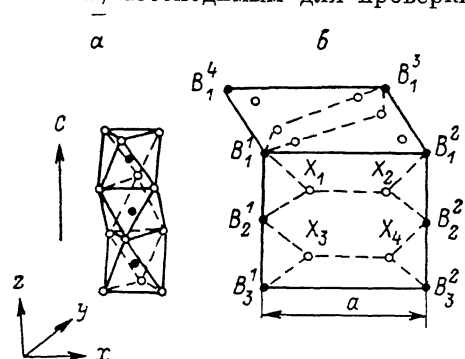
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНЫХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ С ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКОЙ

Г. А. Петраковский, Н. В. Федосеева, С. С. Аплеснин, В. К. Королев

Экспериментально исследованы магнитные статические свойства квазиодномерных антиферромагнетиков CsNiBr_3 и RbCoCl_3 с треугольным расположением спинов в базисной плоскости и различным соотношением параметров внутри- и междоцепочечного обмена и анизотропии. Результаты эксперимента объясняются с помощью численного моделирования методом Монте-Карло.

В последнее время интерес к изучению магнитного поведения квазиодномерных антиферромагнетиков резко возрос в связи с обнаружением в них нелинейных возбуждений (солитонов) и возможностью проверки гипотезы Халдейна о различии антиферромагнетиков Гейзенберга с целыми и полуцелыми спинами. Требованиям, необходимым для проверки теоретических предсказаний, отвечают кристаллы типа CsNiCl_3 , состоящие из слабо связанных в треугольную решетку одномерных антиферромагнитных цепочек, магнитные свойства которых интенсивно изучались эксперимен-

Рис. 1. Кристаллическая структура соединений ABX_3 типа CsNiCl_3 (а) и возможные пути обмена внутри и между цепочками (б).



тально [1-3] и теоретически [4, 5]. Для данной модели получены фазовые переходы в магнитоупорядоченное состояние в кластерном приближении молекулярного поля (МП) [5] и спин-волновой (СВ) теории [6] с учетом только внутри- и междоцепочечного обмена. Однако в расчетах не учитывались вклад нелинейных возбуждений и наличие фрустрации, которые обуславливают особенности переходов в магнитоупорядоченное состояние.

Задачей настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование магнитного поведения квазиодномерных антиферромагнетиков с различным соотношением параметров анизотропии, внутри- и междоцепочечного обменных взаимодействий CsNiBr_3 ($S=1$) и RbCoCl_3 ($S=1/2$). Теоретические расчеты магнитных свойств и анализ экспериментальных результатов проведены с помощью численного моделирования методом Монте-Карло (МК).

Кристаллы CsNiBr_3 и RbCoCl_3 являются квазиодномерными фрустрированными антиферромагнетиками с треугольной решеткой спинов в базисной плоскости и принадлежат большой группе соединений ABX_3 со структурой типа CsNiCl_3 (пространственная группа $P6_3/mmc$). В этой

структуре магнитные ионы Ni^{2+} и Co^{2+} находятся в центрах октаэдров из ионов Br^- и Cl^- , которые, соединяясь гранями, формируют цепочки вдоль оси c (рис. 1, а) с достаточно сильным 90-градусным сверхобменным взаимодействием через анионы галогенов — (J_1). Между цепочками обмен осуществляется через два иона X и состоит из двух частей: обмен J_2 в одной плоскости по путям $B_2^1 X_1 X_2 B_2^2$ и $B_2^1 X_3 X_4 B_2^2$, а также J_3 — между атомами в соседних плоскостях $B_2^1 X_1 X_2 B_1^2$ и $B_2^1 X_3 X_4 B_3^2$. Возможен также обмен между магнитными атомами во второй координационной сфере в плоскости xy ($B_1^1 - B_1^2$) на расстоянии $r = \sqrt{3}a - (J_4)$ (рис. 1, б). Отметим, что обменное взаимодействие между цепочками намного слабее, чем внутри цепочек, что обусловлено геометрией сверхобменных взаимодействий и особенностями структуры кристаллов. Параметры решетки: $a = 7.50$, $c = 6.24$ Å для $CsNiBr_3$ и $a = 6.99$, $c = 5.99$ Å для $RbCoCl_3$ [7].

1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы $CsNiBr_3$ и $RbCoCl_3$ выращены методом Бриджмена,¹ имеют хорошо выраженные плоскости спайности и оптически прозрачны в видимой и ближней ИК областях спектра.

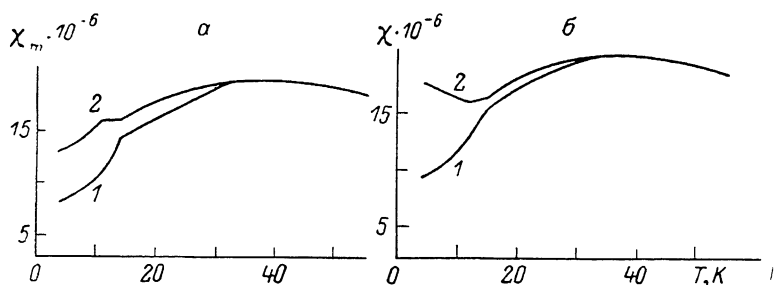


Рис. 2. Зависимости молярной восприимчивости $CsNiBr_3$ от температуры при $H = 1.2$ (а) и 60 кЭ (б). $H \parallel c$ (1), $H \perp c$ (2).

Измерения проводились на автокомпенсационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в полях до 80 кЭ в температурном интервале 4.2—300 К [8].

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов $CsNiBr_3$ и $RbCoCl_3$ проводились при различных значениях магнитного поля (поле измерений изменялось от 200 Э до 60 кЭ) и при разной ориентации поля относительно кристаллографических осей кристаллов. Широкий максимум в температурных зависимостях магнитной восприимчивости $CsNiBr_3$ ($T_{\chi_{max}} = 40$ К) и $RbCoCl_3$ ($T_{\chi_{max}} = 70$ К) характерен для одномерных магнетиков и свидетельствует о формировании ближнего магнитного порядка.

Из экспериментальных данных определены постоянные $J_1/k = -15$ и $J_1/k = -70$ К, тогда как оценка обмена между цепочками дает в верхнем пределе $J'/J_1 = 3.7 \cdot 10^{-2}$ и $J'/J_1 = 0.96 \cdot 10^{-2}$, где $J' = (J_2 + J_3 + J_4)$ для $CsNiBr_3$ и $RbCoCl_3$ соответственно, что характерно для квазиодномерных антиферромагнетиков и согласуется с данными предыдущих определений [9, 10]. Положительность анизотропии восприимчивости ($\chi_{\parallel}^c - \chi_{\perp}^c > 0$) свидетельствует, что в магнитоупорядоченном состоянии $CsNiBr_3$ ($D = -1.5$ К) и $RbCoCl_3$ ($D = J_z/J_{xy} = 100$ К) спины Ni^{2+} и Co^{2+} стремятся выстроиться вдоль оси цепочки c .

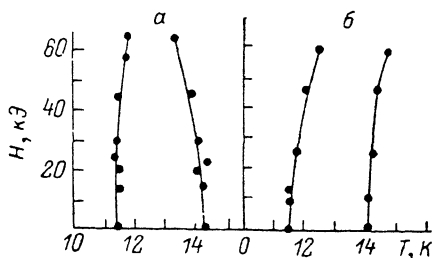
Исследование восприимчивости в области фазового перехода в состояние с дальним магнитным порядком выявило различия в магнитном поведении изученных кристаллов.

¹ Авторы благодарят Б. В. Безносикова и И. Т. Кокова, вырастивших монокристаллы для исследований.

1) На рис. 2, а приведена температурная зависимость $\chi_m(T)$ для CsNiBr_3 в поле $H=1.2$ кЭ при $H \parallel c$ (1) и $H \perp c$ (2). Видно, что переход к трехмерному магнитоупорядоченному состоянию в CsNiBr_3 осуществляется при $T_N^1=14.2$ К и соответствует излому кривых $\chi_m^a(T)$ и $\chi_m^c(T)$ при этой температуре. При дальнейшем понижении температуры в зависимости $\chi_m^a(T)$ наблюдается еще один излом при $T_N^2=11.5$ К. Анизотропия восприимчивости наблюдается вплоть до $T_{\chi_{\max}}$ — температуры формирования ближнего порядка в цепочках. Отметим, что и величина анизотропии восприимчивости и ее температурное изменение практически не зависят от поля измерений.

Увеличение поля измерений не изменяет значительно продольную восприимчивость χ_{\parallel} , а ее экстраполированная к $T=0$ величина не стре-

Рис. 3. Изменение температур магнитного упорядочения T_N^1 и T_N^2 CsNiBr_3 с магнитным полем при $H \parallel c$ (а) и $H \perp c$ (б).



мится к нулю, как предсказывает теория МП для коллинеарного антиферромагнетика, а имеет конечную, весьма значительную величину $\chi_{\perp}(0)=9.2 \cdot 10^{-6}$ Гс·см³/г, что составляет почти половину χ_{\max} . Что касается поперечной восприимчивости, при увеличении поля H $\chi_{\perp}(0)$ значительно возрастает. Кроме этого меняется и вид кривой $\chi_{\perp}(T)$. В малых полях переходу в магнитоупорядоченное состояние соответствует выпуклый излом до T_N^1 , после которого при понижении температуры χ_{\perp} монотонно уменьшается. Такой же характер кривой наблюдается в полях до $H=2$ кЭ. В поле 5 кЭ температуре T_N^1 соответ-

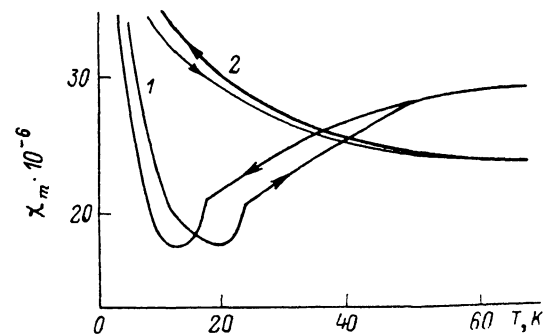


Рис. 4. Зависимость молярной восприимчивости RbCoCl_3 от температуры в поле $H=1.2$ кЭ. $H \parallel c$ (1), $H \perp c$ (2).

ствует минимум кривой с последующим увеличением $\chi_{\perp}(T)$. Дальнейшее возрастание поля измерений (до 60 кЭ) делает рост $\chi_{\perp}(0)$ более значительным. Отметим, что кривые намагничивания $M(H)$ CsNiBr_3 , снятые при различных температурах и ориентациях поля относительно осей кристалла, имеют вогнутый характер.

Изменение с полем температур магнитного фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние T_N^1 и T_N^2 для $H \parallel c$ и $H \perp c$ приведено на рис. 3.

2) Зависимость восприимчивости RbCoCl_3 от температуры приведена на рис. 4. На кривой $\chi_m^c(T)$ при $T_N^1=27$ К наблюдаются перегиб, связанный с переходом в магнитоупорядоченное состояние, и последующее уменьшение восприимчивости вплоть до температуры ~ 15 К, ниже которой проявляется резкий рост восприимчивости. В зависимости $\chi_m^a(T)$ особенностей, связанных с формированием трехмерного магнитного порядка, не обнаружено; с понижением температуры связан только рост восприимчивости. Изменение поля измерений не приводит к существенным различиям в поведении $\chi(T)$ RbCoCl_3 , изменяя ее абсолютные величины. Характерным при исследовании RbCoCl_3 явился гистерезис в зависимости $\chi(T)$ и поведение магнитного момента с полем. Кривые $M(H)$ при $H \parallel c$ для $T < T_N$ имеют выпуклый характер.

Магнитные свойства квазиодномерных магнетиков исследованы в классической модели с нормированным спином $S = S/\sqrt{(S+1)}$ и одноионной одноосной анизотропией. Гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{ij} J_{ij}^{\alpha} S_i S_j - \sum D_i (S_i^z)^2, \quad (1)$$

где $J_1 < 0$, $J_2 < 0$, $J_3 < 0$, $J_4 > 0$, а D — константа анизотропии типа «легкая ось», $d = D/|J_1|$. На гексагональной решетке размером $18 \times 18 \times 16$ и $18 \times 18 \times 18$ методом МК определены следующие характеристики: параметр Эдвардса—Андерсона $q^{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i^{\alpha} \rangle^2$, спиновые корреляционные функции по трем направлениям осей координат $R^{\alpha}(r) = \langle S_{(0)}^{\alpha} S_{(r)}^{\alpha} \rangle$ ($\alpha = x, y, z$) и подрешеточная намагниченность [11]. Численное моделирование с анизотропным распределением связей приводит к отсутствию дальнего порядка при $\lambda = J_2/J_1 < 1/4$ и любой константе анизотропии $d > 0.1$ (температурное поведение восприимчивости аналогично парамагнетизму). Рассмотрим возможные механизмы обменных взаимодействий, стабилизирующих дальний магнитный порядок.

Межцепочечное обменное взаимодействие при $J_2/J_3 > 1/2$ не приводит к магнитному упорядочиванию. Однако при $J_2/J_3 \leq 1/2$ в треугольной решетке устанавливается ферромагнитный порядок, тогда как плоскости связаны антиферромагнитно ($J_1 < 0$). Анализ показывает, что с таким типом порядка кристаллы в группе AVX_3 отсутствуют.

В реальных кристаллах этого семейства из-за большой подвижности фоновой системы [12] при уменьшении температуры, сравнимой с межцепочечным обменом, возможно снятие вырождения в магнитной системе за счет искажения октаэдров и, следовательно, уменьшение величины фрустрированных связей. Для больших констант анизотропии магнитная структура кристалла состоит из антиферромагнитных плоскостей, включающих ось анизотропии, расположенных в нулевых локальных полях от соседних плоскостей. Такой магнетик имеет один переход, и при $T \rightarrow 0$ восприимчивость тоже стремится к нулю. Для $d < 1$ образуются угловые структуры, а переход к состоянию с дальним порядком может осуществляться в два этапа. Однако в реальных кристаллах величина межцепочечного обмена ~ 1 К и переходы в этом случае осуществлялись бы при достаточно низких температурах.

Установлено, что дальний магнитный порядок в квазиодномерных антиферромагнетиках с треугольной решеткой стабилизируется обменным взаимодействием во второй координационной сфере ($J_4 > 0$). На рис. 5 приведена магнитная фазовая диаграмма, вычисленная методом МК для $J_2/J_1 = +0.1$ и $J_4/J_1 = -0.05$. Значения анизотропии и межцепочечного обмена для фазовой диаграммы отражают реальное соотношение этих параметров в исследованных кристаллах. Для $d \leq 0.15$ осуществляется угловая или скошенная структура. Дальний порядок по поперечным компонентам отсутствует, ближний порядок составляет около 10%. Упорядоченные спины лежат в плоскости, включающей ось анизотропии. Одна треть спинов упорядочена антиферромагнитно вдоль оси c , две трети направлены к ней под углом. С понижением температуры угол наклона увеличивается и возрастает спин-спиновая корреляционная функция по поперечным компонентам спина. Угол скоса магнитных моментов относительно оси c определяется соотношением межцепочечного обмена и анизотропии кристалла. С учетом экспериментальных данных для $CsNiBr_3$ $\varphi = 59.5^\circ$ при 4.2 К.

В одной из МК реализаций спинов можно выделить три подрешетки. С увеличением температуры до T_N намагниченность в двух подрешетках увеличивается. Усреднение по всем реализациям дает одинаковую подрешеточную намагниченность, хотя взаимное расположение спинов,

т. е. спин-спиновая корреляционная функция, при этом не меняется и при T_N^2 претерпевает перегиб в температурной зависимости $\langle S_{(0)}^z S_{(r)}^z \rangle$. В интервале температур $T_N^2 < T < T_N^1$ в одной из подрешеток осуществляется магнитная структура, аналогичная доменной стенке с изменением фазы спина на 360° . При $T > T_N^1$ разрушается дальний трехмерный порядок по продольным компонентам, а развитый ближний порядок в цепочке сохраняется, спин-спиновая корреляционная функция на расстоянии $r=1$ в 3—4 раза больше, чем в плоскости. При $d \rightarrow 0$ асимптотическое продолжение линий на фазовой диаграмме дает один переход, который и наблюдается в CsMnBr_3 [13].

С ростом анизотропии появляется спонтанный подрешеточный момент в каждой из МК реализаций, т. е. моменты двух подрешеток равны и направлены в противоположные стороны. В третьей подрешетке также образуется магнитный момент, величина которого растет с увеличением

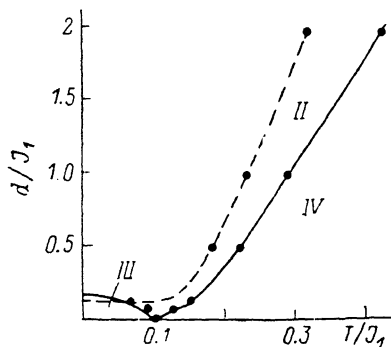


Рис. 5. Фазовая диаграмма квазиодномерного антиферромагнетика при $J_2 = -0.1$, $J_4 = 0.05$ на треугольной решетке $18 \times 18 \times 16$.

I — «замороженный» антиферромагнетик, II — частично-разупорядоченная фаза, III — неколлинеарная фаза, IV — парамагнитная область.

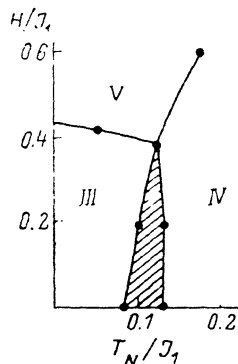


Рис. 6. H — T магнитная фазовая диаграмма квазиодномерного антиферромагнетика при $d/J_1 = 0.05$, $J_2 = -0.1$, $J_4 = 0.05$.

II — частично-разупорядоченная фаза, III — неколлинеарная фаза, IV — парамагнитная область, V — спин-флор фаза.

константы анизотропии и достигает значения $m_n = 1/3 m$. В этом случае $2/3$ спинов находится в локальных полях, создаваемых спинами второй координационной сферы $H_1^1 = zS J_4$, а $1/3$ спинов расположены в сильных локальных полях, создаваемых ближайшими соседями и следующими за ближайшими, т. е. $H_1^2 = zS (J_4 + |J_2|)$. Исходя из симметрии, все спины равновероятны и усреднение по спиновым конфигурациям дает в среднем одно значение локального поля. В интервале температур $T_N^2 < T < T_N^1$ это среднее значение H_1 получается в одной МК процедуре, а при $T = T_N^2$ спиновая структура «замораживается» и увеличение числа МК шагов на порядок не приводит к одноименному распределению локальных полей по решетке. В функции распределения локальных полей $P(H)$ существуют два максимума и усреднение по всем реализациям, полученным из разных исходных конфигураций, дает одно локальное поле H_1 . Температура T_N^2 определяется динамикой возбуждений изинговской цепочки.

Малая величина межцепочечного обмена для RbCoCl $J_4/k = 0.18$ К [14] и сравнимое с ним дипольное взаимодействие $E_g \approx 0.24$ К приводят к квазивыврождению, к разным спиновым конфигурациям с отличными спин-спиновыми корреляционными функциями в плоскости и большими временами релаксации, обусловленными анизотропией и сильной внутрицепочечной связью, что дает температурный гистерезис восприимчивости. При температуре, соответствующей минимуму восприимчивости $T_{\chi \max} = T_N^2$, квазиодномерные цепочки замораживаются.

В магнитном поле, приложенном вдоль оси цепочки, температурная область частично-разупорядоченной фазы уменьшается (рис. 6). Увеличение T_N^2 с полем связано с уменьшением вклада многочастичных спино-

вых возбуждений вдоль цепочки с сильным обменом J_1 . (Так, с ростом поля уменьшается число четырехспиновых поворотов, используемых в МК процедуре). Это связано с тем, что в неколлинеарной спиновой конфигурации в двух третях цепочек полем индуцируется слабый магнитный момент, и чем больше магнитный момент кластера, тем меньше вероятность его поворота за счет температурных флуктуаций против внешнего поля.

При небольших константах анизотропии $d < 0.15$ зависимость намагниченности от поля имеет вогнутый характер (что и наблюдалось для CsNiBr_3), так как намагниченность индуцируется как следствие уменьшения вектора антиферромагнетизма двух подрешеток, направленных под углом к полю. Затем за счет температурных флуктуаций добавляется намагниченность третьей подрешетки с вектором $\mathbf{l} \parallel c$, которая нелинейным образом растет с внешним полем. При критическом значении поля образуется спин-флоп фаза (V на рис. 6). Наблюдаемое в эксперименте увеличение T_N^1 с полем при $H \perp c$ также связано с уменьшением вклада нелинейных возбуждений, разрушающих дальний порядок в кристалле.

Для больших констант анизотропии (случай RbCoCl_2) при $T < T_N^1$ кривые намагничивания имеют выпуклый характер (рис. 3, б), поскольку в двух третях цепочек, находящихся в предельно слабых локальных полях $H_z = zJ_4$, вклад в намагниченность за счет многочастичных поворотов спинов уменьшается. Магнитное поведение таких цепочек описывается одномерной моделью Изинга для антиферромагнетика с поперечными XU компонентами, намагничивание в которой происходит нелинейным образом.

Для количественного сравнения теории с экспериментом необходим учет квантовых флуктуаций в цепочках. Так, экстраполированные к $T=0$ экспериментальные значения продольной и поперечной восприимчивости CsNiBr_3 превышают классические, что отражает существенный эффект нулевых колебаний спинов в цепочке при низких температурах. Оценки температуры $T_{\text{кв}}$, до которой могут проявляться квантовые эффекты, присущие одномерным магнетикам, дают для CsNiBr_3 $T_{\text{кв}} \approx \approx 25$ К, т. е. предсказывают существование достаточно широкой «квантовой области» температур [15].

Таким образом, в работе экспериментально исследованы магнитные статические свойства квазиодномерных антиферромагнетиков CsNiBr_3 и RbCoCl_2 с треугольным расположением спинов в базисной плоскости и различным соотношением параметров внутри- и межцепочечного обменов и анизотропии. Теоретический расчет, проведенный методом МК, показал, что для корректного описания магнитного поведения указанных кристаллов необходимо учитывать обменное взаимодействие между магнитными атомами второй координационной сферы в плоскости XU . Учет этого взаимодействия в квазиодномерных антиферромагнетиках с треугольной решеткой и $d < 0.15$ качественно правильно объясняет два фазовых перехода в магнитоупорядоченное состояние ($T_N^1 = 14.2$, $T_N^2 = 11.5$ К), характер кривых намагничивания и фазовую диаграмму в плоскости ($H-T$) кристалла CsNiBr_3 . Для интерпретации магнитного поведения RbCoCl_2 ($d > 1$) необходим учет также дипольного взаимодействия, сравнимого по величине с межцепочечным обменом. Сосуществование последних приводит к гистерезису температурной зависимости восприимчивости RbCoCl_2 и замораживанию спинов в цепочках вдоль оси анизотропии. Переход при T_N^2 имеет динамический характер и не наблюдается в равновесной термодинамике.

Список литературы

- [1] Kadowaki H., Ubukoshi K., Hirakawa K. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 2. P. 751—756.
- [2] Morra R. M., Buyers W. J., Armstrong R. L., Hirakawa K. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 543—555.
- [3] Zhu X., Walker M. B. // Phys. Rev. B. 1987. V. 37. N 7. P. 3830—3832.

- [4] Uezu T., Kawasaki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 3. P. 918—932.
- [5] Kikuchi R., Kokubui H., Katsura S. // J. Phys. Soc. Jap. 1986. V. 55. N 6. P. 1836—1845.
- [6] Boucher J. P., Regnault L. P., Rossat-Mignod J. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 5. P. 3015—2026.
- [7] Александров К. С., Федосеева Н. В., Слевакова И. П. Магнитные фазовые переходы в галоидных кристаллах // Под ред. Е. В. Кузьмина. Новосибирск: Наука, 1983. 192 с.
- [8] Балаев А. Д., Бояршинов Ю. В., Карпенко М. М., Хрусталеv Б. П. // ПТЭ. 1985. № 3. С. 167.
- [9] Brener R., Ehrenfrend A., Shechter H. // J. Phys. Chem. Soc. 1977. V. 38. N 4. P. 1023—1029.
- [10] Mekata M. Ajiro Y., Tatsumi T. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 3. P. 1156—1158.
- [11] Петраковский Ш. А., Аплеснин С. С. // ФТП. 1986. Т. 28. № 4. С. 1167—1171.
- [12] Plumer M. L., Hood K., Caille A. // J. Phys. C.; Sol. St. Phys. 1988. V. 21. N 21. P. 4189—4206.
- [13] Falk U., Furrer A. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 10. P. 4888—4892.
- [14] Jörke R., Durr U. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. 1983. V. 16, N 31. P. L1129—L1136.
- [15] Хвещенко Д. В., Чубуков А. В. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93, № 5 (11). С. 1904—1916.

Институт физики
им. Л. В. Киренского СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
23 февраля 1989 г.