

## Магнитная анизотропия антиферромагнетика $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$

© А.М. Воротынов, С.Г. Овчинников, В.В. Руденко, А.Н. Судаков

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: rlm@cc.krascience.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 22 сентября 1999 г.  
В окончательной редакции 16 декабря 1999 г.)

Проведен анализ параметров спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пар  $S$  ионов в диамагнитных кристаллах. Установлена связь между константами спинового гамильтониана одиночных ионов и пар для кристаллов  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ . В отличие от одиночных ионов для пар появляется дополнительный вклад в "одноионную" константу спинового гамильтониана, линейно зависящий от величины обменного поля. Показано, что механизмы анизотропного обмена не играют заметной роли в формировании аксиальной константы спинового гамильтониана в этом кристалле. Отработан ряд элементов методики исследования "одноионной" анизотропии, предсказываемой двуионной моделью, с помощью изоструктурного диамагнитного аналога с концентрацией примеси парамагнитных ионов магнитоцентрированного вещества, достаточной для наблюдения спектра ЭПР пар. Получено хорошее согласие между микроскопическими величинами, частично определяемыми из спектров ЭПР пар и одиночных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$ , и экспериментальным значением эффективного поля анизотропии кристалла  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ , которая описывается в основном дипольным и "одноионным" механизмами обменного характера.

**1.** Наличие разногласий между микроскопическими теориями магнитной анизотропии и экспериментом на соединениях с  $S$  ионами способствовало появлению расчетов на основе двуионной модели [1]. Отличие этого расчета от существующих теорий магнитной анизотропии состоит в том, что рассматриваются ионы, величина спинов которых различна для возбужденного и основного состояний. В этой модели анизотропия появляется в третьем порядке теории возмущений и линейна по энергии обменного и квадратична по энергии спин-орбитального взаимодействия. В работе [1] отмечено, что "одноионная" анизотропия обменного характера, которая возникает из двуионного механизма, может играть существенную роль при описании экспериментальных данных. Вопрос о существовании "одноионной" анизотропии обменного характера экспериментально поставлен в работах [2,3].

Подробный теоретический анализ двуионной анизотропии проведен в [4]. В частности, в этой работе объяснено поведение энергии анизотропии гематита в широкой области температур с привлечением двуионной модели. При этом в [4] устранено примерно 23-процентное расхождение между теоретической и экспериментальной кривыми (для частоты антиферромагнитного резонанса) в высокой области температур, которое существовало согласно результатам [5]. Для описания температурной зависимости анизотропии авторы [4] применяли четыре подгоночных параметра, три из которых использовали для нормировки вкладов анизотропного обмена.

Существующие работы по двуионному механизму позволили значительно продвинуться в понимании природы анизотропии магнитоупорядоченных кристаллов с  $S$  ионами, однако для окончательного выяснения ее источников необходимы более детальные исследования. Для более полного изучения анизотропии следует провести

количественное сравнение расчетов с экспериментом. На данном этапе попытка такого сравнения может быть сделана с привлечением данных ЭПР для парных спектров  $S$  ионов в диамагнитных изоструктурных магнитоцентрированных веществах аналогах. При этом предполагается, что достаточным условием для совпадения величины и симметрии парных взаимодействий в этих кристаллах является равенство параметров решеток. Согласно [6], необходимым условием для совпадения аксиальных констант спинового гамильтониана одиночных ионов в ромбоэдрических кристаллах может являться равенство отношения параметров гексагональной решетки  $c_H/a_H$ .

Однако для проведения подобного характера исследований должно быть выполнено несколько условий.

1) Установлено соответствие, отсутствующее в литературе, между константами спинового гамильтониана пар и одиночных ионов.

2) Выяснены основные механизмы, формирующие константы спинового гамильтониана пар в данном диамагнитном соединении.

3) Выбран магнитоцентрированный кристалл, имеющий изоструктурный диамагнитный аналог (с близкими  $c_H/a_H$ ) и предпочтительно простую магнитную структуру.

4) Поставлены в соответствие константы спинового гамильтониана пар диамагнитного и магнитоцентрированного кристалла.

5) Наличие достоверных и полных данных для эффективных полей анизотропии магнитоцентрированного и для констант спинового гамильтониана пар и одиночных ионов диамагнитного кристалла.

Условиям 3 и 5 удовлетворяют  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  и  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ , а наиболее полный анализ по исследованию спектров ЭПР пар  $S$  ионов проведен

в литературе на кристаллах  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  [7]. Этот кристалл принадлежит гексагональной сингонии, пространственная группа  $C_{6h}^2$ . Важный для ЭПР фрагмент структуры представляет собой цепочки октаэдров из ионов  $\text{Cl}^-$ , расположенных вдоль оси шестого порядка кристалла. В октаэдрах находятся ионы  $\text{Cd}^{2+}$ , точечная локальная симметрия позиций которых  $C_{3i}$ . Расстояние между ионами  $\text{Cd}^{2+}$  в цепочке 3.36, между цепочками 9.13 Å [7]. Параметры решетки  $a_H = 9.138$ ,  $c_H = 6.723$  Å [8]. Соединение  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  кристаллизуется в структуру  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$  [8,9]. Отношение параметров гексагональной ячейки  $[c_H/a_H] = 0.710$  [9], что достаточно близко к величине  $[c_H/a_H] = 0.736$  [8] для  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$ . Магнитная структура  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  представляет собой квазиодномерный антиферромагнетик, спины лежат в базисной плоскости, температура Нелля  $T_N = 0.835$  К, параметр обменного взаимодействия  $[J/k] = 13$  К.

2. Гамильтониан для парных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$  в приближении сильного обмена и без учета сверхтонкого взаимодействия может быть записан в виде [7,10]

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + (J/2)[S(S+1) - S_i(S_i+1) - S_j(S_j+1)] + D_s[S_z^2 - (1/3)S(S+1)], \quad (1)$$

где  $\mathbf{H}$  — вектор внешнего магнитного поля;  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j$  — спиновый оператор;  $S$  — общий спин, величина которого может принимать значения  $S = S_i + S_j, S_i + S_j - 1, \dots, S_i - S_j; S_i = S_j = 5/2; D_s = 3\alpha_s D_e + \beta_s D_c; \alpha_s = (1/2)\{[S(S+1) - 4S_i \times (S_i+1)] / [(2S-1)(2S+3)]\}; \beta_s = \{[3S(S+1) - 3 - 4S_i(S_i+1)] / [(2S-1)(2S+3)]\}; D_e = D_E + D_{\text{dip}}; D_E$  — константа анизотропного обмена;  $D_{\text{dip}} = -g^2\beta^2/r_{ij}^3; D_c$  — ”одноионная” константа. Гамильтониан (1) может описывать экспериментальные результаты на кристаллах с дипольной и одноионной анизотропией, в том числе обменного характера, а также с анизотропным обменом, выражаемым инвариантом второго порядка по спиновым операторам. Однако в (1) не учтены члены анизотропного обмена четвертого порядка, рассчитанные авторами [1,4].

Как следует из (1), каждый мультиплет пары со спином  $S$  будет находиться в обменном поле, которое можно направить вдоль оси  $z$  системы координат ( $z \parallel C_6$ ), если  $H = H_z$ . Это означает, что ось квантования общего спинового момента направлена по  $z$ . При такой ориентации обменного поля каждый из спинов ионов будем рассматривать (для мультиплетов) лежащим в плоскости  $xz$  и отклоненным от оси  $x$  в  $z$  направлении. Тогда выражение для обменного поля можно записать  $H_z^{\text{ex}} = -[(1/g\beta)\partial E_s/\partial S_z] = -(J/g\beta)(S_z + 1/2) = -(J/g\beta)(S+1/2)$ , где  $E_s$  — обменные энергетические уровни гамильтониана (1).

Экспериментальные результаты [7] для этого кристалла могут быть приведены в виде графика (рис. 1).

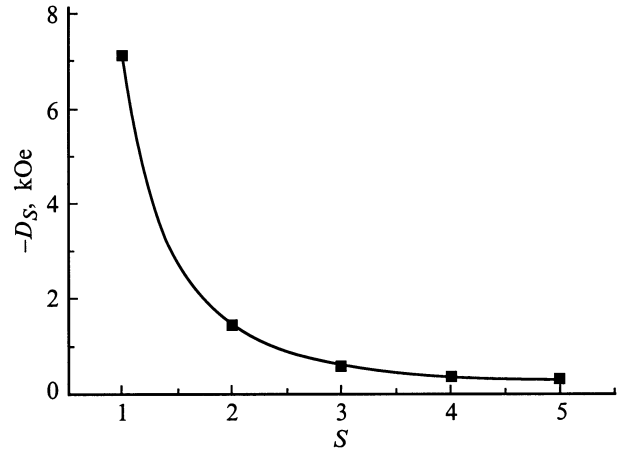
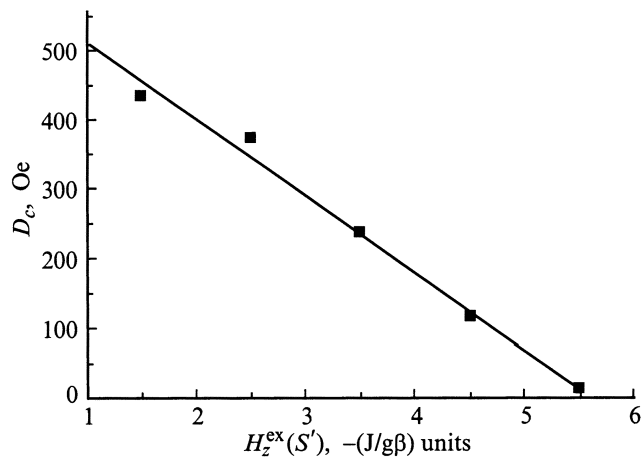


Рис. 1. Зависимость аксиальной константы спинового гамильтониана  $D_s$ , определенной на парах в кристаллах  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  от общего спина  $S$  (по данным [7]).

Представим  $D_s$  в виде  $D_s = 3\alpha_s D'_{\text{dip}} + \beta_s(P_1 + P_2S)$ , где  $P_k$  — подгоночные параметры ( $k = 1, 2$ ). Параметры  $P_1$  и  $P_2$  используются для описания линейной зависимости ”одноионной” константы  $D_c$  спинового гамильтониана от обменного поля. Такого характера зависимость получена в [2,3] на системе магнитоцентрированных кристаллов  $\text{MnCO}_3, \text{FeVO}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  $D'_{\text{dip}}$  записано с учетом дополнительных дипольных вкладов, которые появляются в результате отклонения от точечной модели и делокализации электронов парамагнитных ионов за счет ковалентных эффектов [11]. Здесь также предполагается, что обменно-стрикционные взаимодействия [11] не играют существенной роли в этом кристалле. Отметим, что обменно-стрикционная модель использовалась в [7,12] для описания экспериментальных данных кристалла  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ . Однако применяемые авторами подгоночные параметры предсказывали нереально большое искажение решетки при изменении спинового числа  $S$ .

Оценим  $D'_{\text{dip}}$  из экспериментальных данных для  $D_s$ . Поскольку  $\beta_s$  имеет небольшую величину, то можно записать  $D'_{\text{dip}} \approx [D_s/3\alpha_s] = -398.1$  Ое. Далее, подгоняя  $D_s$  с использованием параметров  $P_1$  и  $P_2$  методом наименьших квадратов, находим из уравнения  $D'_{\text{dip}} = \{[D_s - \beta_s(P_1 + P_2S)]/3\alpha_s\} = -391.4$  Ое. Выражая из  $D_s$  ”одноионную” константу и построив график  $D_c = P'_1 + P'_2S'$  от  $H_z^{\text{ex}}(S')$  ( $S' = S + 1/2$ ) с последующей подгонкой, находим, что экспериментальные точки действительно хорошо ложатся на теоретическую зависимость, которая носит линейный характер (рис. 2) с параметрами  $P'_1 = 619.8 \pm 25$ ,  $P'_2 = -110.2 \pm 7$  Ое. Параметр  $P'_1$  может быть получен при экстраполяции зависимости рис. 2 к нулевому обменному полю на мультиплетах пары и должен быть равен константе спинового гамильтониана для одиночного иона  $D_{cf} = 43.9$  Ое [7] плюс вклад  $D_{c0}$  за счет искажения решетки  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$  ”чужой” парой. Для сравнения



**Рис. 2.** Зависимость "одноионной" константы спинного гамильтониана  $D_c$  от величины обменного поля на спиновых мультиплетах пары.

влияния искажений решетки парой на  $D_{c0}$  приведем тангенсы углов наклона линейной зависимости константы спинного гамильтониана одиночного иона  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $\text{GaVO}_3$ ,  $\text{InVO}_3$ ,  $\text{LuVO}_3$ ,  $\text{ScVO}_3$  [6] и  $D_{c0}$  к  $c_H/a_H$ . При этом будем предполагать, что локальные искажения решетки также можно описать параметром  $c_H/a_H$ . Для  $D_{c0}$  имеем при максимально определенном  $\Delta(c_H/a_H)$   $[(D_{cf} - P'_1)/\Delta(c_H/a_H)] = -2.2 \cdot 10^4 \text{ Oe}$ . Для серии диамагнитных кристаллов  $[\Delta D_{cf}/\Delta(c_H/a_H)] = -2.6 \cdot 10^3 \text{ Oe}$ . Эти величины имеют одинаковый знак и могут быть сопоставимыми даже при реально определенном искажении решетки в  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$ .

Полученные результаты используем для вычисления магнитной анизотропии кристалла  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ . "Одноионная" константа спинного гамильтониана для магнитоцентрированного кристалла может быть представлена в виде

$$D_{mc} = D_{cf} + D_{\text{ex}} = D_c(H_{zn}^{\text{ex}}) - D_{c0}.$$

Здесь  $D_{\text{ex}}$  — вклад двуионного механизма в "одноионную" константу спинного гамильтониана магнитоцентрированного кристалла;  $H_{zn}^{\text{ex}}$  — обменное поле на мультиплетах пары, соответствующее определенным параметрам магнитоцентрированного кристалла.

Для выяснения связи между параметрами обменной энергии магнитоцентрированного кристалла, записанной в приближении теории молекулярного поля, и пары проведем следующие вычисления. Представим обменную энергию взаимодействия  $i$  иона для магнитоцентрированного кристалла при  $T = 0 \text{ K}$   $E_{mc}(T = 0 \text{ K}) = -nJS_iS_j$ , где  $n$  число ближайших магнитоактивных соседей  $i$  иона. Полагая  $n = n_0 = 1$  и приравнявая

$$E_{mc}(T = 0, n_0) = E_S, \quad (2)$$

установим значение эффективного спинного числа  $S_{n0}$  пары, которое будет соответствовать энергии нижнего

уровня  $E_{mc}(T = 0)$  иона магнитоцентрированного кристалла. Решение квадратичного уравнения (2) дает значение спинного числа  $S_{n0} = 1.8$ . Далее, суммируя по парным связям  $i$  иона, находим обменную энергию взаимодействия  $i$  иона с ближайшим окружением для магнитоцентрированного кристалла при  $T = 0 \text{ K}$   $E_{mc}(T = 0) = nE_s(S_{n0})$  в терминах  $S_i$ ,  $S_j$ ,  $S_{n0}$  и  $n$ . Энергии  $E_{mc}(T = 0)$  будет соответствовать обменное поле  $H_{zn}^{\text{ex}} = -2.3n(J/g\beta)$ . Для соответствующего обменного поля кристалла  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  в может быть определено значение "одноионной" константы спинного гамильтониана  $D_{mc} = [D_{cf} + P'_2|H_{zn}^{\text{ex}}|/(J/g\beta)] = D_{cf} - 0.00115|H_{zn}^{\text{ex}}|$ . Для зависимости на кристаллах  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{FeVO}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [2,3] вычисление тангенса дает  $\text{tg } \alpha = [D_{\text{ex}}/H'_E] = -0.00048$ . Полученные величины тангенсов углов наклона прямых констант спинного гамильтониана к обменному полю имеют достаточно близкие значения, свидетельствуя в пользу того, что полученные результаты отражают реальную картину взаимодействий.

Таким образом, из приведенных данных следуют три основных вывода.

1) "Одноионная" константа спинного гамильтониана в нулевом обменном поле на мультиплетах пары равна константе одиночного иона плюс вклад  $D_{c0}$  за счет искажений, возникающих при вхождении "чужой" пары в диамагнитный кристалл.

2) В отличие от одиночных ионов для пар появляется дополнительный вклад в "одноионную" константу спинного гамильтониана, зависящий линейно от величины обменного поля. Этот вклад определяется двуионным механизмом.

3) Механизмы анизотропного обмена, рассчитанные и оцененные в [4] для гематита как очень большие, не играют заметной роли в формировании константы спинного гамильтониана в кристаллах  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  и  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ .

Термодинамический потенциал с учетом одноосной анизотропии запишем в виде

$$\Phi = (1/2)Bm^2 + (1/2)al_z^2,$$

где  $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/M$ ,  $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/M$ ,  $M = 2|\mathbf{M}_1| = 2|\mathbf{M}_2|$ .

Вклад дипольного взаимодействия при  $T = 0 \text{ K}$  имеет величину  $H_{\text{Adip}} = 5.39 \text{ kOe}$  [13]. Согласно (3) и [6], "одноионный" вклад в одноосную константу анизотропии при  $T = 0 \text{ K}$  может быть записан

$$a_{cf}(0) = 2NS_i(S_i - 1/2)[D_{cf} + P'_2|H_{zn}^{\text{ex}}|/(J/g\beta)],$$

здесь константы спинного гамильтониана выражаются в энергетических единицах. Подставляя данные, находим соответственно вклады одноионного и двуионного механизмов в  $H_{\text{Acf}} = [a_{cf}(0)/M(0)] = 0.18 - 2.02 = -1.84 \text{ kOe}$ , тогда  $H_A(0) = H_{\text{Acf}}(0) + H_{\text{Adip}}(0) = 3.55 \text{ kOe}$ . Экспериментальные результаты, полученные для  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  с использованием различных

методик и сведенные в [14], имеют значения  $H_A(0)$ : 3.31; 3.89; 4.73 кОе, что в среднем находится в достаточно хорошем согласии с приведенной оценкой.

3. В заключение отметим, что выражение для константы магнитной анизотропии может быть использовано для любого магнитоцентрированного кристалла соответствующей симметрии, имеющего парамагнитные ионы  $Mn^{2+}$ , парные анизотропные взаимодействия между которыми в диамагнитном аналоге описываются дипольной и "одноионной" константами спинового гамильтониана. При этом также предполагается, что обменнотриксционный вклад в эти константы является несущественным.

Авторы выражают благодарность Э.А. Петраковской за обсуждение результатов работы и сделанные замечания.

## Список литературы

- [1] A.E. Nikiforov, V.Ya. Mitrofanov, A.N. Men. Phys. Stat. Sol. (b) **45**, 1, 65 (1971).
- [2] О.А. Баюков, В.В. Руденко. Препринт № 669Ф. Ин-т физики, Красноярск (1990).
- [3] О.А. Баюков, В.В. Руденко. ФТТ **34**, 8, 2665 (1992).
- [4] А.С. Москвин, И.Г. Бострем, М.А. Сидоров. ЖЭТФ **103**, 7, 2499 (1993).
- [5] К.С. Александров, Л.Н. Безматерных, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, А.А. Мухин, А.С. Прохоров. ЖЭТФ **92**, 3, 1042 (1987).
- [6] В.В. Руденко. Автореф. канд. дисс. Изд-во Симферопольского ун-та, Симферополь (1983).
- [7] M. Heming, G. Lehmann, H. Mosebach, E. Siegel. Solid. Stat. Commun. **44**, 4, 543 (1982).
- [8] B. Morosin. Acta Cryst. **B28**, 7, 2303 (1972).
- [9] B. Morosin, E.J. Graeber. Acta Cryst. **23**, 5, 766 (1967).
- [10] J. Owen. J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 3, 213S (1961).
- [11] E.A. Harris. J. Phys. C: Solid. Stat. Phys. **5**, 338 (1972).
- [12] S.N. Martynov, S.B. Petrov. Phys. Stat. Sol. (b), **149**, K41 (1988).
- [13] A.I.U. Heilmann, J.K. Kjems, Y. Endoh, G.F. Reiter, G. Shirane, R.J. Birgeneau. Phys. Rev. **B24**, 7, 3939 (1981).
- [14] M.E. Gouvea, A.S.T. Pires. Phys. Rev. **B34**, 1, 306 (1986).