05,11

Особенности состояний фторида кобальта в окрестности критического поля

© *О.Г. Медведовская* [1], *Т.А. Федоренко* [2], *Г.К. Чепурных* [3,¶]

[1] Сумский государственный педагогический университет им. А.С. Макаренко,
Сумы, Украина
[2] Сумский государственный университет,
Сумы, Украина
[3] Институт прикладной физики,
Сумы, Украина
[¶] E-mail: ipfmail@ipfcentr.sumy.ua

*(Поступила в Редакцию 12 января 2016 г.
В окончательной редакции 28 апреля 2016 г.)*

С учетом роста экспериментальных исследований, связанных с использованием фторида кобальта, изучено состояние фторида кобальта в окрестности критического значения H_c продольного магнитного поля $\mathbf{H}$, при котором магнитная подсистема кристалла CoF_2 с большим взаимодействием Дзялошинского переходит из антиферромагнитной фазы в угловую. Обнаружено, что, несмотря на необычайно большую величину магнитной анизотропии кристалла, состояние магнитной подсистемы при $H = H_c$ оказалось крайне чувствительным к незначительному отклонению вектора $\mathbf{H}$ от оси C_4. Другая особенность состоит в том, что эта высокая чувствительность исчезает при увеличении или уменьшении магнитного поля всего лишь на тысячные доли H_c. Выполненные исследования применимы к магнитоупорядоченным кристаллам FeF_3, Cu_2OSeO_3, которые, так же как и CoF_2, обладают сильным взаимодействием Дзялошинского и значительной магнитной анизотропией. Обнаруженная аномалия в уменьшении эффективной магнитной анизотропии представляет интерес в связи с многочисленными попытками уменьшить магнитную анизотропию в кристаллах с гигантской магнитострикцией, которые необходимы для использования в качестве сенсоров и вибраторов.

1. Введение

В последние годы увеличилось количество экспериментальных исследований [1–6], связанных с использованием фторида кобальта (CoF_2). Однако особенностью кристалла CoF_2 [7,8], как и кристаллов FeF_3, Cu_2OSeO_3, которым также уделяется внимание (см., например, [9,10] соответственно), является наличие необычайно большой магнитной анизотропии и сильного взаимодействия Дзялошинского. Это обстоятельство создавало (и создает) определенные трудности для экспериментального изучения указанных кристаллов, и поэтому возникает необходимость в более детальном теоретическом изучении данных кристаллов на примере CoF_2.

Согласно экспериментальным данным [7,8], особенностью кристалла CoF_2 (и, по-видимому, кристалла FeF_3) является то, что под влиянием продольного магнитного поля магнитная подсистема этого кристалла вместо обычно наблюдаемого перехода из состояния $\mathbf{l} \parallel \mathbf{A} \parallel [001]$ в состояние $\mathbf{l} \perp \mathbf{A}$ ($\mathbf{l}$ — вектор антиферромагнетизма, $\mathbf{A}$ — ось легчайшего намагничивания) переходит в угловую фазу. Кроме того, этот кристалл обладает значительной магнитострикцией [11]. Поскольку обнаруженный экспериментально [7,8] переход в угловую фазу вызвал много вопросов, в работах [12,13] были выполнены теоретические исследования. И в них было показано, что переход в угловую фазу является общим свойством всех легкоосных тетрагональных антиферромагнетиков (не зависимо от того, влияет магнитное поле на намагниченность подрешеток или нет), в которых в базисной плоскости преобладает анизотропия, обусловленная взаимодействием Дзялошинского, а не обменно-усиленная анизотропия четвертого порядка.

Одна из трудностей численного решения уравнений, определяющих состояние магнитной подсистемы только в продольном магнитном поле, состоит в значительном разбросе констант плотности энергии, определенных в различных экспериментах [7,8].

Расчетных работ, определяющих состояние магнитной подсистемы при отклонении направления магнитного поля от оси C_4 в окрестности поля H_c фазового перехода, не существует. Тогда как экспериментальные данные, полученные еще в работе [8], свидетельствуют об особенностях поведения магнитной подсистемы при отклонениях направления магнитного поля от оси C_4 всего на несколько угловых минут. Поэтому целью настоящей работы является выяснение возможных аномалий в уменьшении эффективной магнитной анизотропии в окрестности критического поля H_c. Это важно и по той причине, что в настоящее время существует огромный поток экспериментальных исследований, направленных на создание высокочувствительных сенсоров, генераторов мощного звука и ультразвука, нажимных устройств путем использования материалов, обладающих гигантской магнитострикцией (см., например, [14–16] соответственно).

Этот интерес возник сразу после обнаружения [17–19] при низких температурах в редкоземельных металлах тербия и диспрозия анизотропной магнитострикции $\Delta l/l \sim 10^{-2}$. И хотя гигантская магнитострикция затем была обнаружена в интерметаллических соединениях $TbFe_2$ и $DyFe_2$ [20] при температурах выше комнатной, из-за огромной магнитной анизотропии гигантская магнитострикция реализовывалась при очень сильных изменениях магнитного поля. Попытки синтезировать материалы с малой магнитной анизотропией приводили к уменьшению магнитострикции (более подробно см. обзор [21]).

2. Составление уравнений

Поскольку рассматривается область магнитных полей, близких к критическому значению H_c, плотность энергии $\mathscr{H}$, используя данные работы [8], запишем в форме

$$\mathscr{H} = 2M_0\left[\frac{1}{2}E\mathbf{m}^2 + \frac{1}{2}G(\mathbf{ml})^2 + D\big(m_x l_y + l_x m_y\big) + \frac{1}{2}A_1\big(l_x^2 + l_y^2\big) - \mathbf{mH}\right], \quad (1)$$

где $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2M_0$, $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$ — ферро- и антиферромагнитные векторы, $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ — намагниченности подрешеток, $2M_0$ — намагниченность насыщения, E и G — константы обменного взаимодействия, D — константа взаимодействия Дзялошинского, A_1 — константа одноосной анизотропии, $\mathbf{H}$ — внешнее магнитное поле.

Согласно выбранной форме записи, все константы являются эффективными полями и измеряются в эрстедах. В выражении (1) учтены только главные члены, влияющие на состояние магнитной подсистемы в окрестности H_c. На векторы $\mathbf{m}$ и $\mathbf{l}$ наложено условие связи

$$\mathbf{m}^2 + \mathbf{l}^2 = 1, \quad (2)$$

а условие связи $\mathbf{m}\cdot\mathbf{l} = 0$ невыполнимо из-за зависимости намагниченности подрешеток $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ от магнитного поля.

Ограничимся полями, при которых возможно выполнение условия $m^2 \ll 1$. На основе уравнения

$$\partial\mathscr{H}/\partial\mathbf{m} = 0 \quad (3)$$

в работе [8] определено выражение для намагниченности $\mathbf{m}$. В этой же работе [8] из плотности энергии (1) исключено $\mathbf{m}$ и получено выражение для плотности энергии в плоскости ZX. Для нашего случая указанная формула в переменных θ и φ (θ и φ — полярный и азимутальный углы вектора $\mathbf{l}$) имеет вид

$$\mathscr{H} = 2M_0\Big\{-\frac{1}{2E}\big[H_x^2 + H_z^2 - 2H_xD\sin\theta\sin\varphi + D^2\sin^2\theta\big] + \frac{G}{2E(E+G)}\big[H_x^2\sin^2\theta\cos^2\varphi + H_xH_z\sin 2\theta\cos\varphi + H_z^2\cos^2\theta - 2H_xD \times \sin^3\theta\sin 2\varphi\cos\varphi - 2H_zD\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\varphi + D^2\sin^4\theta\sin^2 2\varphi\big] + \frac{1}{2}A_1\sin^2\theta\Big\}. \quad (4)$$

Используя (4), получаем уравнения относительно θ и φ

$$\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\varphi} = \frac{1}{E}H_xD\sin\theta\cos\varphi + \frac{G}{2E(E+G)} \times \big[-H_x^2\sin^2\theta\sin 2\varphi - H_xH_z\sin 2\theta\sin\varphi - 4H_xD\sin^3\theta\cos 2\varphi\cos\varphi + 4H_xD \times \sin^3\theta\sin^2\varphi\cos\varphi - 4H_zD\sin^2\theta\cos\theta \times \cos 2\varphi + 4D^2\sin^4\theta\sin 2\varphi\cos 2\varphi\big], \quad (5)$$

$$\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\theta} = \frac{1}{E}H_xD\cos\theta\sin\varphi - \frac{1}{2E}D^2\sin 2\theta + \frac{G}{2E(E+G)}\big[H_x^2\sin 2\theta\cos^2\varphi + 2H_xH_z\cos 2\theta\cos\varphi - H_z^2\sin 2\theta - 3H_xD\sin 2\theta\sin\theta\sin 2\varphi\cos\varphi - 2H_zD\sin 2\theta\cos\theta\sin 2\varphi + 2H_zD\sin^3\theta\cos\theta\sin 2\varphi + 2D^2\sin 2\theta\sin^2\theta\sin^2 2\varphi\big] + \frac{1}{2}A_1\sin 2\theta. \quad (6)$$

3. Решение уравнений

В случае $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_4$ уравнения относительно углов θ и φ для любых легкоосных тетрагональных антиферромагнетиков в угловой фазе имеют решение $\varphi = \pi/4$, которое соответствует минимуму энергии [12,13]. Если составляющая $H_x \neq 0$, то можно положить

$$\varphi = \pi/4 + \varphi_0 \quad (7)$$

и при $H_x \ll H_z$ считать $\varphi_0 \ll 1$.

В этом случае, производя разложения тригонометрических функций в ряд и удерживая необходимые слагаемые, для угла θ получаем уравнение

$$\frac{1}{\sqrt{2}}H_x\left[\left(1 + \frac{E}{G}\right)D\cos\theta + H_z\cos 2\theta\right] + \sin\theta\Big\{\cos\theta\Big[-H_z^2 - 2H_zD\cos\theta + 2D^2\sin^2\theta + \left(1 + \frac{E}{G}\right)(A_1E - D^2)\Big] + H_zD\sin^2\theta\Big\} = 0. \quad (8)$$

Если $H_x = 0$ (продольное магнитное поле), то из (8) следует

$$\cos\theta\Big[-H^2 - 2HD\cos\theta + 2D^2\sin^2\theta + \left(1+\frac{E}{G}\right)(A_1E - D^2)\Big] + HD\sin^2\theta = 0. \quad (9)$$

Уравнение (9) совпадает с уравнением (10) из работы [8]. Но это уравнение содержит четыре константы $(E, G, A_1$ и $D)$, и их значения, определенные в различных экспериментах, оказались разбросанными. Согласно [7,8], наибольшее значение $D = 350$ kOe, а наименьшее $D = 54$ kOe. Наибольшее значение $A_1 = 300$ kOe, наименьшее значение $A_1 = 50$ kOe. Наибольшее значение $E = 1500$ kOe, а наименьшее значение $E = 480$ kOe.

Это обстоятельство затрудняет численное решение уравнения (9). Поэтому, используя формулу [8] для критического поля

$$H_c = \sqrt{\frac{E}{G}(A_1E - D^2) + A_1E} - D \quad (10)$$

и определяя из этой формулы A_1E, а затем подставляя это значение в (9), получаем [22]

$$\cos\theta\Big[-\frac{H^2}{H_c^2} - 2\frac{HD}{H_c^2}\cos\theta + 2\frac{D^2}{H_c^2}\sin^2\theta + 1 + 2\frac{D}{H_c}\Big] + \frac{HD}{H_c^2}\sin^2\theta = 0. \quad (11)$$

Поскольку значение H_c определяется в эксперименте без проблем, задавая наименьшее $D = 50$ kOe и наибольшее значение $D = 350$ kOe, мы нашли численные решения уравнения (11) [22]. С использованием этих решений в окрестности поля H_c определены зависимости намагниченности от поля в угловой фазе [22]. Оказалось, что найденные зависимости намагниченности лучше соответствуют экспериментальным данным при $D = 50$ kOe. Поэтому, подставляя определенное значение для A_1E в уравнение (8), получаем

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{H_x}{H_c}\Big[\left(1+\frac{E}{G}\right)\frac{D}{H_c}\cos\theta + \frac{H_z}{H_c}\cos 2\theta\Big] + \sin\theta\Big\{\cos\theta\Big[-\frac{H_z^2}{H_c^2} - 2\frac{H_zD}{H_c}\cos\theta + 2\frac{D^2}{H_c^2}\sin^2\theta + 1 + 2\frac{D}{H_c}\Big] + \frac{H_zD}{H_c^2}\sin^2\theta\Big\} = 0. \quad (12)$$

Поскольку обменные константы E и G различаются незначительно, можно положить $E = G$ и решать уравнение (12) при $D = 50$ kOe и $H_c = 210$ kOe. Численные решения уравнения (4) выполнены при различных значениях магнитного поля в интервале от $H/H_c = 0.99$ до 1.01 и значениях угла ψ между осью C_4 и вектором **H**

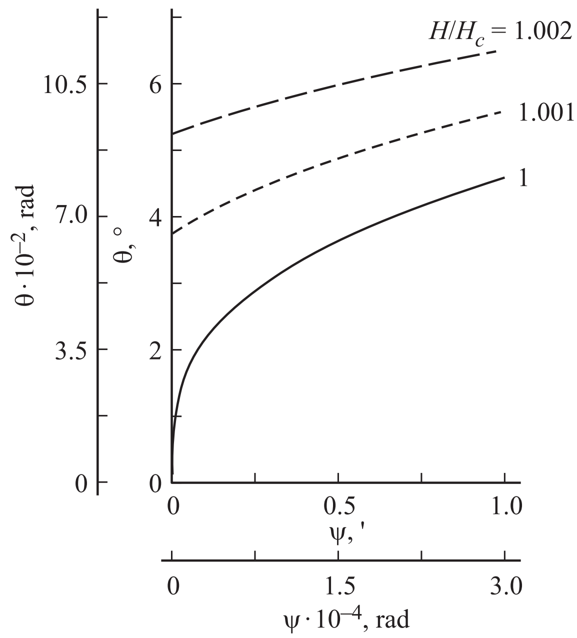

Рис. 1. Зависимость ориентации магнитной подсистемы кристалла CoF_2 от ориентации магнитного поля **H** в полях $H/H_c \geq 1$: ψ — угол между осью C_4 и направлением поля **H**, θ — угол между осью C_4 и ориентацией вектора антиферромагнетизма **l**.

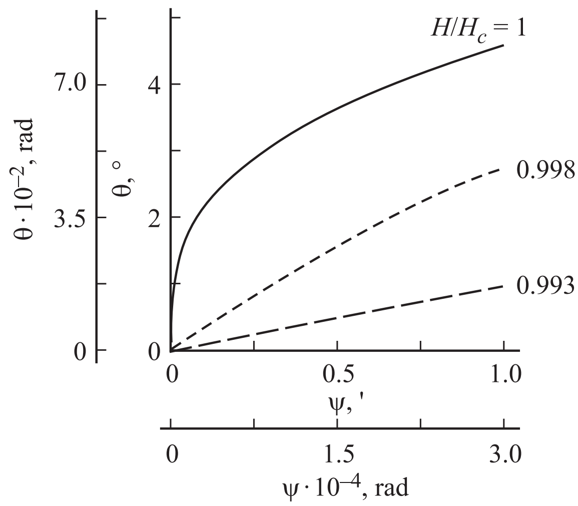

Рис. 2. Зависимость ориентации магнитной подсистемы кристалла CoF_2 от ориентации магнитного поля **H** в полях $H/H_c \leq 1$. Обозначения те же, что на рис. 1.

в интервале от $\psi = 0$ до 1°. Поскольку использовалось условие $\varphi_0 \ll 1$, в уравнении (12) было положено $H_x = H\sin\psi = H\psi$ и $H_z = H\cos\psi = H$. Наиболее важные результаты приведены на рис. 1 и 2.

Из приведенных данных следует, что наибольшее и значительное изменение ориентации магнитной подсистемы фторида кобальта с изменением ориентации поля **H** происходит при $H = H_c$. В этом случае при отклонении поля от оси C_4 всего на $1'$ угол θ изменяется на 4.58°. При дальнейшем увеличении угла ψ или увеличении или уменьшении величины поля всего на тысячные доли H_c высокая чувствительность исчезает. Отметим, что обнаруженная ранее в работах [23,24] аномалия в уменьшении эффективной магнитной анизотропии была связана с фазовым переходом первого рода, причем аномалия была тем сильнее, чем меньше отношение поля анизотропии к обменному полю. В данном же случае аномалия в уменьшении эффективной магнитной анизотропии связана с фазовым переходом второго рода и проявляется при необычайно большой магнитной анизотропии. Это обстоятельство представляет интерес в связи с многочисленными исследованиями соединений, обладающих гигантской магнитострикцией и огромной магнитной анизотропией.

В следующем разделе приведем несколько замечаний по использованию теории фазовых переходов Ландау в продольном магнитном поле.

4. Теория Ландау в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_4$

Используя плотность энергии в формуле (4) при $\varphi = \pi/4$ и производя разложение термодинамических функций в ряд при $\theta \ll 1$, получаем

$$\mathscr{H} = 2M_0\left(-\frac{H^2}{2E} + A\theta^2 + B\theta^4\right), \tag{13}$$

где

$$A = \frac{G}{2E(E+G)}\left[-H^2 - 2HD + \frac{E+G}{G}\left(A_1E - D^2\right)\right], \tag{14}$$

$$B = \frac{G}{6E(E+G)}\left[H^2 + 5HD + 3D^2 - \frac{E+G}{G}\left(A_1E - D^2\right)\right], \tag{15}$$

а угол θ играет роль параметра порядка.

Исключая A_1E из формул (14), (15) путем использования выражения для критического поля H_c, для коэффициентов A и B находим соотношения

$$A = \frac{G}{2E(E+G)}\left[-(H^2 - H_c^2) - 2D(H - H_c)\right], \tag{14a}$$

$$B = \frac{G}{6E(E+G)}\left[H^2 - H_c^2 + D(5H + 2H_c) + 3D^2\right]. \tag{15a}$$

Поскольку $E,\ G,\ D > 0$, имеем $B > 0$, а коэффициент $A < 0$ в несимметричной фазе ($\theta \neq 0$, $H > H_c$) и $A > 0$ в симметричной фазе ($\theta = 0$, $H < H_c$). В точке перехода $A = 0$ ($H = H_c$). Отметим, что формула (14a) отличается от обычно более простого выражения $A \sim (T - T_c)$ (или $A \sim (H - H_c)$).

5. Заключение

Экспериментальную проверку вывода о существовании аномалии в уменьшении эффективной магнитной анизотропии можно осуществить, используя диэлектрический резонанс [25].

При изучении поглощения внешнего экспериментального поля на низких частотах можно также обнаружить максимум поглощения в окрестности поля H_c. По-видимому, представляет интерес экспериментальное изучение особенностей поглощения звука в кристалле CoF_2 в окрестности H_c. Еще в работах [26–28] в кристаллах MnF_2, CrO_3, α-Fe_2O_3 были обнаружены аномалии поглощения (и изменения скорости) поперечного и продольного звука. Для согласования различных механизмов поглощения звука, а также понимания причин теоретически предсказанных особенностей взаимодействия спиновых и звуковых волн в области ориентационных фазовых переходов [29–32] целесообразно изучить в эксперименте возможные поглощения звука в CoF_2 при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{A}$. Дело в том, что в работах [26–28] обнаруженные скачки поглощения звука зависели от направления волнового вектора $\mathbf{k}$. Для поперечного звука они зависели еще и от направления вектора поляризации $\mathbf{l}_t$, тогда как пики поглощения в случае $\mathbf{H} \parallel \mathbf{A}$ были обнаружены только для продольного звука и не зависели от направления волнового вектора $\mathbf{k}$.

Список литературы

[1] T.R. Dugan, J.M. Goldberg, W.W. Brennessel, P.L. Holland. Organometallics **31**, *4*, 1349 (2012).
[2] Y.T. Teng, S.S. Pramana, J. Ding, T. Wu, R. Yazami. Electrochim. Acta **107**, 301 (2013).
[3] M.J. Armstrong, A. Panneerselvam, C. O'Regan, M.A. Morrisab, J.D. Holmes. J. Mater. Chem. A **1**, 10667 (2013).
[4] C.Y. Lee, Z. Su, K. Lee, H. Tsuchiya, P. Schmuki. Chem. Commun. **50**, 7067 (2014).
[5] M.C. Leclerc, J.M. Bayne, G.M. Lee, S.I. Gorelsky, M. Vasiliu, I. Korobkov, D.J. Harrison, D.A. Dixon, R.T. Baker. J. Am. Chem. Soc. **137**, 16064 (2015).
[6] J. Tan, L. Liu, S. Guo, H. Hu, Z. Yan, Q. Zhou, Z. Huang, H. Shu, X. Yang, X. Wang. Electrochim. Acta **168**, 225 (2015).
[7] Н.Ф. Харченко, В.В. Еременко, Л.И. Белый. ЖЭТФ **82**, 827 (1982).
[8] К.Г. Гуртовой, А.С. Лагутин, В.И. Ожогин. ЖЭТФ **83**, 1941 (1982).
[9] Q. Chu, Z. Xing, J. Tian, X. Ren, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, K.A. Alamry, X. Sun. J. Power Sources **236**, 188 (2013).
[10] J.H. Yang, Z.L. Li, X.Z. Lu, M.H. Whangbo, S.H. Wei, X.G. Gong, H.J. Xiang. Phys. Rev. Lett. **109**, 107203 (2012).
[11] А.С. Прохоров, Е.Г. Рудашевский. Письма в ЖЭТФ **10**, 175 (1969).
[12] Г.К. Чепурных, О.Г. Медведовская, О.А. Никитина. ФТТ **41**, 2044 (1999).
[13] Г.К. Чепурных, О.Г. Медведовская, О.А. Никитина. ФНТ **26**, 108 (2000).
[14] Z.Y. Jia, H.F. Liu, F.J. Wang, W. Liu, C.Y. Ge. Measurement **44**, 88 (2011).
[15] J. Tamura, Y. Kawamura, H. Mochiji, N. Sasaki, K. Mizutani, H. Okawa. Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 07HC04 (2011).
[16] H. Liu, Z. Jia, F. Wang, F. Zong. Mechatronics **22**, 911 (2012).
[17] К.П. Белов, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. ФММ **11**, 948 (1961).

[18] S. Legvold, J. Alstad, J. Rhyne. Phys. Rev. Lett. **10**, 509 (1963).
[19] К.П. Белов. Сорос. образоват. журн. *3*, 15 (1998).
[20] N. Koon, A. Schinder, F. Carter. Phys. Lett. A **37**, 413 (1971).
[21] J. Liu, T. Zhang, J. Wang, C. Jiang. Mater. China **4**, 002 (2012).
[22] O.G. Medvedovs'ka, T.O. Fedorenko, G.K. Chepurnykh. Proc. of the XI Int. Conf. „Electronics and applied physics". Kyiv, Ukraine (2015). P. 31.
[23] Г.К. Чепурных. ФТТ **10**, 1917 (1968).
[24] М.И. Каганов, Г.К. Чепурных. ФТТ **11**, 911 (1969).
[25] Н.К. Даньшин, Н.М. Ковтун, М.А. Сдвижков. ФТТ **26**, 3635 (1984).
[26] Y. Shapira, J. Zak. Phys. Rev. **170**, 503 (1968).
[27] Y. Shapira. Phys. Rev. **187**, 734 (1969).
[28] Y. Shapira. Phys. Rev. **184**, 589 (1969).
[29] С.В. Пелетминский. ЖЭТФ **37**, 452 (1959).
[30] И.Е. Дикштейн, В.В. Тарасенко, В.Г. Шавров. ЖЭТФ **67**, 816 (1974).
[31] Г.К. Чепурных. ФТТ **17**, 430 (1975).
[32] Г.К. Чепурных. ФТТ **17**, 2712 (1975).