

05,11

Основное состояние двухподрешеточного анизотропного ферромагнетика в магнитном поле

© С.Н. Мартынов

Институт физики им.Л.В.Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: unonav@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 17 марта 2021 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2021 г.

Принята к публикации 9 апреля 2021 г.

Основное состояние классического двухподрешеточного ферромагнетика с неколлинеарными осями одноионной анизотропии подрешеток и антисимметричным и анизотропным симметричным обменами между подрешетками рассмотрено в магнитном поле, приложенном вдоль направлений трудного намагничивания кристалла. Получены пороговые соотношения на параметры анизотропных взаимодействий, определяющие выбор основного состояния из трех возможных магнитных фаз. В зависимости от вида основного состояния и направления поля переход между фазами носит характер фазового перехода первого или второго рода. Значение антисимметричного обмена, выше которого переориентация между неколлинеарными фазами завершается переходом второго рода, зависит от угла между локальными легкими осями и величины одноионной анизотропии. Для различных основных состояний рассчитаны полевые зависимости намагниченности и восприимчивости. Проведено сравнение с результатами магнитных измерений в сильноанизотропном ферромагнетике PbMnVO_4 .

Ключевые слова: ферромагнетизм, одноионная анизотропия, антисимметричный обмен, ориентационный фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51159.056

1. Введение

Неколлинеарность моментов магнитных подрешеток — распространенное явление в магнитоупорядоченных кристаллах. Ее причиной является присутствие в магнетиках, помимо изотропного гейзенберговского обмена, анизотропных взаимодействий, стремящихся поразному ориентировать спины. Возникающая конкуренция взаимодействий приводит к компромиссной неколлинеарной ориентации моментов. При этом даже относительно небольшое отклонение от параллельной или антипараллельной ориентации моментов приводит не только к существенному изменению магнитных свойств кристалла (классическим примером является слабый ферромагнетизм), но и к появлению принципиально новых магнитоэлектрических, магнитоупругих, магнитокалорических и других мультиферроидных свойств [1–5]. Значительного проявления магнитоэлектрических свойств следует ожидать в магнитодиэлектриках с большой величиной полного магнитного момента при резком изменении направления намагниченности в магнитном поле — спин-флоп переходе. В неколлинеарных антиферромагнетиках величина слабого ферромагнитного момента определяется отношением анизотропных взаимодействий к доминирующему изотропному обмену и, как правило, мала. Иначе обстоит дело в ферромагнетике с неколлинеарными магнитными подрешетками — слабом антиферромагнетике [6–8]. В этом случае спин-флоп переход по вектору слабого антиферромагнетизма

приводит к скачкообразному изменению направления полного ферромагнитного момента, сравнимому с моментом насыщения иона. При этом поле, в котором происходит переориентация, определяется величиной анизотропных взаимодействий, что существенно меньше поля переориентации слабого ферромагнетика.

Ориентационный переход первого рода наблюдался в сильноанизотропном ферромагнетике PbMnVO_4 в магнитном поле, приложенном вдоль орторомбической оси \mathbf{b} кристалла [9]. Активное изучение его свойств в последнее время [10–14] обусловлено не только редким характером ферромагнитного упорядочения в диэлектриках вообще, но и большим магнитокалорическим эффектом в этом кристалле [15]. Кроме того, существование изоструктурных кристаллов с различными магнитными и немагнитными ионами и различными типами магнитного упорядочения предоставляет уникальную возможность изменения магнитных и мультиферроидных свойств при замещении как магнитных ионов Mn^{3+} , так и немагнитных Pb^{2+} [15–18]. В работе [19] было показано, что завершение переориентации намагниченности в двухподрешеточном ферромагнетике фазовым переходом первого рода обусловлено неколлинеарностью легких осей одноионной анизотропии (ОА) подрешеток. Впервые такой механизм неколлинеарности магнитных подрешеток был предложен Бозортом для объяснения слабого ферромагнетизма в ортоферритах [20] и использован Мориа при описании магнитных свойств антиферромагнетика NiF_2 [21]. Условия появления неколлинеарности, вызван-

ной ОА рассматривал Берто при симметричном анализе орторомбических пировскитов [22]. В реальных кристаллах ориентация локальных моментов определяется, как правило, несколькими анизотропными механизмами. При описании магнитных свойств чаще всего учитывается ОА, антисимметричный обмен (взаимодействие Дзялошинского–Мория (DM)) [23,24] и анизотропный симметричный обмен. Из двух последних механизмов предпочтение обычно отдается взаимодействию DM, так как абсолютное значение константы этого обмена в гамильтониане пропорционально первой степени отклонения g -фактора от чисто спинового значения $|D| \propto (\Delta g/g)J$ [24]. В тоже время константа анизотропного симметричного обмена A пропорциональна второй степени этого отклонения $|A| \propto (\Delta g/g)^2 J$, что для 3d-ионов имеет меньшее значение. Однако в энергию основного состояния дают вклад D^2/J и A , что сопоставимо по величине. В результате совместный учет этих взаимодействий может даже приводить к восстановлению изотропной симметрии [25–28]. Таким образом, все три основных механизма анизотропии дают первые поправки к энергии основного состояния во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию. Игнорирование какого либо взаимодействия без дополнительного исследования может привести к количественно некорректному определению остальных при интерпретации экспериментальных данных.

Целью настоящей работы является точный аналитический расчет основного состояния модели классического двухподрешеточного ферромагнетика с неколлинеарными осями ОА подрешеток и анизотропными антисимметричным и симметричным обментами между подрешетками. Находятся пороговые соотношения между параметрами анизотропных взаимодействий, которые определяют три возможные магнитные фазы в нулевом магнитном поле. Исследуется изменение каждого основного состояния в магнитном поле, приложенном вдоль трудных осей намагничивания кристалла, рассчитываются полевые зависимости энергии, намагниченности и восприимчивости. Рассматривается изменение типа ориентационного фазового перехода в зависимости от соотношения между параметрами ОА и обменом DM.

2. Модель

Рассмотрим модель однопозиционного магнетика — кристалла, в котором узлы решетки с магнитными ионами переходят друг в друга при преобразованиях симметрии. В качестве таких элементов симметрии возьмем зеркальную плоскость и ось второго порядка, расположенные между ионами. Выбор симметрии определяет распределение анизотропных взаимодействий и важен для точного решения задачи. Гамильтониан моде-

ли имеет вид

$$H = J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \mathbf{D} \sum_{ij} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] + A \sum_{ij} S_i^\alpha S_j^\alpha + K_1 \left(\sum_i S_i^z{}^2 + \sum_j S_j^z{}^2 \right) + K_2 \left(\sum_i S_i^y{}^2 + \sum_j S_j^y{}^2 \right) + g\mu_B \mathbf{H}_0 \left(\sum_i \mathbf{S}_i + \sum_j \mathbf{S}_j \right), \quad (1)$$

Ферромагнитный обмен $J < 0$ связывает спины разных подрешеток $i \in 1, j \in 2$. Опущен изотропный ферромагнитный обмен между спинами внутри подрешеток, который при их одинаковой ориентации приводит к несущественной постоянной добавке к энергии. Ось симметрии второго порядка выбираем в качестве оси кристалла \mathbf{a} (2_a), плоскость симметрии совпадает с плоскостью ac (\mathbf{m}_b). Неколлинеарные легкие оси ОА ($K_1 < 0$) z_1 и z_2 лежат в плоскости ab . Вторые оси двухосной ОА (K_2) y_1 и y_2 параллельны оси c . Симметрия задачи также определяет направления осей двухионных анизотропных взаимодействий: ось симметричного анизотропного обмена α и вектор Дзялошинского \mathbf{D} также параллельны оси c [4,5,22,29,30].

Основное состояние модели находится минимизацией энергии

$$E = \frac{N}{2} z |J| S^2 \cdot \epsilon(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)$$

по углам ориентации моментов подрешеток. Здесь z — число магнитных соседей и $\epsilon(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)$ — нормированная энергия классических единичных моментов подрешеток $\mathbf{m}_{1,2} = -\mathbf{S}_{1,2}/S$. В отсутствии внешнего магнитного поля в зависимости от знаков и величин анизотропных взаимодействий возможно существование трех основных состояний с ориентацией общего ферромагнитного момента $\mathbf{M} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2$ вдоль каждой из осей кристалла с различной магнитной симметрией: фаза A ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{a}$) с симметрией $2_a m'_b$, фаза B ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{b}$) с симметрией $2'_a m_b$ и фаза C ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{c}$) с симметрией $2'_a m'_b$. Симметричные ограничения сводят нахождение энергии неколлинеарных фаз A и B с моментами, лежащими в плоскости легких осей ab , к минимизации только по одной переменной. Энергия коллинеарной фазы C находится тривиально.

$$\epsilon_0^A = a - \sqrt{(1 - a \cos \delta_K)^2 + (d - a \sin \delta_K)^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon_0^B = a - \sqrt{(1 + a \cos \delta_K)^2 + (d + a \sin \delta_K)^2}, \quad (3)$$

$$\epsilon_0^C = -1 + 2a_2 + a'_2, \quad (4)$$

где $d = D/|J|$, $a = K_1/z|J|$, $a_2 = K_2/z|J|$, $a'_2 = A/|J|$ — нормированные параметры анизотропных взаимодействий и δ_K — угол между локальными легкими осями ОА подрешеток z_1 и z_2 . Основным состоянием является фаза с минимальной энергией. Таким образом пороговые условия на параметры анизотропии задаются неравенствами между энергиями (2)–(4).

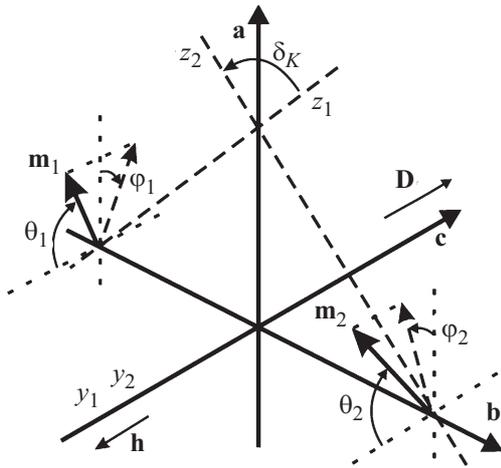


Рис. 1. Ориентация моментов подрешеток m_1 и m_2 в поле, приложенном в зеркальной плоскости симметрии.

3. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$

Магнитное поле, направленное вдоль трудной оси намагничивания, имеет симметрию, не совпадающую с симметрией основного состояния. Рассмотрим изменение ориентации моментов для случая

$$\epsilon_0^A < \epsilon_0^B, \epsilon_0^C \tag{5}$$

в поле приложенном в плоскости симметрии m_b ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$) (рис. 1). В этом случае симметрия магнитного поля $2'_a m'_b$ сохраняет симметрию m'_b магнитной структуры. В системе координат с полярной осью \mathbf{c} углы ориентации моментов и осей \mathbf{OA} имеют вид

$$\theta_2 = \theta_1 = \theta, \quad \varphi_2 = -\varphi_1 = \varphi, \quad \theta_K = \pi/2, \quad \varphi_K = \delta_K/2.$$

Минимизация энергии

$$\begin{aligned} \epsilon(\theta, \varphi) = & -\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos 2\varphi - d \sin^2 \theta \sin 2\varphi \\ & + 2a \sin^2 \theta \cos^2(\varphi - \delta_K/2) + (2a_2 + a'_2) \cos^2 \theta - 2h \cos \theta, \end{aligned} \tag{6}$$

по полярному углу θ дает два решения:

I: $\theta = 0$ — фаза C с энергией $\epsilon^C = -1 + 2a_2 + a'_2 - 2h$, где $h = g\mu_B H_0 / |J|Sz > 0$;

II: $0 < \theta \leq \pi/2$. При $h = 0, \theta = \pi/2$ и это решение переходит в фазу A . Минимизация (6) по углу φ дает его значение, не зависящее от h и θ

$$\tan 2\varphi = \frac{d - a \sin \delta_K}{1 - a \cos \delta_K}. \tag{7}$$

При $0 < h < h_c$ получаем явную зависимость нормированных значений энергии, проекции намагненности на направление поля и постоянную восприимчивость при переориентации от фазы A к фазе C

$$\begin{aligned} \epsilon(h) &= \epsilon_0^A - h^2/h_c^C, \\ m(h) &= \cos \theta = h/h_c^C, \\ \chi(h) &= dm/dh = 1/h_c^C, \end{aligned} \tag{8}$$

где h_c^C — поле, при котором переориентация заканчивается фазой C .

$$\begin{aligned} h_c^C &= \sqrt{(1 - a \cos \delta_K)^2 + (d - a \sin \delta_K)^2} \\ &= 1 - a + 2a_2 + a'_2. \end{aligned} \tag{9}$$

4. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$

Внешнее магнитное поле, приложенное ортогонально плоскости симметрии и оси второго порядка ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$) имеет симметрию $2'_a m_b$ и, следовательно, нарушает исходную симметрию фазы A . При выполнении порогового условия (5) моменты $m_{1,2}$ остаются в плоскости, содержащей легкие оси \mathbf{OA} и внешнее поле — задача остается копланарной с независимыми переменными — полярными углами θ_1 и θ_2 в системе координат с полярной осью \mathbf{b} (рис. 2).

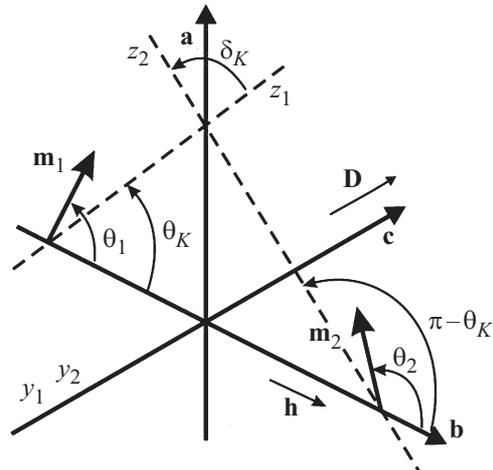


Рис. 2. Ориентация моментов подрешеток m_1 и m_2 в поле, приложенном в плоскости, содержащей неколлинеарные легкие оси \mathbf{OA} z_1 и z_2 .

Минимизация нормированной энергии

$$\begin{aligned} \epsilon(\theta_1, \theta_2) = & -\cos(\theta_1 - \theta_2) + d \sin(\theta_1 - \theta_2) \\ & + a(\cos^2(\theta_1 - \theta_K) + \cos^2(\theta_2 + \theta_K)) - h(\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \end{aligned} \tag{10}$$

дает систему уравнений

$$\begin{aligned} & a \sin(\theta_1 + \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2 - 2\theta_K) \\ & - h \sin \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \cos \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} = 0 \\ & \sin(\theta_1 - \theta_2) + d \cos(\theta_1 - \theta_2) - a \cos(\theta_1 + \theta_2) \\ & \times \sin(\theta_1 - \theta_2 - 2\theta_K) + h \cos \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \sin \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} = 0, \end{aligned} \tag{11}$$

имеющую решения, соответствующие двум магнитным фазам.

$$A: \cos \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} = \frac{h \cos((\theta_1 - \theta_2)/2)}{2a \cos(\theta_1 - \theta_2 - 2\theta_K)},$$

$$B: \theta_2 = -\theta_1. \quad (12)$$

Углы легких осей ОА θ_K и $\pi - \theta_K$ связаны с δ_K соотношением $\pi - 2\theta_K = \delta_K$. Учитывая (12), исключаем полусумму углов и получаем для каждой фазы уравнения состояния, зависящие только от одного параметра — разности углов подрешеток

$$\delta = \theta_2 - \theta_1.$$

В отсутствие внешнего поля для каждой фазы получаем:

$$A: \tan \delta_0^A = \frac{d - a \sin \delta_K}{1 - a \cos \delta_K}, \quad \delta_0 = \theta_2 - \theta_1|_{h=0},$$

$$B: \tan \delta_0^B = \frac{d + a \sin \delta_K}{1 + a \cos \delta_K}. \quad (13)$$

Соответствующие энергии равны (2) и (3). В присутствии магнитного поля фаза А становится несимметричной относительно плоскости симметрии и ее решение выражается через параметр δ

$$h^A(\delta) = 2 \cos(\delta - \delta_K) \sqrt{\frac{a(\sin \delta - a \sin(\delta - \delta_K) - d \cos \delta)}{\sin \delta_K - \sin(\delta - \delta_K)}}$$

$$\epsilon^A(\delta) = -\cos \delta - d \sin \delta + a(1 + \cos(\delta - \delta_K)) + \frac{(h^A(\delta))^2 \cos^2(\delta/2)}{2a \cos(\delta - \delta_K)},$$

$$m^A(\delta) = -\frac{\cos^2(\delta/2)}{2a \cos(\delta - \delta_K)} h^A(\delta). \quad (14)$$

Фаза В сохраняет в поле магнитную симметрию и ее решение имеет вид

$$h^B(\delta) = -2 \cos(\delta/2) + \frac{d \cos \delta - a \sin(\delta - \delta_K)}{\sin(\delta/2)},$$

$$\epsilon^B(\delta) = -\cos \delta - d \sin \delta + a(1 - \cos(\delta - \delta_K)) - 2h^B(\delta) \cos(\delta/2),$$

$$m^B(\delta) = \cos(\delta/2). \quad (15)$$

Полученные параметрические решения для обеих фаз определяют характер переориентации моментов подрешеток от фазы А к фазе В в магнитном поле (рис. 3). С увеличением поля угол между моментами подрешеток уменьшается и при выполнении условий

$$h^A(\delta) = h^B(\delta'),$$

$$e^A(\delta) = e^B(\delta') \quad (16)$$

переориентация заканчивается фазой В. На рис. 3 показаны изменения энергии и поля для трех значений

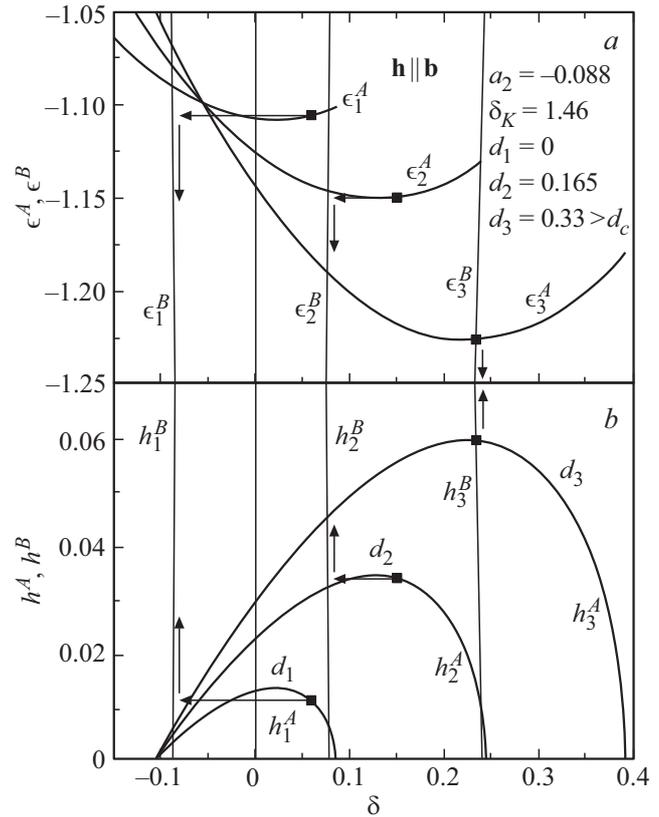


Рис. 3. Зависимости а) энергии $\epsilon^{A,B}$ и б) поля $h^{A,B}$ в фазах А и В от угла между моментами подрешеток δ при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$ для различных значений обмена DM d_{1-3} . Горизонтальные стрелки показывают скачок значений $\delta \rightarrow \delta'$ при ориентационном фазовом переходе 1-го рода для d_1 и d_2 . Вертикальные стрелки показывают изменение энергии и поля в фазе В.

параметра обмена DM d . При $d = 0$ и $d = 0.165$ выполнение условий (13) происходит при разных углах между подрешетками $\delta \neq \delta'$ — переориентация заканчивается фазовым переходом первого рода со скачком параметра δ и, следовательно, проекции намагниченности на направление приложенного поля. При $d = 0.33$ $\delta = \delta'$ и переход из фазы А в фазу В носит непрерывный характер двух фазовых переходов второго рода. Таким образом, существует предельное значение параметра обмена DM d_c , зависящее от параметров ОА, выше которого переход первого рода отсутствует. Полевые зависимости намагниченности и дифференциальной восприимчивости для трех значений d в поле, приложенном вдоль оси \mathbf{b} показаны на рис. 4. Для сравнения с результатами магнитных измерений на кристалле PbMnVO_4 в качестве угла между легкими осями δ_K взят угол между длинными осями кислородных октаэдров, окружающих соседние магнитные ионы Mn^{3+} [10,11]. Численные значения параметра анизотропии a и обмена DM $d_2 = 0.165$ на рис. 3,4 соответствуют наилучшему совпадению рассчитанной полевой зависимости намагниченности (14) с результатами магнитных измерений в поле, приложенном

вдоль орторомбической оси кристалла **b** [9]. Поле h_{sf} соответствуют полю спин-флоп перехода по вектору слабого антиферромагнетизма $\mathbf{L} = \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2$. При симметрии модели (1) вторая константа одноионной анизотропии a_2 и анизотропный симметричный обмен a'_2 не оказывают влияния на энергию моментов, лежащих в плоскости ab при переходе $A \rightarrow B$. Поэтому суммарное значение этих параметров $2a_2 + a'_2 = -0.051$ определено из сравнения линейной зависимости намагниченности (8) (пунктирная линия на рис. 4) с экспериментальной в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. Восприимчивость при переориентации в этом поле остается постоянной в отличие от характерной нелинейной зависимости с резким максимумом в поле завершения переориентации $A \rightarrow B$.

Сравнивая энергии фаз A (2) и B (3) получаем простое соотношение между величиной обмена DM и неколлинеарностью легких осей ОА, при котором происходит рассмотренная выше переориентация

$$d > d_0 = -\cot \delta_K. \quad (17)$$

Отметим, что соотношение (17) не зависит от величины анизотропии a .

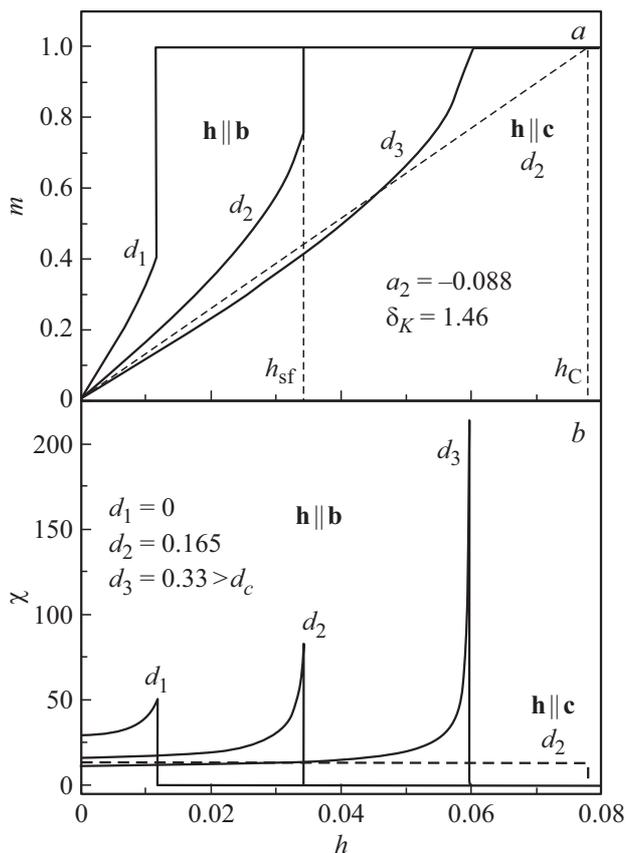


Рис. 4. Полевые зависимости *a*) намагниченности m и *b*) восприимчивости χ в поле, приложенном вдоль оси **b** (сплошные линии) для разных значений обмена DM d , и в поле, приложенном вдоль оси **c** (пунктирные линии) для $d = d_2$. Значения параметров анизотропии a , δ_K и d_2 соответствуют кристаллу PbMnVO_4 , в котором переориентация заканчивается спин-флоп переходом в поле h_{sf} .

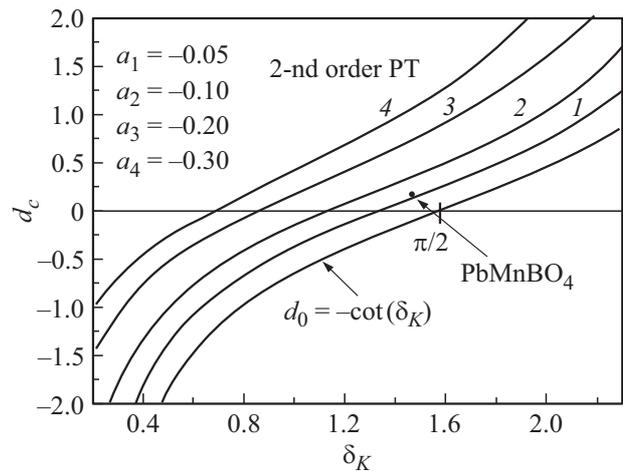


Рис. 5. Зависимость предельного значения обмена DM d_c от угла между легкими осями ОА подрешеток δ_K для различных значений параметра легкоосной анизотропии $a < 0$. Переориентация моментов подрешеток из фазы A в фазу B в поле, приложенном вдоль оси **b**, заканчивается переходом первого рода при $d_0(\delta_K) < d < d_c(a, \delta_K)$ и переходом второго рода при $d_c(a, \delta_K) < d$. Точкой PbMnVO_4 отмечены значения параметров анизотропии, соответствующие измерениям намагниченности в этом кристалле [9].

Значение обмена DM d_c , выше которого переориентация заканчивается фазовым переходом второго рода, зависит как от угла между осями анизотропии, так и от величины ОА a . На рис. 5 показаны угловые зависимости для разных значений этой величины. Таким образом, область значений обмена DM, при котором переход носит характер перехода первого рода лежит между кривой $d_c(a, \delta_K)$ и нижней кривой $d_0(\delta_K)$ (17), проходящей через $\pi/2$. Выше кривых d_c переориентация заканчивается фазовым переходом второго рода (область 2-nd order PT). Точкой отмечены значения d_2 и δ_K соответствующие случаю PbMnVO_4 .

5. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$

Если основным состоянием в отсутствии внешнего поля является фаза B , неравенство (17) меняет знак. Симметрия модели (1) относительно перестановки $i \leftrightarrow j (1 \leftrightarrow 2) \Rightarrow A \leftrightarrow B$ позволяет при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ использовать результаты (10–13) с заменой

$$d \rightarrow -d, \quad \delta_K \rightarrow \pi - \delta_K.$$

Рис. 5 симметричен относительно таких преобразований. Полевая зависимость намагниченности остается нелинейной и также сопровождается скачком при $d_0 < d < d_c$.

Если основным состоянием в отсутствии внешнего поля является фаза C , поле, приложенное вдоль оси a , вызовет переориентацию аналогичную переходу $A \rightarrow C$. Для определения полевых зависимостей проекции на-

магнитности на ось **a** и энергии воспользуемся выражением для энергии (6) с заменой зеемановского слагаемого на

$$\epsilon_h = -2h \sin \theta \cos \varphi.$$

Минимизация энергии в области переориентации $h < h_c$ дает постоянный азимутальный угол ориентации моментов подрешеток в системе координат с полярной осью **c**

$$\tan \varphi = \frac{d - a \sin \delta_K}{2 + a(1 - \cos \delta_K) - 2a_2 - a'_2}, \quad (18)$$

линейную зависимость проекции намагниченности от поля

$$m(h) = \sin \theta \cos \varphi = m_c^A h / h_c^A \quad (19)$$

и квадратичную зависимость энергии

$$\epsilon(h) = \epsilon_0^C - m_c^A h^2 / h_c^A. \quad (20)$$

При достижении поля, в котором переориентация заканчивается

$$h_c^A = \frac{(a(1 + \cos \delta_K) - 2a_2 - a'_2)U - V^2}{\sqrt{U^2 + V^2}}, \quad (21)$$

где $U = 2 + a(1 - \cos \delta_K) - 2a_2 - a'_2$ и $V = d - a \sin \delta_K$, проекция намагниченности

$$m_c^A = \frac{U}{\sqrt{U^2 + V^2}} \quad (22)$$

не достигает насыщения и продолжает асимптотически стремиться к насыщению при $h \rightarrow \infty$. При точной компенсации двух механизмов неколлинеарности $d = a \sin \delta_K$ получаем частный случай неколлинеарного одноподрешеточного ферромагнетика с неколлинеарными осями **OA** и полем анизотропии $h_c^A = 2a \cos^2 \delta_K / 2 - 2a_2 - a'_2 = -h_c^C$ (9). При $\delta_K = 0$ получаем случай ферромагнетика с коллинеарными осями и обменом **DM**. Однако в этом частном случае (также как и в случае $a = 0$) модель (1) описывает магнетик с центром инверсии между моментами подрешеток и, следовательно, необходимо положить $d = 0$.

6. Обсуждение

Точное решение модели (1) в сравнительно простых аналитических выражениях обусловлено её симметрией. Возникает вопрос о критериях ее применимости к реальным магнетикам с более низкой симметрией. В частности, кристаллическая структура ферромагнетика PbMnVO_4 (пространственная группа Pnma), с которым проводится сопоставление и делаются оценки анизотропных взаимодействий, имеет четыре трансляционно неэквивалентные позиции магнитных ионов и не содержит оси второго порядка между ними. В этом четырехподрешеточном магнетике плоскости легких осей анизотропии в цепочках с максимальным изотропным обменом развернуты относительно орторомбической оси **a** на угол

30° . Ферромагнитный обмен между цепочками выводит спины из плоскостей анизотропии. В результате в поле, приложенном вдоль цепочек (оси **b**), задача перестает быть копланарной даже для каждой отдельной цепочки. При сохранении зеркальной плоскости оси двухионных анизотропных взаимодействий остаются в плоскости симметрии. Однако отсутствие оси второго порядка означает, что направление вторых осей одноионной двухосной анизотропии каждой подрешетки не совпадает с осью **c** и может лежать вне плоскости симметрии. Это приводит к изменению уравнений на углы ориентации моментов в поле, приложенном вдоль этой оси. Исчезает постоянство азимутального угла при переориентации и, в результате, нарушается линейность полевой зависимости намагниченности. Несмотря на эти различия точно решаемой модели (1) и ферромагнетика PbMnVO_4 , линейная полевая зависимость намагниченности в поле приложенном вдоль оси **c** и нелинейная зависимость со скачком намагниченности вдоль оси **b** находятся в хорошем количественном соответствии с результатами магнитных измерений в этом кристалле. Это позволяет сделать вывод об адекватности рассмотренной модели главным особенностям анизотропных взаимодействий в этом магнетике — неколлинеарности локальных легких осей **OA** и значительному влиянию обмена **DM**.

Полевые зависимости намагниченности рассматриваемой модели весьма чувствительны к изменениям параметров анизотропных взаимодействий. Взаимодействия по разному влияют на параметры полевых зависимостей намагниченности — начальную восприимчивость при обеих ориентациях поля, поле спин-флоп перехода и величину скачка намагниченности при завершении переориентации в поле, приложенном вдоль оси **b**. Это позволяет с высокой точностью находить параметры анизотропии при сравнении с экспериментом. Используя значение ферромагнитного обмена между подрешетками, полученное из парамагнитной температуры Кюри и температуры упорядочения PbMnVO_4 [14], получаем $K_1 = -3.6$ К. Большая величина **OA** связана с сильным искажением Яна-Теллера кислородного октаэдра, окружающего ионы Mn^{3+} . Расстояния $\text{Mn}-\text{O}$ 2.225, 1.885 и 1.99 Å близки к расстояниям в искаженных октаэдрах в редкоземельных пировскитах RMnO_3 [3]. Сравним полученное значение K_1 с **OA** наиболее подробно изученного манганита LaMnO_3 (расстояния $\text{Mn}-\text{O}$, соответственно, 2.181, 1.914 и 1.966 Å). Энергия одноионной анизотропии модели (1) отсчитывается от энергии спинов при ориентации вдоль трудных локальных осей x_1 и x_2 . Такая запись удобна для наглядного выделения легкой плоскости, в которой происходит переориентация во внешнем поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Переход к наиболее распространенной записи анизотропии в локальных осях для каждой подрешетки ($i = 1, 2$) имеет вид

$$K_1 S_i^{z_i^2} + K_2 S_i^{y_i^2} = D S_i^{y_i^2} + E (S_i^{z_i^2} - S_i^{x_i^2}) + \text{const},$$

где $D = K_2 - K_1/2$, $E = K_1/2$. В зависимости от величины расщепления орбитальных t_{2g} и e_g уровней,

величины спин-орбитального взаимодействия и степени смешивания электронных функций $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$, расчет константы E вдоль локальных осей во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию дает значения, лежащие в интервале $-1\text{ К} \div -3.5\text{ К}$ [3,31,32]. Значения ОА, используемые при интерпретации экспериментальных данных по полевой зависимости намагниченности, величине слабого ферромагнитного момента, рассеянию нейтронов и резонансным исследованиям в LaMnO_3 зависят от используемых моделей и учета взаимодействия DM. В наиболее простой и распространенной модели двухподрешеточного антиферромагнетика все спины с локальными неколлинеарными легкими осями ОА в ферромагнитно упорядоченных плоскостях рассматриваются параллельными [32–36]. При этом ОА в плоскости определяется одним слагаемым $D_b S_b^2$, где \mathbf{b} — легкая орторомбическая ось кристалла. Данное приближение является неконтролируемым, поскольку игнорируются недиагональные члены ОА, возникающие при переходе от локальных осей к орторомбическим [37]. Это нетрудно показать и в рамках модели (1), поворачивая локальные оси подрешеток на угол $\pm\delta_K/2$ вокруг оси \mathbf{c} . Если моменты подрешеток остаются в легкой плоскости ab , то помимо диагонального слагаемого ОА появляются и недиагональные

$$K_1 \cos \delta_K S_i^a \pm K_1 \sin \delta_K S_i^a S_i^b. \quad (23)$$

Последние и определяют неколлинеарность ферромагнитных подрешеток, которая существует при любом соотношении между анизотропией и обменом [19]. Из (23) видно, что использовать при переходе к орторомбическим осям простые проекции локальной анизотропии [32] некорректно. Если сопоставить константе анизотропии вдоль оси \mathbf{b} $D_b = -1.92\text{ К}$, полученной из нейтронных исследований спин-волнового спектра [33], диагональное слагаемое (23), то при $\delta_K \approx 70^\circ$ [32] получаем значение $E \approx -2.8\text{ К}$, лежащее в вышеупомянутом интервале теоретических значений. Значение K_1 для PbMnVO_4 совпадает со значением $2E$, следующим из параметров для Mn^{3+} , использованных при анализе резонансного спектра в смешанных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с зарядовым упорядочением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [38].

Проведенное сравнение величины ОА ионов Mn^{3+} в PbMnVO_4 и LaMnO_3 носит качественный характер. В первом соединении сильное влияние на магнитную анизотропию оказывает обмен DM (в (1) константа $D = 3.4\text{ К}$). В рамках рассмотренной двухподрешеточной модели вклады от второй константы анизотропии и симметричного анизотропного обмена в полевые зависимости имеют одинаковый вид. Из сравнений с экспериментом можно определить только их суммарное значение. Возможность найти эти параметры раздельно появляется при численном анализе четырехподрешеточной модели, где учитывается отсутствие поворотной оси второго порядка. Этот анализ будет представлен

позднее, отметим только, что полученные в результате его параметры имеют значения близкие к значениям двухподрешеточной модели и подтверждают вывод о необходимости совместного учета одно- и двухионных механизмов анизотропии в PbMnVO_4 .

7. Заключение

В зависимости от выполнения пороговых соотношений между параметрами анизотропных взаимодействий основным состоянием двухподрешеточного ферромагнетика с неколлинеарными легкими осями ОА подрешеток и анизотропными симметричным и антисимметричным обменами между подрешетками является одно из трех состояний с направлением полного магнитного момента $\mathbf{M} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2$ вдоль главных осей кристалла:

A: $\mathbf{M} \parallel \mathbf{a}$

$$d > -\cot \delta_K,$$

$$a - \sqrt{(1 - a \cos \delta_K)^2 + (d - a \sin \delta_K)^2} < -1 + 2a_2 + a'_2;$$

B: $\mathbf{M} \parallel \mathbf{b}$

$$d < -\cot \delta_K,$$

$$a - \sqrt{(1 + a \cos \delta_K)^2 + (d + a \sin \delta_K)^2} < -1 + 2a_2 + a'_2;$$

C: $\mathbf{M} \parallel \mathbf{c}$

$$-1 + 2a_2 + a'_2 < a - \sqrt{(1 \mp a \cos \delta_K)^2 + (d \mp a \sin \delta_K)^2}.$$

Параметры анизотропии, нормированные на изотропный обмен между подрешетками, определены в разделе 2, δ_K — угол между локальными легкими осями подрешеток. В фазах A и B неколлинеарные моменты подрешеток лежат в плоскости неколлинеарных осей ОА, в фазе C коллинеарные моменты подрешеток ортогональны плоскости этих осей (рис. 6). Ориентационный переход между фазами A, B \leftrightarrow C в магнитном

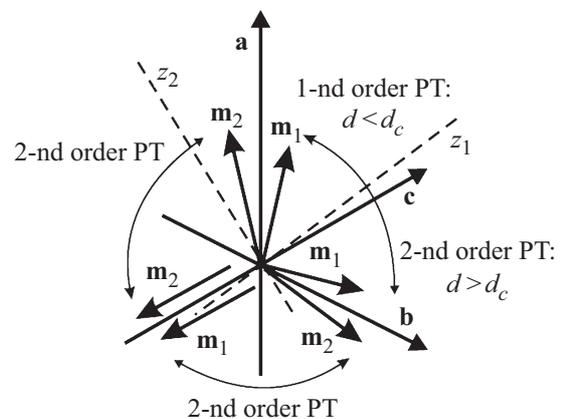


Рис. 6. Эволюция магнитных фаз двухподрешеточного ферромагнетика с неколлинеарными осями ОА в магнитном поле, приложенном вдоль трудных осей намагничивания кристалла.

поле, приложенном вдоль трудных осей намагничивания, происходит в виде двух фазовых переходов второго рода с линейной полевой зависимостью проекции намагниченности на направление поля. Переориентация между неколлинеарными состояниями А и В в зависимости от величины антисимметричного обмена d завершается фазовым переходом либо первого ($d < d_c$), либо второго ($d > d_c$) рода. Пороговое значение параметра обмена $DM d_c$ зависит от угла между легкими осями ОА и ее величины. Полевая зависимость проекции намагниченности нелинейна и переход первого рода сопровождается скачком намагниченности. Дифференциальная восприимчивость имеет резкий максимум в поле завершения переориентации.

Благодарности

Автор благодарен А.И. Панкрату за полезные обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Красноярского края, Красноярский Краевой Фонд Науки, грант 20-42-240006 „Синтез и исследование Pb^{2+} и Bi^{3+} — содержащих оксидных монокристаллов с частичным замещением по одной из подсистем: магнитные структуры и магнитодиэлектрический эффект“.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* (London) **426**, 55 (2003).
- [2] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermit, S. Cariglio, J.M. Triskone, P. Ghoser. *Nature* (London) **452**, 732 (2008).
- [3] M. Muchizuki, N. Furukawa. *Phys. Rev. B* **80**, 134416 (2009).
- [4] C. Weingart, N. Spaldin, E. Bousquet. *Phys. Rev. B* **86**, 094413 (2012).
- [5] E. Bousquet, A. Cano. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 1 (2016).
- [6] S.V. Vonsovsky, E.A. Turov. *J. Appl. Phys.*, **30**, 9S, (1959).
- [7] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва (1971). С. 754.
- [8] Е.А. Туров. *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*. Изд.АН СССР, Москва, (1963). С. 177.
- [9] A. Pankrats, K. Sablina, M. Eremin, A. Balaev, M. Kolkov, V. Tugarinov, A. Bovina. *J. Magn. Magn. Mater.* **414**, 82 (2016).
- [10] H. Park, J. Barbier. *Acta Crystallog.*, E **57**, 82 (2001).
- [11] H. Park, R. Lam, J.E. Greedan, J. Barbier. *Chem. Matter.*, **15**, 1703 (2003).
- [12] H.-J. Koo, M.-H. Whangbo. *Solid State Commun.* **149**, 602, (2009)
- [13] A. Pankrats, K. Sablina, D. Velikanov, A. Vorotynov, O. Bayukov, A. Eremin, M. Molokeyev, S. Popkov, A. Krasikov. *J. Magn. Magn. Mater.* **353**, 23 (2014).
- [14] A. Pankrats, M. Kolkov, S. Martynov, S. Popkov, A. Krasikov, A. Balaev, M. Gorev. *J. Magn. Magn. Mater.* **471**, 416 (2019).
- [15] J. Head, P. Manuel, F. Orlandi, M. Jeong, M. R. Lees, R. Lu, C. Greaves. *Chem. Mater.* **32**, 10184 (2020).
- [16] M.M. Murshed, A. Rusen, R.X. Fisher, T.M. Gesing. *Mater. Res. Bull.*, **47**, 1323 (2012)
- [17] H. Xiang, Y. Tang, S. Chang, Z. He. *J. Phys.: Cond. Matter* **28**, 276003 (2016)
- [18] A. Pankrats, M. Kolkov, A. Balaev, A. Shabanov, A. Vasiliev. *J. Magn. Magn. Mater.*, **497**, 165997 (2020).
- [19] С.Н. Мартынов. *ФТТ* **62**, 1036 (2020).
- [20] R. Bozorth. *Phys. Rev. Lett.* **1362** (1958).
- [21] T. Moriya. *Phys. Rev.* **117**, 635 (1960).
- [22] E.F. Bertaut. In *Magnetism, Collection of Articles*. Akademic, N.Y. 1963. Vol. 3, 149 p.
- [23] I. Dzyaloshinsky. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [24] T. Moriya. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [25] T.A. Kaplan. *Z. Phys. B* **49**, 313 (1983).
- [26] L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, A. Aharony. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 836 (1992).
- [27] L. Shekhtman, A. Aharony, O. Entin-Wohlman. *Phys. Rev. B* **47**, 174 (1993).
- [28] A. Zheludev, S. Maslov, I. Tsukada, I. Zaliznyak, L.P. Regnault, T. Masuda, K. Uchinokura, R. Erwin, G. Shurane. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5410 (1998).
- [29] А.С. Москвин, И.Г. Бострем. *ФТТ* **19**, 1616 (1977).
- [30] Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*. Физматлит, М., (2001). С. 103
- [31] Л.Э. Гончарь, А.Е. Никифоров. *ФТТ* **42**, 1038 (2000).
- [32] V. Skumryev, F. Ott, J.M.D. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Gandart, A. Revcolevschi. *Eur. Phys. J. B*, **11**, 401 (1999).
- [33] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodrigues-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
- [34] A. Pimenov, M. Biberacher, D. Ivannikov, A. Loidl, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov. *Phys. Rev. B*, **62**, 5685 (2000).
- [35] D. Talbayev, L. Mihaly, J. Zhou. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 017202 (2004).
- [36] L. Mihaly, D. Talbayev, L. Kiss, J. Zhou, T. Feher, A. Janossy. *Phys. Rev. B*, **69**, 024414 (2004).
- [37] Л.Э. Гончарь, А.Е. Никифоров, С.Е. Попов. *ЖЭТФ* **118**, 1411 (2000).
- [38] Л.Э. Гончарь. *ФТТ* **61**, 841 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская