

Индукцированные магнитным полем фазовые переходы в молекулярных ферримагнетиках с двумя точками компенсации

© А.К. Звездин, В.В. Костюченко*

Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

* Институт микроэлектроники и информатики Российской академии наук,
150007 Ярославль, Россия

(Поступила в Редакцию 17 января 2001 г.)

Впервые выполнено исследование фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем, в аналогах берлинской лазури с двумя точками компенсации. Построены $H-T$ фазовые диаграммы. Исследована зависимость магнитных свойств данных материалов от состава. Показано, что результирующая намагниченность между двумя точками компенсации для некоторых составов мала и данные составы по своим магнитным свойствам близки к антиферромагнетикам.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02/17830), МНТП (проект № 97-1071) и INTAS (проект № 97-705). Выполнение численных расчетов поддержано грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-07/90171).

Впервые возможность существования точки компенсации, т. е. температуры, при которой спонтанная намагниченность ферримагнетика изменяет знак, отметил Неель в 1948 г. [1]. За прошедшие 50 лет экспериментально исследовано большое количество различных ферримагнетиков, имеющих точку компенсации. Имеется также большое число теоретических работ, посвященных исследованию фазовых переходов в ферримагнетиках с точкой компенсации (см. [2] и ссылки там). Но только в 1999 г. был исследован молекулярный четырехподрешеточный ферримагнетик с двумя точками компенсации [3]. Молекулярные ферримагнетики (molecular based magnets) — это новый перспективный класс магнитных материалов. Одним из преимуществ этих материалов по сравнению с традиционными магнетиками является то, что они обладают весьма высокой управляемостью и их свойства могут быть изменены в достаточно широких пределах при помощи внешних (например, оптических или электрохимических) воздействий. Так, например, в [4] обнаружен эффект инверсии магнитного момента материала под влиянием оптического излучения. В [5] исследован обратимый переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное под влиянием света.

В данной работе исследуется класс молекулярных магнетиков, известных как аналоги берлинской лазури [4,6–16]. Это очень интересные объекты с точки зрения компьютерного проектирования новых материалов. Магнитные взаимодействия между d -ионами в этих материалах таковы, что они позволяют прогнозировать с достаточно высокой точностью магнитные свойства материала и таким образом рассчитывать состав материала с заданными параметрами. Магнитные свойства аналогов берлинской лазури очень чувствительны к изменению освещенности, температуры и других факторов, что делает их весьма перспективными материалами для различных практических применений. Сравнительно низкая плотность данных материалов открывает возможность

синтеза прозрачных магнетиков на их основе. Однако индуцированные внешним магнитным полем фазовые переходы в данных материалах ранее не рассматривались. Теоретическому исследованию таких переходов посвящена настоящая статья.

Известно, что магнитная структура ферримагнетика может быть неколлинеарной в определенном диапазоне температур и магнитных полей. Такие структуры являются результатом конкуренции обменных антиферромагнитных взаимодействий между подрешетками, которые стремятся упорядочить намагниченность подрешеток антипараллельно друг другу, и внешнего поля, которое стремится ориентировать их параллельно. Индуцированные внешним магнитным полем фазовые переходы из неколлинеарной фазы в коллинеарную широко исследуются в физике ферримагнитных материалов, так как это прямой метод исследования обменных взаимодействий и магнитной анизотропии этих материалов [2,17]. Особенно широко такие фазовые переходы и соответственно $H-T$ фазовые диаграммы изучались в редкоземельных ферритах-гранатах и интерметаллидах редкая земля-переходный металл [2].

Мы рассматриваем четырехподрешеточные ферримагнетики, которые описываются формулой $(\text{Ni}_{x_2}\text{Mn}_{x_3}\text{Fe}_{x_4})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $x_2 + x_3 + x_4 = 1$. Не все из данных составов имеют две точки компенсации. Их поиск мог бы оказаться весьма трудоемкой задачей, если бы не возможность теоретического прогнозирования их свойств. Относительная простота теоретического описания аналогов основывается на двух важных предположениях [3,14]: 1) учитывается только обменное взаимодействие между ближайшими соседями, 2) величины и знаки обменных интегралов можно с достаточной точностью оценить. Это делает возможным предсказание магнитных свойств этих материалов на основе теории молекулярного поля [3,14]. В данной работе авторы обобщили предложенную в этих работах

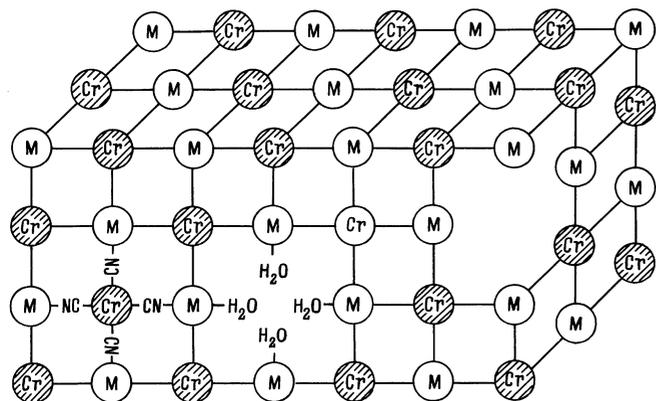


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллической структуры. М = Ni, Mn, Fe.

модель, чтобы иметь возможность учитывать влияние и внешнего магнитного поля.

Кристаллическая структура приведена на рис. 1. Доминирующим взаимодействием является суперобменное взаимодействие между Cr–M (где М = Ni, Mn, Fe) через лиганды цианида. Обменным взаимодействием внутри подрешеток (Cr–Cr и М–М) можно пренебречь, так как расстояние между соответствующими ионами слишком велико. Таким образом, выполняется необходимое условие применимости приближения молекулярного поля — обменное взаимодействие между подрешетками преобладает над обменным взаимодействием внутри каждой из подрешеток.

В соответствии с методом молекулярного поля аппроксимируем взаимодействие между спинами эффективными магнитными полями. Число эффективных полей равно числу подрешеток.

Исходный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{k=2}^4 \sum_{i_1, i_k} I(i_1 - i_k) (\mathbf{S}_{i_1} \mathbf{S}_{i_k}) - \sum_{k=1}^4 \sum_{i_k} g\mu (\mathbf{H} \mathbf{S}_{i_k}). \quad (1)$$

Для определенности полагаем, что индекс 1 в номере подрешетки соответствует ионам Cr, 2 — ионам Ni, 3 — ионам Mn и 4 — ионам Fe. В соответствии с приближением молекулярного поля [18] гамильтониан (1) удобно представить в виде суммы двух частей

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \{\mathcal{H} - \mathcal{H}_0\}, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_{k=1}^4 \sum_{i_k} g\mu (\mathbf{h}_k \mathbf{S}_{i_k}). \quad (3)$$

Положим $\mathbf{h}_k = \gamma_k h_k$, где γ_k — единичный вектор, определяющий ориентацию среднего поля k -й подрешетки. Вариационные параметры h_k , γ_k определяются из условия минимума свободной энергии F , где

$$F = \frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} [\exp(-\beta \mathcal{H}_0)]_0 + \frac{\text{Sp}[(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) \exp(-\beta \mathcal{H}_0)]_0}{\text{Sp}[\exp(-\beta \mathcal{H}_0)]}. \quad (4)$$

Минимизируя свободную энергию (4), можно получить следующие соотношения, определяющие ориентацию спинов в подрешетках, и выражения для эффективных полей:

$$\gamma_k = \frac{\mathbf{H} - \lambda_k \langle S_1 \rangle \gamma_1}{h_k}, \quad (5)$$

$$h_k = [H^2 + \lambda_k^2 \langle S_1 \rangle^2 + 2\lambda_k \langle S_1 \rangle H \cos \theta]^{1/2}, \quad (6)$$

где θ — угол между направлением спина в подрешетке Cr и внешним магнитным полем, а λ_k определяется выражением

$$\lambda_k = \frac{1}{g\mu N_k} \sum_{i_1, i_k} I(i_1 - i_k), \quad k = 2, 3, 4.$$

Если учитывать только обменное взаимодействие между ближайшими соседями, то выражение для λ_k можно представить в виде

$$\lambda_k = J_{1k} Z_{k1} / (g\mu), \quad (7)$$

где J_{1k} — энергия обменного взаимодействия между соседними ионами в первой и k -й подрешетке. Коэффициенты Z_{k1} , определяющие число ближайших соседей, равны $Z_{21} = Z_{31} = Z_{41} = 4$. Средние значения спинов в подрешетках Ni, Mn, Fe определяются величинами эффективных полей и равны

$$\langle S_k \rangle = S_k B_{S_k}(\beta h_k S_k). \quad (8)$$

Ориентация намагниченности в подрешетке Cr задается уравнением

$$\left(1 + \frac{3}{2} \sum_{k=2}^4 \frac{\lambda_k x_k \langle S_k \rangle}{h_k}\right) \sin \theta = 0. \quad (9)$$

Эффективное поле для первой подрешетки (Cr)

$$h_1 = \left| \mathbf{H} + \frac{3}{2} \sum_{k=2}^4 \lambda_k \langle S_k \rangle x_k \gamma_k \right| \quad (10)$$

с учетом уравнения (10) можно представить в виде

$$h_1 = \sum_{k=2}^4 \frac{\lambda_k^2 \langle S_k \rangle x_k}{h_k}. \quad (11)$$

Величина и ориентация спинов в подрешетках определяются из решения уравнений (8), (9), (11).

Получить точные аналитические решения системы уравнений (9)–(12) не представляется возможным, и в данной работе для расчета величины намагниченности, температур компенсации и H – T фазовой диаграммы

Численные значения обменных интегралов, приведенные в [3]

J_{12}, cm^{-1}	J_{13}, cm^{-1}	J_{14}, cm^{-1}
5.6	–2.5	0.9

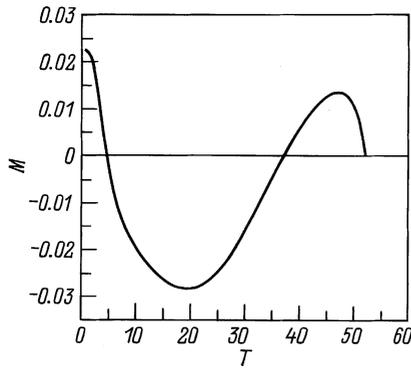


Рис. 2. Зависимость намагниченности от температуры для состава $(\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.15})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

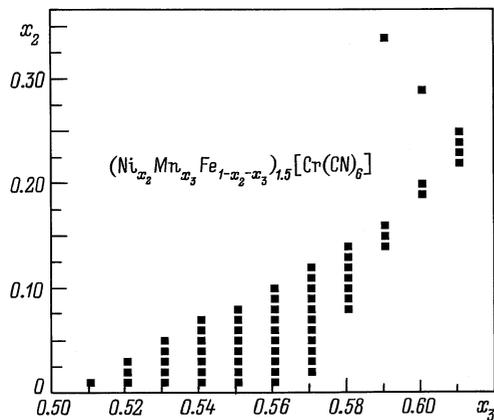


Рис. 3. Составы, имеющие две точки компенсации.

использовались численные методы. При расчетах были использованы значения обменных интегралов (см. таблицу), которые можно получить из экспериментальных данных о величине температуры Кюри в различных составах аналогов берлинской лазури (см., например [3]).

Не все составы вида имеют две точки компенсации. Поэтому сначала нужно произвести поиск таких составов. Если внешнее поле равно нулю, то суммарная намагниченность равна

$$M = Ng\mu \left[\frac{3}{2}[x_2\langle S_2 \rangle - x_3\langle S_3 \rangle + x_4\langle S_4 \rangle] + \langle S_1 \rangle \right]. \quad (12)$$

Рассчитав зависимость $M(T)$, можно определить и число точек компенсации. Характерная зависимость $M(T)$ для состава с двумя точками компенсации приведена на рис. 2. Область значений параметров x_2 и x_3 , соответствующих составам с двумя точками компенсации, показана на рис. 3. Характерной особенностью данных составов является сильная зависимость температур компенсации от состава. На рис. 4 и 5 приведены соответственно зависимости первой и второй температур компенсации от состава. Видно, что данные зависимости имеют резкий скачкообразный характер.

Рассчитав зависимости $\langle S_k \rangle$ и θ от температуры и внешнего магнитного поля, можно построить $H-T$ фазовую диаграмму для данного состава. Характерный вид $H-T$ фазовой диаграммы для состава с двумя точками компенсации приведен на рис. 6. Как и следовало ожидать, нижнее критическое поле для фазового перехода от коллинеарной фазы к неколлинеарной H_{C1} равно нулю в точках компенсации. Конечно, в области вблизи точек компенсации и между ними для более детального понимания $H-T$ фазовой диаграм-

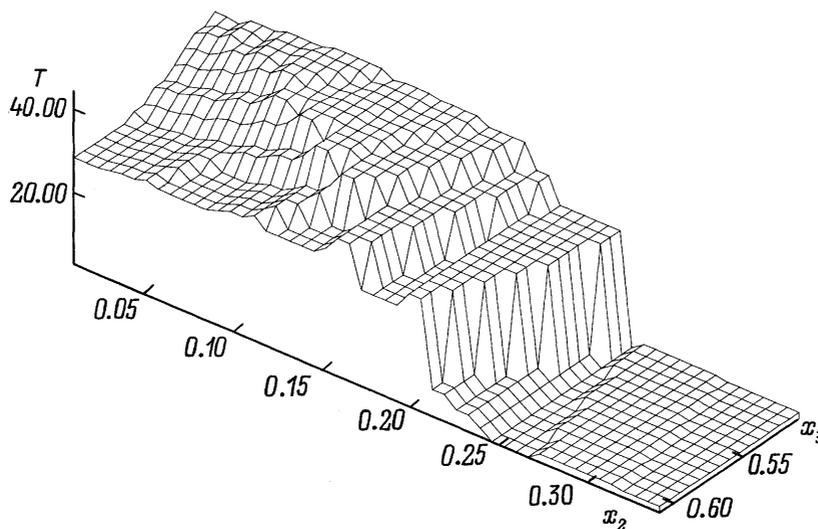


Рис. 4. Зависимость температуры первой точки компенсации от состава.

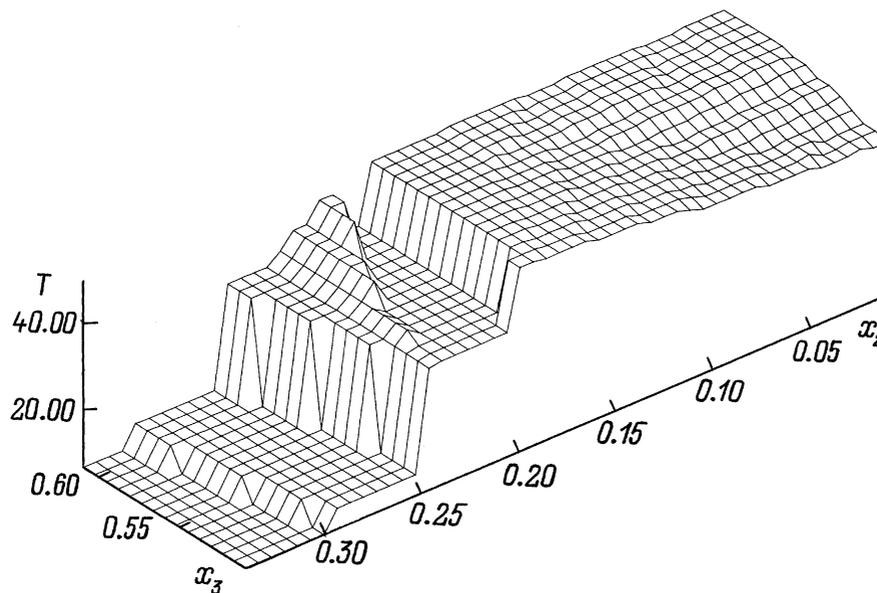


Рис. 5. Зависимость температуры второй точки компенсации от состава.

мы и физических свойств материала необходимо включить в модель магнитную анизотропию, т. е. кристаллические поля, действующие на магнитные ионы, и возможно также анизотропию обменных взаимодействий. При этом можно ожидать, что низкополевая часть $H-T$ фазовой диаграммы сильно усложнится за счет возникновения линий фазовых переходов первого рода, трикритических точек и точек типа пар-жидкость, сопровождаемых характерными аномалиями физических свойств: теплоемкости, магнитокалорического эффекта, температурного гистерезиса намагниченности, восприимчивости, магнитоупругих и магнитооптических свойств, доменной

структуры и др. [2,17]. Эти вопросы (применительно к молекулярным ферримагнетикам) будут рассмотрены в последующих публикациях.

Некоторые составы с двумя точками компенсации обладают интересной особенностью. Результирующая намагниченность в широком интервале температур (между двумя точками компенсации) мала и данные составы по своим магнитным свойствам близки к антиферромагнетикам. Зависимость $M(T)$ и $H-T$ фазовая диаграмма для состава, обладающего такими свойствами, приведены соответственно на рис. 7 и 8. В этом смысле их можно поставить в один ряд с обнаружен-

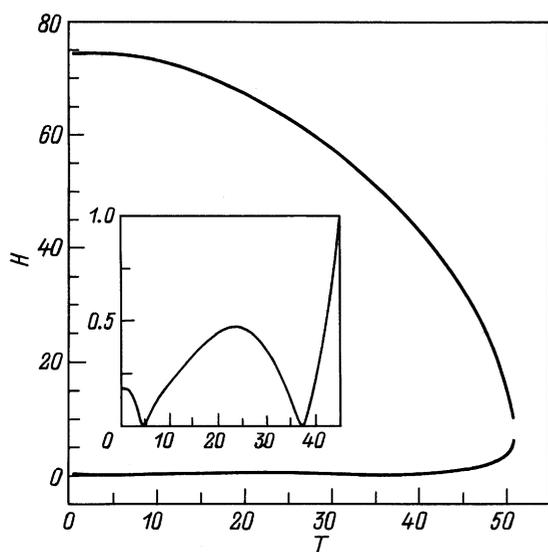


Рис. 6. $H-T$ фазовая диаграмма для состава $(\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.15})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

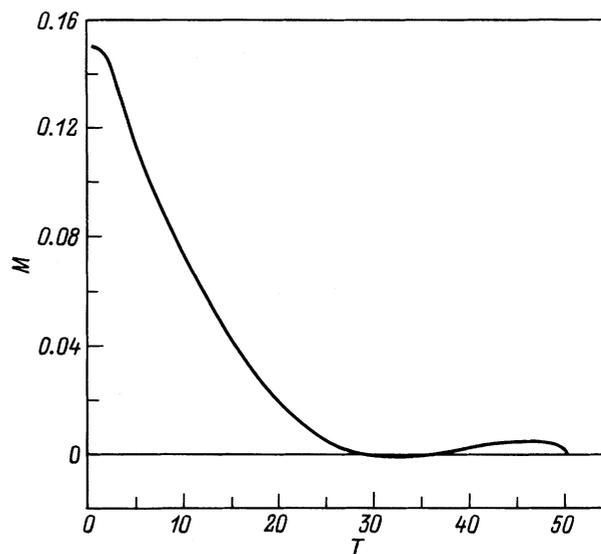


Рис. 7. Зависимость намагниченности от температуры для состава $(\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

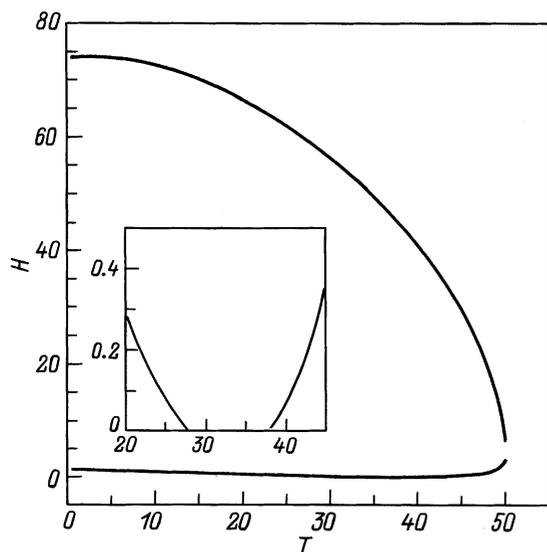


Рис. 8. $H-T$ фазовая диаграмма для состава $(\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

ными недавно ферромагнетиками с практически нулевой намагниченностью [19].

Итак, теоретически исследованы магнитные свойства аналогов берлинской лазури с двумя точками компенсации. Рассчитаны зависимости температур компенсации от химического состава, построены $H-T$ фазовые диаграммы. Показано, что некоторые составы близки по своим свойствам к антиферромагнетикам в интервале температур между двумя точками компенсации.

Список литературы

- [1] L. Neel. *Annals de Physique (Paris)* **3**, 2, 137 (1948).
- [2] A.K. Zvezdin. In: *Handbook of magnetic materials* / Ed. by K.H.J. Buschow. Vol. 9. Elsevier Science (1995). P. 405.
- [3] S. Ohkoshi, Y. Abe, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 6, 1285 (1999).
- [4] S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 8, 1040 (1997).
- [5] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Science* **272**, 5262, 704 (1996).
- [6] A. Ludi, H.U. Güdel. In: *Structure and Bonding* / Ed. by J.D. Dunitz, P. Hemmerich, J.A. Ibers, C.K. Jorgensen, J.B. Neilands, R.S. Neiholm, D. Reinen, R.J.P. Williams. Vol. 14. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y. (1973). P. 1.
- [7] W.D. Griebler, D. Babel. *Z. Naturforsch.* **B87**, 7, 832 (1982).
- [8] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet. *Science* **262**, 5139, 1554 (1993).
- [9] W.R. Entley, G.S. Girolami. *Inorg. Chem.* **33**, 23, 5165 (1994).
- [10] W.R. Entley, G.S. Girolami. *Science* **268**, 5209, 397 (1995).
- [11] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer. *Nature* **378**, 6508, 701 (1995).
- [12] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Science* **271**, 5245, 49 (1996).
- [13] W.E. Buschmann, S.C. Paulson, C.M. Wynn, M.A. Girtu, A.J. Epstein, H.S. White, J.S. Miller. *Adv. Mater.* **9**, 8, 645 (1997).
- [14] S. Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Phys. Rev. B* **56**, 18, 11 642 (1997).
- [15] S. Ohkoshi, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Inorg. Chem.* **36**, 3, 268 (1997).
- [16] S. Ohkoshi, A. Fujishima, K. Hashimoto. *J. Amer. Chem. Soc.* **120**, 21, 5349 (1998).
- [17] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*. Наука, М. (1979).
- [18] С.В. Тябликов. *Методы квантовой теории магнетизма*. Наука, М. (1975). 527 с.
- [19] H. Adachi, H. Ino. *Nature* **401**, 6749, 148 (1999).