

УДК 548.537:622.5

©1993

МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КВАЗИОДНОМЕРНОГО CsMnBr_3 С ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКОЙ СПИНОВ

Г.А.Петраковский, С.С.Аплеснин, С.В.Петров, Н.В.Федосеева

Экспериментально исследовано магнитное поведение квазиодномерного CsMnBr_3 с треугольной решеткой спинов в базисной плоскости. Обнаружено спин-стекольное поведение магнитной восприимчивости CsMnBr_3 , что связано с образованием неупорядоченно модулированной магнитной структуры по поперечным компонентам спина выше T_N и его продольным компонентам до $T = 0$.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что квазиодномерные кристаллы с треугольной фрустрированной решеткой типа CsNiCl_3 проявляют свойства, отличные от нефрустрированных моделей: дальний магнитный порядок формируется через промежуточные по температуре несоразмерные фазы, осуществляются фазовые переходы нового, не изученного пока типа, связанные с нарушением киральной и спиновой симметрии. К такого типа кристаллам принадлежит CsMnBr_3 (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$) [1], который имеет простую гексагональную магнитную решетку с антиферромагнитным гейзенберговским взаимодействием в базисной плоскости ($J'/k = -0.02$ К). Вдоль гексагональной оси структура состоит из антиферромагнитных цепочек с $J/k = -9.6$ К. Анизотропное распределение обменных взаимодействий ($J'/J = 1 \cdot 10^{-3}$) приводит к квазиодномерному поведению при температуре выше 10 К, XY анизотропия ($D/k = 0.055\text{К} > J'/k$) выстраивает спины в базисной плоскости. Трехмерное упорядочение CsMnBr_3 в нулевом поле осуществляется при $T_N = 8.32$ К, при этом в базисной плоскости реализуется треугольная 120-градусная структура [2-4]. Конкуренция анизотропии и слабого обмена в плоскости приводит к тому, что при наложении поля $H \perp$ с переориентация сопровождается фазовым переходом II рода, тогда как при $H \parallel$ с спины поворачиваются к оси, а поперечные компоненты спинов по-прежнему образуют 120-градусную структуру вплоть до спин-флип перехода [5,6].

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию магнитного поведения квазиодномерного антиферромагнетика CsMnBr_3 . Теоретические расчеты и анализ экспериментальных результатов проведены с помощью численного моделирования методом Монте-Карло (МК).

1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы CsMnBr_3 выращены методом Бриджмена, имеют хорошо выраженные плоскости спайности и оптически прозрачны в види-

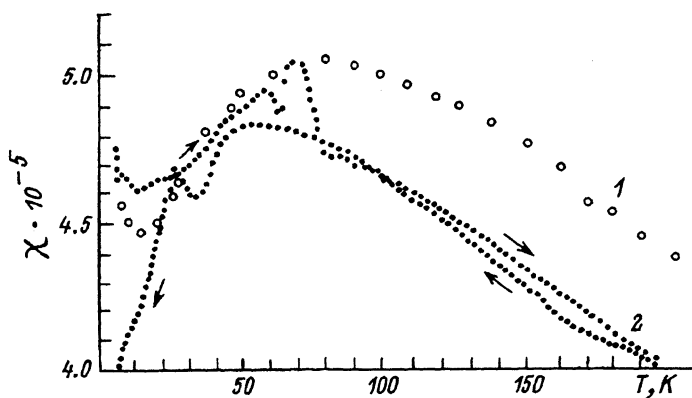


Рис. 1. Температурная зависимость $\chi_m(T)$ CsMnVBr_3 для $H \parallel c$ (1) и $H \perp c$ (2) в поле $H = 1.1 \text{ кЭ}$.

мой и ближней ИК-областях спектра. Параметры решетки: $a = 7.61 \text{ \AA}$, $c = 6.50 \text{ \AA}$. Для исследования влияния диамагнитного разбавления на динамику спиновой системы и определения концентрации протекания x получены монокристаллы $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{VBr}_3$ с $x = 0, 0.05, 0.09, 0.17, 0.20, 0.30$ [7].

Измерения проводились на автокомпенсационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в полях до 80 кЭ , в температурном интервале $4.2\text{--}300 \text{ К}$ [8]. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) получены на спектрометре 3-см диапазона SE/X-2544.

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов CsMnVBr_3 проводились при различных значениях магнитного поля (поле измерений менялось от 200 Э до 60 кЭ) при разной ориентации поля относительно кристаллографических осей кристаллов. Восприимчивость CsMnVBr_3 подчиняется закону Кюри-Вейсса в температурном интервале $180\text{--}300 \text{ К}$ с $\Theta = -170 \text{ К}$. Широкий максимум в $\chi(T)$ ($T_{\chi_{\text{max}}} = 80 \text{ К}$) характерен для одномерных магнетиков. Отклонения от закона Кюри-Вейсса начинаются при 160 К , что свидетельствует о формировании ближнего порядка уже при этой температуре. Отрицательность анизотропии восприимчивости ($\chi_c^\perp - \chi_c^\parallel < 0$) подтверждает, что в магнитоупорядоченном состоянии CsMnVBr_3 ($D < 0$) спины Mn^{2+} лежат в базисной плоскости.

На рис. 1 приведены температурные зависимости $\chi_m(T)$ CsMnVBr_3 для $H \parallel c$ (1) и $H \perp c$ (2), снятые в поле 1.1 кЭ при увеличении температуры измерений от 4.2 К до комнатной и последующем ее снижении до температуры жидкого гелия. Видно, что $\chi(T)$ при $H \perp c$ (поле в плоскости спинов) при увеличении температуры имеет нерегулярный характер и только при $T > 80 \text{ К}$ выходит на плавное уменьшение восприимчивости. При последующем снижении температуры $\chi_c^\perp(T)$ также немонотонна, однако "изломы и горбы" прямого и обратного хода не совпадают. Значение $\chi(4.2 \text{ К})$ различно в зависимости от предыстории (охлаждение в поле или без поля). При направлении поля вдоль оси шестого порядка, т.е. перпендикулярно плоскости спинов, зависимость $\chi_c^\parallel(T)$ имеет обычный

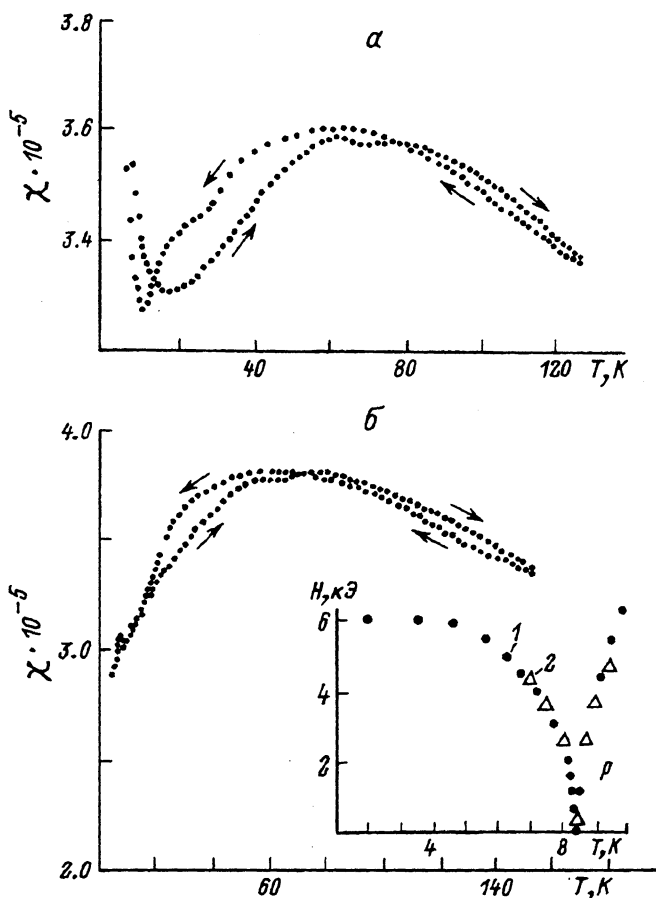


Рис. 2. Температурная зависимость $\chi_m(T)$ $CsMnBr_3$ в поле $H = 25.3$ кЭ для $H \parallel c$ (а) и $H \perp c$ (б).

На вставке: 1 — фазовая $H - T$ диаграмма $CsMnBr_3$ [4], 2 — данные настоящей работы.

вид. В парамагнитной области наблюдается существенная анизотропия восприимчивости.

Увеличение поля измерений меняет картину. В поле $H = 26$ кЭ прямой и обратный ходы $\chi(T)$ становятся более округлыми, гистерезис существенно уменьшается, анизотропия восприимчивости наблюдается только при $T < 80$ К (рис. 2). На зависимости $\chi_c^\perp(T)$ при переходе в магнитоупорядоченное состояние можно выделить две температуры $T_N^1 = 7.8$ и $T_N^2 = 8.6$ К. Дальнейшее возрастание поля измерений до 45 кЭ усиливает наблюдаемую тенденцию, а интервал $T_N^1 - T_N^2$, соответствующий переходу, увеличивается. На вставке к рис. 2, б приведено изменение температур перехода $CsMnBr_3$ с полем при $H \perp c$. Наши экспериментальные результаты приведены вместе с данными нейтронографических исследований $CsMnBr_3$ [4].

2. Обсуждение результатов

В экспериментально изученном поведении магнитной восприимчивости CsMnVr_3 наблюдались гистерезис, характерный для спиновых стекол, и анизотропия восприимчивости при $T > T_{\chi_{\max}}$. Эти особенности вызваны фрустрацией слабых обменных взаимодействий в плоскости и сильным обменом в цепочке. К этому выводу приводит численный анализ анизотропного магнетика с дипольным взаимодействием методом Монте-Карло [9]. Гамильтониан классической модели Гейзенберга имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum K_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \xi_i \xi_j - \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \xi_i \xi_j - j_d \sum \left[\frac{\mathbf{S}_i \xi \mathbf{S}_j \xi}{r_i^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \xi_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \xi_j \mathbf{r}_{ij})x}{r_{ij}^5} - \sum D_i \xi (S_i^z)^2 - \sum H_i^\alpha S_i^\alpha \xi_i \right],$$

где $K_{ij} < J_{ij} < 0$ — антиферромагнитные взаимодействия между ближайшими соседями соответственно вдоль гексагональной оси и в базисной плоскости ($\lambda = J/k = 0.1, 0.02$); $D < 0$ ($d = D/k = 0.1$) — константа одноосной анизотропии типа “легкая плоскость”; H^α — внешнее магнитное поле, приложенное вдоль оси $\alpha = z, \alpha = x$; $j_d = (g\mu_B/a^3)^2/k$; ξ — случайное число; $\xi = 1$ соответствует узлу, занятому магнитным атомом с концентрацией $(1 - x)$, и подчиняется закону распределения

$$P(\xi_i) = (1 - x)\delta(\xi - 1) + x\delta(\xi_i).$$

В вычислениях методом МК используются периодические и зеркальные граничные условия на решетке размером $18 \times 18 \times 18$ и $36 \times 12 \times 12$. Все используемые величины: энергия E , восприимчивость $\chi^{\alpha m \alpha} / H^\alpha$ ($\alpha = x, z$), намагниченность m , температура T , расстояние вдоль гексагональной оси $r_c = \tilde{r}/c$ и в базисной плоскости $r_a = \tilde{r}/a$ даны в безразмерных единицах. Кроме этого, вычислены киральный параметр Эдвардса-Андерсона

$$q_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle k_i \rangle^2, \quad k_i = 2 \cdot 3^{-2/3} [\sin(\varphi_2 - \varphi_1) + \sin(\varphi_3 - \varphi_2) + \sin(\varphi_1 - \varphi_3)]$$

(где φ_i — угол между направлением вектора спина и осью x), бинарная корреляционная функция $\langle k_{0k_r} \rangle$ кирального параметра по подрешеткам в базисной плоскости и вдоль гексагональной оси.

Численное моделирование дает разные магнитные структуры в зависимости от соотношения межцепочечного и дипольного взаимодействия. С ростом величины дипольного поля наблюдается переход от 120-градусной структуры к коллинеарному антиферромагнитному расположению спинов в базисной плоскости по соответствующим осям кристалла, например для $\lambda = 0.1$ при $j_d = 0.4$ и $H_E \approx H_D$ (H_E — обменное межцепочечное поле, H_D — дипольное поле). При $H_E > H_D$ возможно образование макроскопических антиферромагнитных доменов с волновым вектором $q = \pi/3$ и доменных границ, где проигрыш в энергии обменного взаимодействия будет компенсироваться выигрышем за счет дипольной энергии. Эти доменные границы локализованы на дефектах кристаллической решетки, их движение магнитным полем затруднено, а взаимная

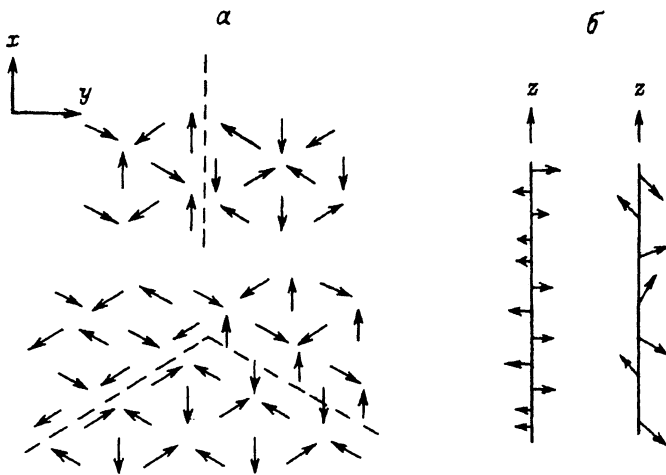


Рис. 3. Доменные границы, разделяющие области с противоположной киральностью в плоскости xy (а) и вдоль оси oz (б).

ориентация доменов зависит от предыстории; охлаждение образца в поле или без поля приводит к разным значениям восприимчивости.

При $T > T_N = 8.32$ К в магнитном поле образуется столбчатая структура со средним порядком [10,11]. В базисной плоскости формируются микродомены [12] или неперiodически модулированная структура (рис. 3). Плотность междоменных границ растет с ростом поля и в окрестности поля спин-флипа достигает максимума, при дальнейшем росте поля устанавливается однородная трехподрешеточная структура. В зависимости от предыстории образца меняется размер микродоменов, что соответствует смене знака спин-спиновой корреляционной функции $\langle S_0^{x(y)} S_r^{x(y)} \rangle$ на разных расстояниях (рис. 4). Например, для антиферромагнетика с $\lambda = 0.1$ и $T = 1.2T_N$ характерный размер микродомена в поле $H/k = 0.2$ по компонентам спина $\alpha = x$, $r = 4$, $\alpha = y$ составляет $r = 5$, а без поля соответственно $r(\alpha = x) = 5$, по другой компоненте спина изменения знака не наблюдается.

В столбцах вдоль гексагональной оси также образуется неперiodическая модуляция с образованием ферромагнитной пары спинов в цепочке, направленной по внешнему магнитному полю в базисной плоскости (рис. 3,б). Расстояние между ферромагнитными парами в несколько раз превышает корреляционный радиус ближнего порядка ξ в цепочке, например для $\lambda = 0.1$, $T = 4T_N$, $\xi = 2$, $r_\phi = 5$ (рис. 4,б). С понижением температуры корреляционный радиус резко увеличивается как $\xi(T) = 4S(S+1)K/kT$ [13], для $\lambda = 0.02$ и $T = 1.6T_N$ $\xi(T) = 40$, а $\ln\langle S_0^{x(y)} S_r^{x(y)} \rangle$ изменяется практически линейно от $\ln r$ (рис. 4,в). Поэтому плотность доменов вдоль оси c при $T < T_{\chi_{\max}}$ в МК вычислениях практически не меняется от поля H , так как максимальный размер решетки вдоль гексагональной оси $L = 36$ порядка радиуса корреляции, а они дают основной вклад в восприимчивость χ_\perp . МК вычисления дают небольшое изменение $\Delta\chi \approx 5\%$, связанное с предысторией образца и изменением плотности границ в базисной плоскости. Условно магнитную структуру при $T > T_N$ можно представить в виде усеченных призм или цилиндров разной высо-

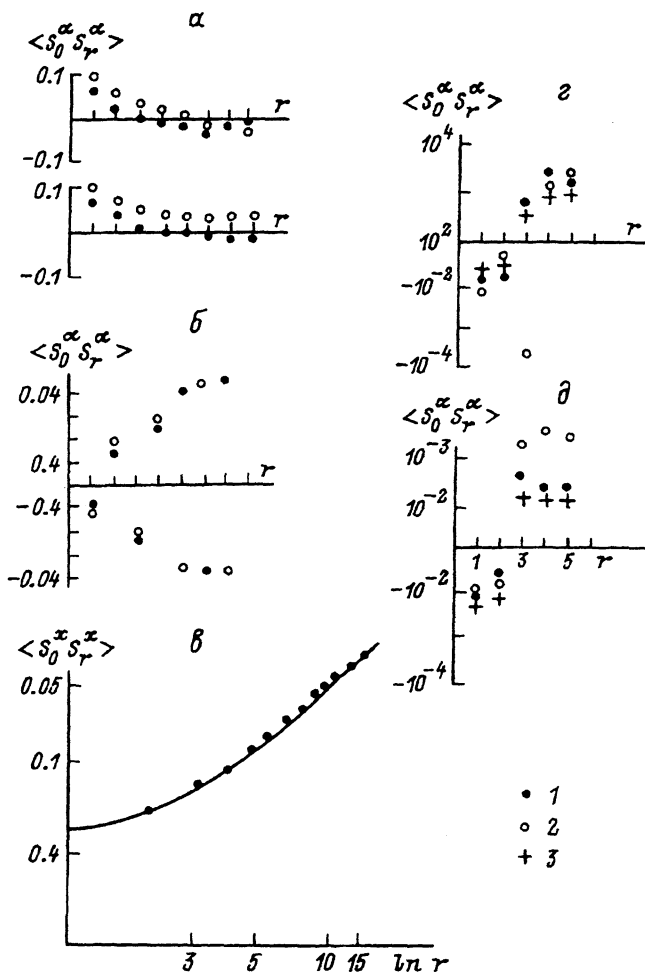


Рис. 4. Спин-спиновая корреляционная функция (x (1), y (2), z (3)) антиферромагнетика с $\lambda = 0.1$ при $T = 0.3$, охлажденного в поле $H = 0.2$ и без поля $H = 0$ по оси ox : вдоль гексагональной оси в поле $H = 0.2$, $T = 1.0$, (б); $T = 0.3$, $\lambda = 0.02$ (в); $T = 1$, $H = 0.2$ (2); $H = 0.5$ (д) в зависимости от нормированного расстояния.

ты и сечения. Причем охлаждение в поле приводит к меньшим размерам и большей плотности междоменных границ и соответственно к меньшим $T_{\chi_{\max}}$, связанным с образованием ближнего порядка между цепочками.

Для температур $T > T_{\chi_{\max}}$ в небольших полях получена анизотропия восприимчивости, которая исчезает для $\lambda = 0.1$ при $H = 0.5$. Это связано с образованием в базисной плоскости ближнего порядка, волновой вектор структуры которого по поперечным и продольным компонентам не совпадает. Так, поведение спин-спиновых корреляционных функций $\langle S_0^x S_r^x \rangle$ и $\langle S_0^y S_r^y \rangle$ от расстояния не совпадает с $\langle S_0^z S_r^z \rangle$ (рис. 4,з) и согласуется по знаку между собой в поле $H \geq 0.5$, приложенном соответственно в плоскости по ox и oz , т.е. температура уменьшает поле спин-флипа. Типичное поведение восприимчивости приведено на рис. 5.

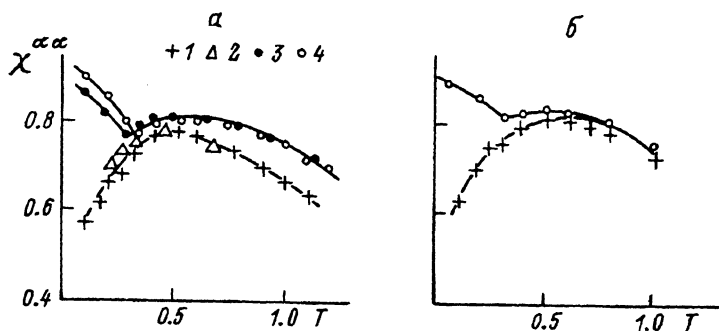


Рис. 5. Восприимчивость χ^α ($\alpha = x$ (1, 2), z (3, 4)) в зависимости от нормированной температуры антиферромагнетика, охлажденного в поле $H = 0.2$ (2, 3) и $H = 0$ (1, 4) (а); вычисленная в поле $H = 0.5$ (б).

Структура с развитым ближним порядком (столбчатая) может появиться и при диамагнитном разбавлении CsMnVg_3 , которое может быть достигнуто путем частичной замены Mn^{2+} на диамагнитный Cd^{2+} . Рассмотрим два случая: дипольное взаимодействие много меньше обменного междоузельного $j_d \ll J'_{ij}$ и сравнимо с ним $j_d \gtrsim J'_{ij}$. В первом случае реализуется 120-градусное расположение спинов в базисной плоскости. За-

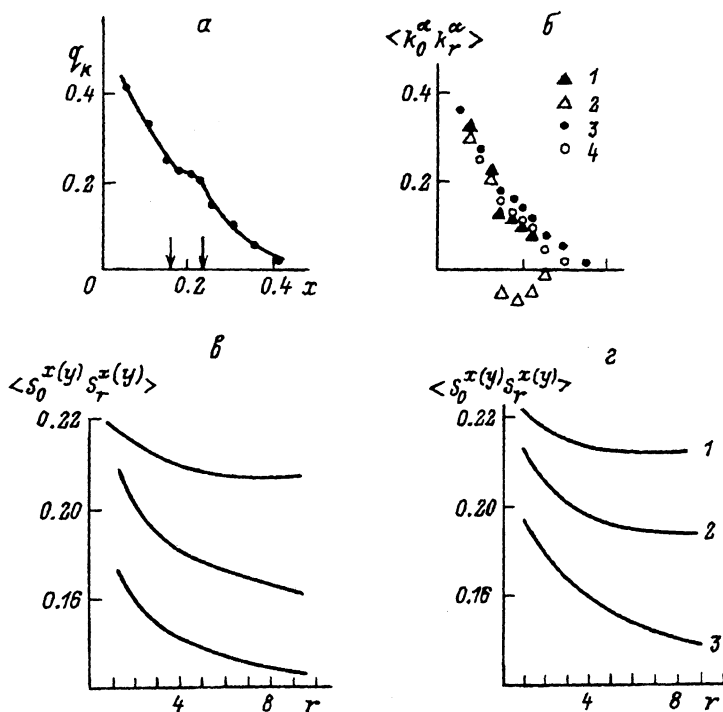


Рис. 6. Киральный параметр Эдвардса-Андерса k_i (а); корреляционная функция кирального параметра $\langle k_0 k_i \rangle$ на расстоянии $r = 1$ (1, 3) и 8 (2, 4) по осям x (1, 2) и z (3, 4) от концентрации диамагнитных атомов (б); спиновая корреляционная функция $\langle S_0^x(y) S_r^x(y) \rangle$ в неупорядоченном антиферромагнетике $x = 0.15$ (1), в магнетике с блочной структурой $x = 0.18$ (2), в парамагнетике $x = 0.25$ (3) по осям x (а), z (2).

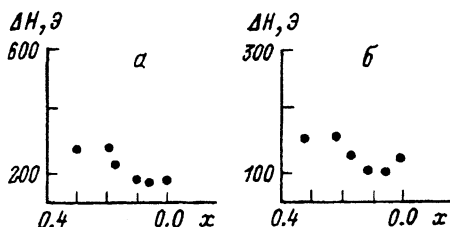


Рис. 7. Концентрационная зависимость ширины линии ЭПР в $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Vt}_3$ при $F = 8.93$ ГГц, $T = 295$ К, $\Theta = 0$ (а) и 90° (б).

мена магнитного атома диамагнитным выстраивает спины в изолированном треугольнике параллельно, и локальный киральный параметр $k_i = 0$. Для малых концентраций ($x \ll 1$) угол между спинами, расположенными в окрестности диамагнитного атома, уменьшается от 120° и происходит частичная поляризация по осям симметрии кристалла. С увеличением концентрации диамагнитной примеси концентрационные зависимости термодинамических характеристик — параметра Эдвардса-Андерсона, парных спиновых и киральных корреляционных функций, энергии — имеют точку перегиба при $x = x_{k1}^{-0.16}$ (рис. 6), связанную с разрушением дальнего порядка в плоскости $\langle S_0^{x(y)} S_r^{x(y)} \rangle \rightarrow 0$ при $r \gg 1$ (рис. 6,б) и образованием столбчатой структуры. В интервале $x_{c1} < x < x_{c2}$, возможно, сохраняется дальний порядок вдоль гексагональной оси $\langle S_0^{x(y)} S_r^{x(y)} \rangle \neq \text{const}$ при $r \gg 1$ (рис. 6) и при $x \geq x_{k2} = 0.22$ образуется суперпарамагнетик, состоящий из кластеров с антиферромагнитными связями; соответственно спиновая корреляционная функция по всем направлениям в кристалле стремится к нулю (рис. 6,в) на больших расстояниях.

Если дипольное взаимодействие сравнимо по величине с энергией междоузельного обмена, то по одной из компонент спина образуется несоизмерная структура. Дальний порядок по другой компоненте разрушается также при $x = 0.16$. Проведенные измерения ширины линии $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Vt}_3$ показывают переходный режим, связанный с увеличением ширины линии в области $0.1 \leq x \leq 0.2$ (рис. 7). Видно, что результаты МК расчетов коррелируют с концентрационной зависимостью ширины линии ЭПР. Однако для выяснения природы наблюдаемой корреляции необходимы дополнительные исследования.

Итак, экспериментальные исследования показали, что в магнитном поле магнитоупорядоченное состояние CsMnVt_3 формируется через промежуточную фазу, температуры перехода T_N^1 и T_N^2 изменяются под воздействием магнитного поля. Показано, что наблюдаемое гистерезисное поведение магнитной восприимчивости CsMnVt_3 вызвано образованием неперриодически модулированной структуры по поперечным компонентам спина выше температуры Нееля и его продольным компонентам до $T = 0$. Блочная структура со средним порядком образуется также при диамагнитном разбавлении в интервале концентраций $0.1 \leq x \leq 0.2$ в диамагнитно разбавленном $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Vt}_3$ и, по-видимому, проявляется в изменении ширины линии ЭПР.

Список литературы

- [1] Александров К.С., Федосеева Н.В., Слевакова И.П. Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах. Новосибирск, 1983, 192 с.
- [2] Yelon W.B., Cox D.E. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 1. P. 204-206.
- [3] Mason T.E., Gaulin B.D., Collins M.F. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 1. P. 586-590.
- [4] Gaulin B.D., Mason T.E., Collins M.F. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 12. P. 1380-1383.
- [5] Chubukov A.V. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. N 13. P. 441-446.
- [6] Зализняк И.А., Прозорова Л.А., Петров С.В. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 1. С. 359-366.
- [7] Петров С.Б., Бондаренко Г.В., Васильев А.Д. // Физические свойства магнетиков. Красноярск, 1990. С. 3-22.
- [8] Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталеv Б.П. // ПТЭ. 1985. № 3. С. 167.
- [9] Методы Монте-Карло в статической физике / Под ред. К.Биндера. М. 1982. С. 9-56.
- [10] Аплеснин С.С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3220-3229.
- [11] Аплеснин С.С. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. № 12. С. 2068-2073.
- [12] Lee D.H., Joannopoulos J.D., Negle I.W., Landau D.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 1. P. 450-475.
- [13] Villain I., Loveluck I.H. // J. Phys. Lett. 1977. V. 38. N 3. P. 77-81.

Институт физики
им. Л.В.Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
16 ноября 1992 г.