

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СКРЫТЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ В CsFeCl<sub>3</sub>

Ю.Д. Заворотнев, Л.И. Медведева  
Донецкий физико – технический институт им. А.А.Галкина  
Национальной академии наук Украины  
[zavorot@dpms.fti.ac.donetsk.ua](mailto:zavorot@dpms.fti.ac.donetsk.ua)

Наряду с магнитоупорядоченными структурами в кристаллах существуют также частично упорядоченные магнитные состояния. Такие состояния, реализуются в кристаллах, в которых упорядочена только часть из подрешеток, эквивалентных в парамагнитной (ПМ) фазе, а остальные и ниже температуры магнитного упорядочения остаются парамагнитными (скрытый парамагнетизм - СПМ) [1]. Обменное поле на ионах таких подрешеток скомпенсировано, а их средний спиновый момент в СПМ состоянии обращается в нуль. Достоверно существование СПМ установлено только в антиферромагнетиках (АФМ) CsCoCl<sub>3</sub> и CsCoBr<sub>3</sub> [2]. По структуре к CsCoCl<sub>3</sub> близко соединение CsFeCl<sub>3</sub> (группа симметрии  $D_{6h}^4$ ), с шестиугольной структурой в базисной плоскости. Магнитные ионы внутри подрешеток образуют ферромагнитные (ФМ) цепочки вдоль оси  $C \parallel OZ$ . Взаимодействие же между подрешетками является антиферромагнитно. В магнитном поле  $H \uparrow \uparrow C$  в кристалле CsFeCl<sub>3</sub>, кривая намагниченности  $M_z(H)$  (рис. 1) демонстрирует два скачка, первый - в интервале полей  $[H_1, H_2]$  и второй – при  $H_3$  [3]. Зависимость  $M_z(H)$  при  $H_1 \leq H \leq H_2$  линейна. В интервале  $[H_2, H_3]$  наблюдается насыщение, соответствующее  $\frac{8}{3}\mu_B$  на один ион или  $2/3$  от максимально возможной намагниченности  $M_{max}$ . В полях, больших  $H_3$ ,  $M_{max} = 4\mu_B$  на ион [3]. Такое поведение намагниченности аномально с точки зрения существующих теорий, которые требуют эквидистантности скачков  $M_z(H)$ .

Спин – гамильтониан двухвалентного иона железа с учетом количества первых и вторых соседей для CsFeCl<sub>3</sub> в пренебрежении корреляционных слагаемых имеет вид:

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

где

$$H_0 = D \sum_l \langle S_{lz} \rangle^2 + g\mu_B H \sum_l S_{lz}$$

$$V = -\alpha J_{\perp} \left\{ (\langle S_{mx} \rangle + \langle S_{nx} \rangle) \sum_l S_{lx} - N (\langle S_{1x} \rangle \langle S_{2x} \rangle + \langle S_{1x} \rangle \langle S_{3x} \rangle + \right.$$

$$\left. + \langle S_{2x} \rangle \langle S_{3x} \rangle) \right\} - 2\beta J_{\parallel} \left\{ \langle S_{lz} \rangle \sum_l S_{lz} - N \langle S_{1z} \rangle^2 \right\}$$

$D$  – постоянная одноионной анизотропии,  $J_{\perp}$ ,  $J_{\parallel}$  – константы слабого (АФМ) обменного взаимодействия в базисной плоскости и сильного ФМ – вдоль цепочки,  $l, m, n$  – номера подрешеток ( $l \neq m \neq n$ ),  $\bar{H} \parallel C$ ,  $\bar{S}_i$  – вектор спина иона  $i$  – ой подрешетки, причем,  $|\bar{S}| = 2$ , т.к. ион железа здесь двухвалентен,  $g$  – фактор Ланде,  $N$  – число ионов.

При  $D > 0$  уровни энергии - два дублета и один синглет, который при  $H = 0$  является основным состоянием. При  $H = 0$  расстояние до синглета равно  $D$  и  $4D$  для нижнего и верхнего дублетов соответственно. Если  $\bar{H} \parallel C$ , то поле компенсирует одноионную анизотропию и нижайшие уровни сближаются. С ростом  $H$  происходит смена основного состояния (кроссовер) и в результате нижним уровнем станет компонента дублета с  $S_z = -1$ , а

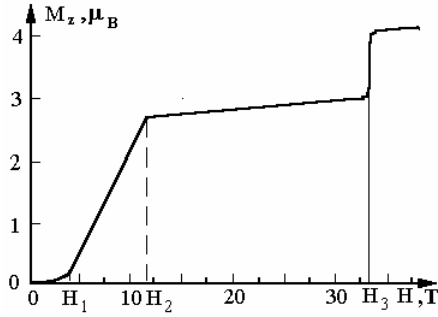


Рис.1. Экспериментальная кривая  $M(H)$  для  $\text{CsFeCl}_3$ .

$M_z$  вдоль поля испытывает скачок. При этом проявляется корреляция между цепочками, магнитная подсистема становится неустойчивой и тогда в соответствии с магнитным эффектом Яна – Теллера снимается вырождение в точке пересечения нижайших энергетических уровней и возникает двумерное упорядочение в базисной плоскости, обусловленное АФМ взаимодействием между цепочками.

При  $kT < D$  ( $k$  – постоянная Больцмана) в полях  $H < H_3$ , (рис.1), достаточно учитывать только двухуровневую систему, состоящую из синглета ( $S_z = 0$ ), и отрицательной компоненты дублета ( $S_z = -1$ ). Соответствующие им одночастичные энергии имеют

вид

$$E_l = \frac{1}{2} (D - g\mu_B H + 2I_{\parallel} \langle S_{lz} \rangle) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(D - g\mu_B H + 2I_{\parallel} \langle S_{lz} \rangle)^2 + 54I_{\perp}^2 (\langle S_{mx} \rangle + \langle S_{nx} \rangle)^2} \quad (2)$$

Свободная энергия записывается следующим образом:  $G = -kT \ln(z_1 z_2 z_3)^N$ , где  $z_i$  – статистическая сумма  $i$ -го иона ( $i=1,2,3$ ). Равновесные состояния определяются из системы уравнений:  $\partial G / \partial S_{ix} = 0$ ,  $\partial G / \partial S_{iz} = 0$ , где  $i = 1,2,3$ .

Отсюда имеем:

$$\begin{cases} -(\langle S_{2x} \rangle + \langle S_{3x} \rangle) + 18 * th(F_{231} / 2kT) I_{\perp} * (\langle S_{1x} \rangle + \langle S_{3x} \rangle) / F_{213} + \\ + 18 * th(F_{312} / 2kT) * I_{\perp} * (\langle S_{1x} \rangle + \langle S_{2x} \rangle) / F_{312} = 0 \\ -4 \langle S_{1z} \rangle + th(F_{123} / 2kT) (2I_{\parallel} \langle S_{1z} \rangle + D - g\mu_B H) / F_{123} - 1 = 0 \end{cases} \quad (3)$$

где  $F_{ijk} = \sqrt{(D - g\mu_B H + 2I_{\parallel} \langle S_{iz} \rangle)^2 + 54I_{\perp}^2 (\langle S_{jx} \rangle + \langle S_{kx} \rangle)^2}$

Остальные четыре уравнения получаются циклической перестановкой индексов 1,2,3.

Уравнения системы (3) допускают три конфигурации. Первая – ПМ:  $\langle S_{1x} \rangle = \langle S_{2x} \rangle = \langle S_{3x} \rangle = 0$ ,  $\langle S_{iz} \rangle \neq 0$  ( $i = 1,2,3$ ). Вторая – частично упорядоченное состояние  $\langle S_{1x} \rangle = 0$ ,  $\langle S_{2x} \rangle = -\langle S_{3x} \rangle$ ,  $\langle S_{1z} \rangle = 0$ . И третья – ферримагнитную (ФИМ)  $\langle S_{2x} \rangle = \langle S_{3x} \rangle \neq \langle S_{1x} \rangle$ . Второе и третье решения появляются в окрестности  $T=0$  и районе пересечения уровней. Эффективное поле на подрешетке №1 для второй конфигурации (рис.2а) скомпенсировано частично – лишь в базисной плоскости, т.к. хотя  $\langle S_{1x} \rangle = 0$ , но ФМ взаимодействие вдоль цепочек сохраняется. В результате кристалл представляет собой набор антиферромагнитных плоскостей, которые  $\parallel C$ , и перемежаются с плоскостями из ПМ ионов В третьем из

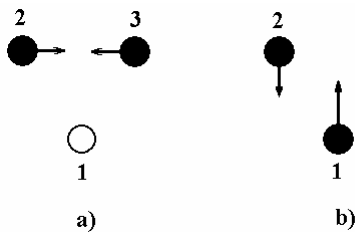


Рис.2. Возможные типы магнитного упорядочения.

решений моменты двух подрешеток параллельны, а третьей – антипараллельны по отношению к ним (ФИМ – состояние) (рис.2b). Энергия парафазного состояния в настоящей работе не рассматривается, т.к. она выше энергий СПМ и ФИМ состояний.

Оценка энергетической выгодности в кристалле двух возможных состояний была сделана для разных  $T$  при фиксированном значении  $H$  вычисленем величины

$$\Delta G = G_S - G, \quad (4)$$

где  $G_S$  и  $G$  – свободные энергии СПМ и ФИМ состояний

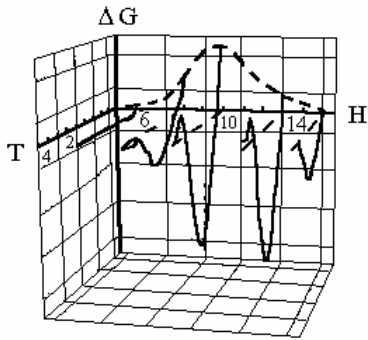


Рис.3. Зависимости  $\Delta G(T, H)$ .

соответственно. Поскольку  $\Delta G$  является функцией и от  $H$ , и от  $T$ , то ее график представляет поверхность в трехмерном пространстве. Подставляя в (4) значения (3), для каждого из двух возможных состояний получаем результат, показанный на рис. 3, на котором приведено сечение этой поверхности плоскостями, параллельными плоскости  $\Delta GOT$ . Для определения основного состояния при  $T = 0$  в интервале  $(H_1, H_2)$  на рис. 3 штриховой линией показано сечение поверхности  $\Delta GTH$  плоскостью  $\Delta GON$ . Т.к. здесь  $\Delta G > 0$ , то при  $T = 0$  энергетически более выгодно ФИМ состояние. С ростом  $T$   $\Delta G$  уменьшается и становится отрицательной, т.е. стабилизируется СПМ состояние. Далее,  $\Delta G$ , пройдя через минимум, с ростом  $T$  вновь становится положительным, т.е. опять появляется ФИМ состояние.

Таким образом, с ростом температуры реализуется последовательность фазовых переходов: ФИМ – СПМ – ФИМ. Варьируемость формы кривых  $\Delta G(T)$  в разных полях отражает изменение температурных диапазонов устойчивости ФИМ и СПМ состояний.

В концепцию частично упорядоченного состояния хорошо укладывается аномальное поведение намагниченности  $M_z$  в поле. Каждый из 4 - х магнитоупорядоченных ионов в промежуточных полях имеет намагниченность равную  $2\mu_B$ , а два парамагнитных -  $4\mu_B$ . Тогда средняя намагниченность, приходящаяся на один ион равна

$$\overline{M} = \frac{2 \cdot (2 + 2 + 4)}{6} = \frac{8}{3}(\mu_B)$$

Эта величина составляет  $2/3$  от  $M_{\max} = 4\mu_B$ , что соответствует экспериментальному значению величины первого скачка намагниченности в поле (рис.1). Особенность этого скачка  $M_z$  в поле  $H_1 < H < H_2$  - линейный ход  $M_z(H)$ , который не может быть объяснен ни парафазным, ни ФИМ состояниями. Линейную зависимость намагничивания имеет только пара антиферромагнитно упорядоченных ионов №2 и №3 (рис. 2b). Однако ПМ ион №1 намагничивается нелинейно из-за пересечения нижайших энергетических уровней, которое, согласно магнитному аналогу теоремы Яна – Теллера, должно быть устранено. Так как среднее значение намагниченности в базисной плоскости для ПМ иона равно нулю, то вырождение может быть снято деформацией, которая приводит к изменению симметрии лигандного поля. Расщеплению уровней способствует только деформация, математически описываемая слагаемым гамильтониана, содержащим первую степень  $S_x$ . Поскольку деформации могут иметь различную природу, то для их описания математически вводим одну, состоящую из фиктивного отклонения октаэдра от положения равновесия. В результате, появляется угол  $\varphi$  между главными осями симметрии кристалла и октаэдра. Численное моделирование этого процесса дало зависимость угла поворота  $\varphi$  от поля, которая удовлетворяет требованию линейности  $M_z(H)$  в районе  $[H_1, H_2]$ .

1. Гуфан Ю.М., Кутын Е.И., Лорман В.Л., Прохоров А.М, Рудашевский Е.Г. // Письма в ЖЭТФ 1987. Т.46. С.228.
2. Mekata M. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V.42 N 1. P.76.
3. Eibschutz M. // Phys.Rev B. 1975. V.11. P.4595