

05,04

Слабый ферромагнетизм вдоль оси третьего порядка кристаллов FeVO₃

© С.Г. Овчинников, В.В. Руденко[¶], В.И. Тугаринов

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

[¶] E-mail: rvv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2016 г.)

На основе одноионной модели при учете кубического инварианта кристаллического поля в спиновом гамильтониане проведен расчет слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка кристаллов FeVO₃.

Кристаллы бората железа синтезированы довольно давно и в значительной степени изучены, однако до сих пор вызывают интерес исследователей, так как являются удобным объектом для отработки различных магнитных моделей. Они обладают простой решеткой (структура кальцита), характеризуются высокой температурой Нееля, узкими линиями антиферромагнитного резонанса и имеют серию изоструктурных диамагнитных аналогов. Так, Дмитриенко с соавторами в 2014 г. впервые определены знак и величина компонент вектора во взаимодействии Дзялошинского–Мория (на кристаллах бората железа) [1]. Также относительно недавно в FeVO₃ авторами [2] наблюдался эффект импульсного возбуждения взаимодействующих магнитных моментов линейно поляризованным светом. Кроме того, с использованием изоструктурных диамагнитных аналогов с примесью трехвалентного железа при привлечении метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) удалось решить проблему количественного описания одноосной магнитной анизотропии в магнитоцентрированных кристаллах с ионами в S-состоянии [3].

Однако, несмотря на простую кристаллическую решетку (ее элементы рассмотрены в [3,4], см. также рис. 1), при вращении вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/M$ в плоскости (111) кристалла поведение магнитной системы является весьма сложным [5,6] (здесь $M = 2|\mathbf{M}_1| = 2|\mathbf{M}_2|$, \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 — подрешеточные намагниченности). В частности, такое непрямое поведение характерно для вектора ферромагнетизма $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/M$ при учете предпоследнего члена в свободной энергии, записанной И.Е. Дзялошинским [5]:

$$\begin{aligned} \Phi = & (1/2)B\mathbf{m}^2 + (1/2)a \cos^2 \theta + (1/2)c \cos^4 \theta \\ & + d \sin \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + q \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi \\ & + tm_2 \sin^3 \theta \sin 3\varphi + e \sin^6 \theta \cos 6\varphi. \end{aligned} \quad (1)$$

Первый член в (1) характеризует изотропную обменную энергию кристалла, второй и третий — одноосную анизотропию, четвертый — взаимодействие Дзялошинского, приводящее к появлению слабого ферромагнетизма в

базисной плоскости (111), последние три члена описывают энергию анизотропии в плоскости (111), θ и φ — полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{l} , отсчитываемые от оси третьего порядка (ось z) и соответственно от плоскости симметрии кристалла (ось x) (рис. 1). Отметим, что слабый ферромагнетизм кристаллов подробно рассматривался в работах Турова, в частности в [6].

В связи с тем, что FeVO₃ относительно часто используется как модельный кристалл, информация о механизмах, формирующих в нем анизотропные взаимодействия, иногда является весьма важной. Одним из анизотропных параметров, который рассмотрен в настоящей работе, является слабоферромагнитный момент m_z вдоль оси третьего порядка кристалла. Выяснение источников существования m_z также представляет самостоятельный интерес.

Феноменологическое выражение для слабоферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка следует из минимизации свободной энергии (1) по m_z

$$m_z = (-t/B) \sin^3 \theta \sin 3\varphi. \quad (2)$$

Спиновый гамильтониан, учитывающий две неэквивалентные позиции ионов Fe³⁺, имеет вид [3,4]

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta\mathbf{H}_j^{\text{eff}}\mathbf{s}_j + (1/3)D_{\text{cf}}O_{2j}^0 + (F_{\text{cf}}/180)O_{4j}^0 \\ & - (a_{\text{cf}}/180) \left[O_{4j}^0 - 20\sqrt{2} (O_{4j}^3 \cos 3\alpha_{\text{cf}j} - \tilde{O}_{4j}^3 \sin 3\alpha_{\text{cf}j}) \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Первый член обменного взаимодействия в (3) записан в приближении молекулярного поля, \mathbf{s} — оператор спина иона, O_n^m — эквивалентные спиновые операторы, вид и матричные элементы которых приведены, например, в [7,8], $\alpha_{\text{cf}j}$ — угол, на который отклонены проекции осей кубического кристаллического поля на плоскость (111) от плоскости симметрии кристалла в j -позиции (рис. 1). Более подробное описание рис. 1 представлено в [3,4]. Второй, третий и соответственно четвертый член (при константе гамильтониана a_{cf}) описывают взаимодействия аксиальной и кубической симметрии.

Обменный член в (3) запишем в нулевом приближении теории возмущений, приняв за ось квантования

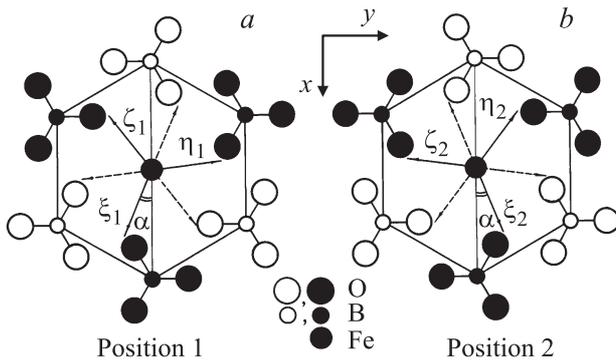


Рис. 1. Распределение осей кубического кристаллического поля для двух неэквивалентных позиций Fe³⁺ в решетке FeVO₃. Темными символами показаны группы VO₃, лежащие выше, а светлыми — ниже плоскости рисунка.

направление, определяемое углами θ_j и φ_j , отсчитываемыми от оси третьего порядка и плоскости симметрии соответственно. Гамильтониан может быть записан в виде [8]

$$\mathcal{H} = g\beta H_j^{\text{eff}} s_{zj} + \sum_{m=0}^2 a_{2j}^m O_{2j}^m + \sum_{m=0}^4 a_{4j}^m O_{4j}^m + \sum_{m=1}^4 \tilde{a}_{4j}^m \tilde{O}_{4j}^m.$$

Здесь для простоты опущены знаки принадлежности выражений к повернутой системе координат. Для учета слабоферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка (в первом приближении теории) возмущений нас будет интересовать член при a_{cf} следующего выражения:

$$a_{4j}^0 O_{4j}^0 = (1/72) \left\{ a_{cf} \sqrt{2} \sin^3 \theta_j \cos \theta_j \cos 3(\varphi_j + \alpha_{cfj}) - [(a - F)_{cf}/20] (35 \cos^4 \theta_j - 30 \cos^2 \theta_j + 3) \right\} O_{4j}^0. \quad (4)$$

Энергетические уровни, следующие из (4), имеют вид [4]

$$W_{jm_j} = g\beta H_j^{\text{eff}} m_j + c_4^0(m_j) a_{4j}^0, \\ c(m_j) = [35m_j^4 - 30m_j^2 s(s+1) + 25m_j^2 - 6s(s+1) + 3s^2(s+1)^2]. \quad (5)$$

Анизотропная энергия (5) для магнитного квантового числа $m_1 = -5/2$ ($T = 0$ К) на моль вещества может быть записана в виде

$$\sum_j W_{jm_1=-5/2} = (N/18) a_{cf} \sqrt{2} s(s-1/2)(s-1) \\ \times (s-3/2) [\sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 \cos 3(\varphi + \alpha_{cf}) \\ + \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \cos 3(\varphi + \pi - \alpha_{cf})]. \quad (6)$$

Здесь введены азимутальные углы для вектора антиферромагнетизма, N — число Авогадро. Раскроем функции косинусов в (6), включающих азимутальные

углы, и сложим выражения в квадратных скобках при $\cos \theta_1$ и $\cos \theta_2$, положив $\sin^3 \theta_1 = \sin^3 \theta_2 = \sin^3 \theta$, причем $\cos \theta_1 + \cos \theta_2 = 2m_z(0)$ (по определению). Тогда

$$\sum_j W_{jm_1=-5/2} = -(N/9) a_{cf} m_z(0) \sqrt{2} s(s-1/2) \\ \times (s-1)(s-3/2) \sin 3\alpha_{cf} \sin^3 \theta \sin 3\varphi. \quad (7)$$

Приравнявая (7) к феноменологическому выражению энергии при константе t в (1) ($T = 0$ К) найдем выражение для $t(0)$, а затем для $m_z(0)$

$$t(0) = -N \left(\sqrt{2}/9 \right) s(s-1/2)(s-1)(s-3/2) a_{cf} \sin 3\alpha_{cf}, \\ m_z(0) = \left[N\sqrt{2}/9B(0) \right] s(s-1/2)(s-1)(s-3/2) \\ \times a_{cf} \sin 3\alpha_{cf} \sin^3 \theta \sin 3\varphi. \quad (8)$$

Для измеряемой величины слабоферромагнитного момента на моль вещества получим

$$\sigma_z^0 = m_z(0)M(0) \\ = \left[N\sqrt{2} a_{cf} g\beta s / 3H_E(0) \right] \sin 3\alpha_{cf} \sin^3 \theta \sin 3\varphi. \quad (9)$$

В (8) константы $B(0)$, a_{cf} записаны в энергетических единицах, в (9) a_{cf} и $H_E(0)$ имеют размерность поля (Ое). Здесь $H(0) = B(0)/M(0)$ — эффективное обменное поле, g — фактор спектроскопического расщепления, β — магнетон Бора.

Для произвольных температур одноионный вклад в слабоферромагнитный момент вдоль оси третьего порядка определим из разложения свободной энергии кристалла

$$F = -(NkT/2) \sum_j \ln Z_j$$

по степеням отношения констант анизотропии к kT , где

$$Z_j = \sum_{m_j} \exp(-W_{jm}/kT)$$

— сумма состояний j иона.

Разложим экспоненциальную функцию в выражении для свободной энергии кристалла в ряд по степеням $(c_4^0(m_j) a_{4j}^0)/kT$. Ограничиваясь линейными членами разложения, получим

$$F = -\frac{NkT}{2} \sum_j \ln \sum_{m_j} \exp\left(-\frac{g\beta H_j^{\text{eff}} m_j}{kT}\right) \left(1 - \frac{c_4^0(m_j) a_{4j}^0}{kT}\right).$$

Вводя обозначения $Y_j = \exp(-g\beta |H_j^{\text{eff}}|)/kT$, суммируя по m_j (при сильном обменном взаимодействии

$H_1^{\text{eff}} = -H_2^{\text{eff}} = |H_j^{\text{eff}}|$, $m_1 = -m_2 = m$) перепишем выражение для F в виде

$$\begin{aligned} F &= -(NkT/2) \sum_j \ln \left\{ \left(Y_j^{1/2} + Y_j^{-1/2} \right) \left[1 - (120a_{4j}^0)/kT \right] \right. \\ &\quad + \left(Y_j^{3/2} + Y_j^{-3/2} \right) \left[1 + (180a_{4j}^0) \right] \\ &\quad \left. + \left(Y_j^{5/2} + Y_j^{-5/2} \right) \left[1 - (60a_{4j}^0)/kT \right] \right\} \\ &= -(NkT/2) \sum_j \ln [z_{0j} + (60a_{4j}^0/kT)a_{2j}] \\ &= -(NkT/2) \sum_j \left\{ \ln z_{0j} + \ln [1 + (60a_{4j}^0/kT)(z_{2j}/z_{0j})] \right\}, \end{aligned}$$

где

$$z_{0j} = (Y_j^5 + Y_j^4 + Y_j^3 + Y_j^2 + Y_j + 1) / Y_j^{5/2},$$

$$z_{2j} = (-Y_j^5 + 3Y_j^4 - 2Y_j^3 - 2Y_j^2 + 3Y_j - 1) / Y_j^{5/2}.$$

Разлагая функцию $\ln[1 + (60a_{4j}^0/kT)(z_{2j}/z_{0j})]$ в ряд по малому параметру $(60a_{4j}^0 z_{2j}) / (kT z_{0j})$ и ограничиваясь членами первого порядка, получим с точностью до постоянных

$$F = -\frac{N}{2} \sum_j \left(60a_{4j}^0 \frac{z_{2j}}{z_{0j}} \right). \quad (10)$$

Полагая $|H_j^{\text{eff}}| = H^{\text{eff}}$, раскрывая a_{4j}^0 в (10), учтем как обычно член при a_{cf} . Выполнив аналогичные операции в (10) с тригонометрическими функциями, как и при получении выражения (7) из (6), сравнивая с предпоследним членом в (1), определим одноионные вклады в макроскопические параметры при произвольных температурах.

$$t(T) = \left(N\sqrt{2}/3 \right) a_{\text{cf}} \sin 3\alpha_{\text{cf}} r(Y),$$

$$m_z(T) = - \left(N\sqrt{2}/3B \right) a_{\text{cf}} \sin 3\alpha_{\text{cf}} \sin^3 \theta \sin 3\varphi r(Y),$$

$$\sigma_z(T) = m_z M$$

$$= - \left[Ng\beta\sqrt{2}a_{\text{cf}}/3H_E(0)B_{5/2}(x) \right] r(Y) \sin 3\alpha_{\text{cf}} \sin^3 \theta \sin 3\varphi. \quad (11)$$

В выражении для $\sigma_z(T)$ в (11) a_{cf} и $H_E(0)$ имеют размерность поля (Ое), $r(Y) = (5/2)(z_2/z_0)$. Зависимость $r(Y)$ вычислена в работе [9] с использованием функции Бриллюэна $B(x)_{5/2}$. При $T = 0$ К $r(Y) = -5/2$ и выражения (11) переходят в (8), (9) для спина, равно-го 5/2.

Рассчитанная относительная температурная зависимость слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка $\sigma_z(T)/\sigma_z(0)$ для FeVO_3 приведена на рис. 2. Экспериментальное значение m_z , полученное в [10] на кристаллах FeVO_3 , равно $1.3 \cdot 10^{-3}$ ему \cdot г $^{-1}$. Оценка проведена при $T = 77$ К с использованием

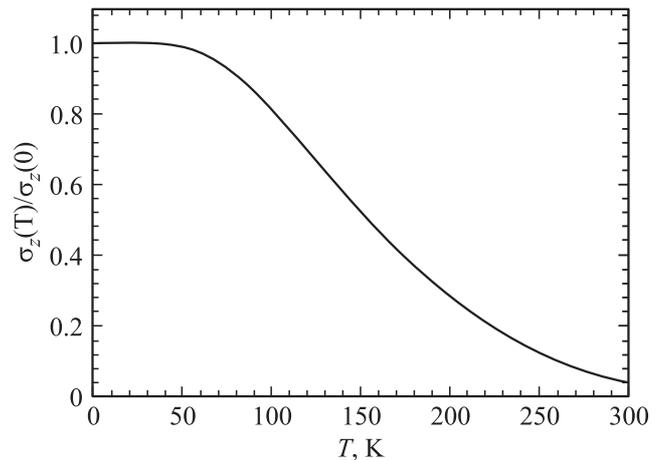


Рис. 2. Температурная зависимость слабого относительно ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка $\sigma_z(T)/\sigma_z(0)$ кристаллов FeVO_3 .

результатов работы [11]. Теоретическая оценка, обусловленная вкладом ионов Fe^{3+} при $T = 0$ К, дает $2.4 \cdot 10^{-3}$ ему \cdot г $^{-1}$ при следующих значениях констант: $a_{\text{cfmc}} = 130$ Ое, $\alpha_{\text{cfmc}} = 24^\circ$ [3] (здесь индекс mc показывает соответствие параметров, определенных на диамагнитных аналогах, магнитоцентрированному кристаллу) и $H_E(0) = 6.02 \cdot 10^6$ Ое [12]. Результаты расчета и эксперимента имеют достаточно близкие значения, свидетельствующие в пользу того, что рассмотренный механизм является, по крайней мере, одним из основных.

Полученное выражение (9) может быть также использовано для примерной оценки $\sigma_z(0)$ в MnCO_3 на основе данных [13,14]: $a_{\text{cf}} = 2.2$, $H_E(0) = 6.4 \cdot 10^5$ Ое, $\alpha_{\text{cf}} = 15.5^\circ$, учет которых дает величину $\sim 2.9 \cdot 10^{-4}$ ему \cdot г $^{-1}$. Соответствующих данных ЭПР для теоретической оценки слабоферромагнитного момента в гематите нет.

Механизм влияния кубического кристаллического поля на обменно-связанные спиновые моменты аналогичен описанному в [4]. Отличие состоит в том, что вектор антиферромагнетизма при определенной ориентации в базисной плоскости „изгибается“ под действием кубического поля, создавая момент вдоль оси третьего порядка.

Список литературы

- [1] V.E. Dmitrienko, E.N. Ovchinnikova, S.P. Collins, G. Nisbet, G. Beutier, Y.O. Kvashnin, V.V. Mazurenko, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson. Nature Phys. **10**, 202 (2014).
- [2] A.M. Kalashnikova, A.V. Kumel, R.V. Pisarev, V.V. Gridnev, A. Kirilyuk, Th. Rasing. Phys. Rev. Lett. **99**, 167205 (2007).
- [3] С.Г. Овчинников, В.В. Руденко. УФН **184**, 1299 (2014).
- [4] В.В. Руденко. ФТТ **22**, 775 (1980).
- [5] И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
- [6] Е.А. Туров. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. Изд-во АН СССР, М. (1963). 224 с.

- [7] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [8] V.V. Lucei, A. Lucei, I. Ursu. Phys. Rev. B **6**, 4125 (1972).
- [9] W.P. Wolf. Phys. Rev. **108**, 1152 (1957).
- [10] P.J. Flanders. J. Appl.Phys. **43**, 2430 (1972).
- [11] А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин, Ю.Ф. Попов, В.Н. Селезнев, В.В. Усков. ФТТ **14**, 214 (1972).
- [12] В.Г. Барьяхтар, В.Д. Дорошев, Н.М. Ковтун, В.М. Сирюк. Тезисы 19-го Всесоюз. совещ. по физике низких температур. Минск (1976). С. 561.
- [13] С.Е. Barberis, R. Calvo, H.G. Maldonade, С.Е. Zarate. Phys. Rev. B **12**, 853 (1975).
- [14] А.С. Боровик-Романов. В сб.: Итоги науки / Под ред. Я.Г. Дорфмана. Наука, М. (1962). С. 80.