

”Скрытый” парамагнетизм в соединении CsFeCl₃

© Ю.Д. Заворотнев

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

E-mail: zavorot@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 2 июня 1998 г.)

Показано, что в решетке с шестиугольным расположением магнитных ионов может иметь место ”скрытый” парамагнетизм. Это состояние характеризуется тем, что эффективное обменное взаимодействие на двух подрешетках обращается в нуль и соответствующие ионы становятся парамагнитными. Возникновением такого состояния объясняется неэквидистантность скачков намагниченности в соединении CsFeCl₃.

Кристаллы CsFeCl₃ имеют пространственную группу симметрии D_{6h}^4 [1]. Магнитные ионы Fe²⁺ образуют правильную гексагональную структуру в плоскости XOY и окружены каждый октаэдром, составленным из шести ионов Cl⁻. Этими октаэдрами определяется кристаллическое поле, действующее на ионы Fe²⁺, и одноионная анизотропия типа ”легкая плоскость”. В рассматриваемом соединении в магнитных полях напряженностью 9.6 и 31.2 МА/м имеют место два скачка намагниченности [2], обусловленные пересечением в магнитном поле возбужденными уровнями основного состояния. Первый скачок составляет 2/3 от величины максимальной намагниченности (рис. 1). Проведенные нами исследования показали, что если все ионы будут кристаллографически эквивалентны, то скачки будут эквидистантны, так как *g*-фактор одинаков для всех уровней энергии. Отсюда следует вывод, что в районе первого скачка должен произойти некоторый фазовый переход и ионы Fe²⁺ должны стать неэквивалентными.

Согласно экспериментальным данным [1], в магнитную ячейку включаются ионы второй координационной сферы и в двух плоскостях имеется 26 ионов Fe²⁺, которые можно разбить на три подгруппы. Два иона первой подгруппы находятся в центрах шестиугольников, двенадцать ионов второй подгруппы — на линиях, соединяющих центры с серединами боковых сторон, остальные (третья подгруппа) расположены в вершинах. Ясно, что ни при каких операциях симметрии группы D_{6h} ионы одной подгруппы не будут переходить в другую. Поэтому при последующих вычислениях третья подгруппа учитываться не будет. Ее возможные конфигурации будут совпадать с состояниями второй подгруппы при дополнительном учете трансляционной инвариантности. Размерность полученного перестановочного представления *D* равна 14, причем

$$D = 2A_{1g} + 2B_{1g} + E_{1g} + E_{2g} + A_{1u} + B_{1u} + E_{1u} + E_{2u}. \quad (1)$$

Состояния ионов первой подгруппы описываются всего двумя неприводимыми векторами ферро- (ФМ) и антиферромагнетизма. Из всех возможных конфигураций второй подсистемы рассмотрим только те, которые ха-

рактеризуются следующими неприводимыми векторами:

$$\mathbf{B}_1 = 1/(2\sqrt{2})(s_1 - s_3 - s_4 + s_6 + s_8 - s_{10} - s_{11} + s_{13}),$$

$$\mathbf{B}_2 = 1/(2\sqrt{2})(s_1 - s_2 - s_5 + s_6 + s_8 - s_9 - s_{12} + s_{13}),$$

$$\mathbf{A}_1 = 1/(2\sqrt{2})(s_1 - s_3 + s_4 - s_6 + s_8 - s_{10} + s_{11} - s_{13}),$$

$$\mathbf{A}_2 = 1/(2\sqrt{2})(s_1 - s_2 + s_5 - s_6 + s_8 - s_9 + s_{12} - s_{13}). \quad (2)$$

Здесь s_i ($i = 1-14$) — спины *i*-го иона (рис. 2). Эти векторы преобразуются по неприводимым представлениям $E_{2g}, E_{2g}, E_{1u}, E_{1u}$ соответственно. Между плоскостями имеет место ФМ упорядочение.

Возможны две ситуации при $\mathbf{B}_1 \neq 0, \mathbf{B}_2 \neq 0$. 1) Спины соседних ионов повернуты по отношению друг к другу на угол $2\pi/3$, и имеют место соотношения $s_1 + s_4 = s_3 + s_6, s_1 + s_5 = s_2 + s_6$. Эта конфигурация реализуется в соединении CsFeCl₃ при $H = 0$. 2) Имеют место соотношения $s_1 = s_6 = s_8 = s_{13} = 0, s_3 = s_4 = -s_2 = -s_5$ (рис. 2, стрелки со сплошными линиями). Эта конфигурация содержит, согласно определению Гуфана [3], ”скрытый” парамагнетизм (ПМ), так как средние спины ионов с номерами 1, 6, 8, 13 равны нулю и обменное взаимодействие на соответствующих подрешетках полностью скомпенсировано. Симметрия спиновой подсистемы понижается до C_{2v} , причем ось второго порядка проходит

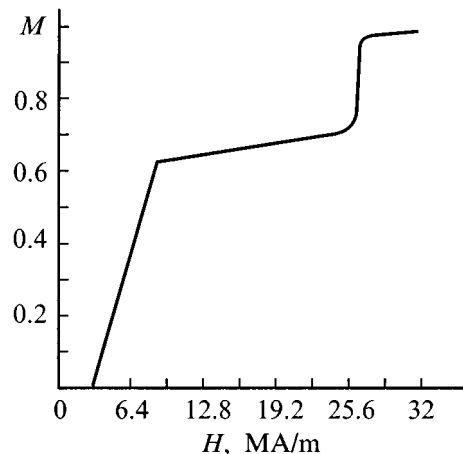


Рис. 1. Кривая намагничивания соединения CsFeCl₃.

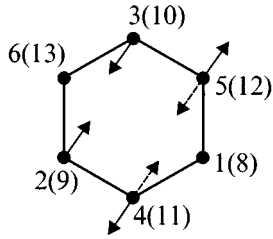


Рис. 2. Конфигурация со "скрытым" парамагнетизмом. В скобках указаны номера ионов второй плоскости.

параллельно линии, соединяющей ионы с номерами 1 и 6. Учет релятивистских взаимодействий показал, что состояния могут быть типа "легкая" плоскость или "легкая" ось.

Если $\mathbf{A}_1 \neq 0$, $\mathbf{A}_2 \neq 0$, то здесь также возможны два случая. 1) Спины соседних ионов образуют углы $\pi/3$. 2) Состояние со "скрытым" ПМ (рис. 2, пунктирные стрелки).

Основываясь на вышесказанном, можно предположить следующий механизм намагничивания соединения CsFeCl_3 . При начальной температуре, согласно нейтронографическим исследованиям, имеет место 120-градусное упорядочение ($\mathbf{B}_1 \neq 0$, $\mathbf{B}_2 \neq 0$) и ФМ взаимодействие между плоскостями. При наложении поля ионы второй совокупности переходят в состояние со "скрытым" ПМ ($\mathbf{B}_1 \neq 0$, $\mathbf{B}_2 \neq 0$). Магнитная энергия этих двух состояний в отсутствие магнитного поля одинакова. Однако, если на парамагнитных ионах изменится анизотропия на "легкую" ось, то при $H \neq 0$ конфигурация со "скрытым" ПМ является энергетически более выгодной. Ионы первой совокупности также должны стать парамагнитными с анизотропией типа "легкая" ось. При напряженностях поля $9.6 \text{ MA/m} < H < 31.2 \text{ MA/m}$ намагниченность каждого из ПМ ионов равна $2\mu_B$, а магнитных ионов — $1\mu_B$. Поскольку в плоскости три иона являются парамагнитными, а шесть — магнитными, то намагниченность, приходящаяся на один ион, имеет следующее значение:

$$M_z = (1 \cdot 6/9 + 2 \cdot 3/9)\mu_B = 2/3 \cdot 2\mu_B. \quad (3)$$

Отсюда следует, что первый скачок равен по величине $2/3$ от максимальной намагниченности ($2\mu_B$).

Список литературы

- [1] M. Steiner. Solid State Commun. **38**, 1179 (1981).
- [2] Naoshi Suzuki, Yukio Tagawa. Physica **B155**, 1–3, 375 (1989).
- [3] Ю.М. Куфан, Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, А.М. Прохоров, Е.Г. Рудашевский. Письма в ЖЭТФ **46**, 6, 228 (1987).