

# Магнитные свойства квазидвумерного кристалла $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$

© Н.В. Федосеева, Н.В. Волков, Г.С. Патрин\*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* Красноярский государственный университет,  
660041 Красноярск, Россия

E-mail: pat@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 29 мая 2002 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований магнитных свойств квазидвумерных кристаллов  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ . Изучены магнитопольевые и температурные зависимости намагниченности при разных ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических направлений. Обсуждаются возможные причины особенностей в поведении намагниченности.

Настоящие исследования ведутся при поддержке Федеральной программы „Университеты России — фундаментальные исследования“.

Кристаллы семейства  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{BX}_4$ , где  $n = 1, 2, \dots$ ,  $B$  — ион переходного металла, а  $X$  — галоген, обладают богатым набором физических свойств [1]. Кристаллическая структура их такова, что ионы переходного металла  $B$  находятся в октаэдрах, образованных ионами галогена  $X$ , и расположены в плоскостях, „соединительными мостиками“ между которыми служат группы  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$ . В структурном отношении эти кристаллы являются слоистыми, а в магнитном — проявляют квазидвумерные свойства. Изменение сорта иона  $B$ , галогена  $X$  либо длины соединительного мостика между плоскостями (варьируя  $n$ ) позволяет целенаправленно управлять типом магнитного порядка, анизотропными свойствами, температурой магнитного упорядочения. Ограничимся рассмотрением случая  $n = 1$  (в дальнейшем группа метил-аммония  $(\text{CH}_3\text{NH}_3) \equiv \text{MA}$ ). Здесь наиболее изучены магнитные свойства кристаллов  $\text{MA}_2\text{BCl}_4$ , где  $B$  — либо Mn, либо Cu. Кристаллы  $\text{MA}_2\text{MnCl}_4$  являются антиферромагнетиками типа „легкая ось“ с  $T_N = 45$  К. Их магнитные свойства удовлетворительно описываются изотропным гейзенберговским взаимодействием с учетом квазидвумерности [2]. Замена катиона Mn на Cu приводит к тому, что кристаллы  $\text{MA}_2\text{CuCl}_4$  становятся ферромагнетиками типа „легкая плоскость“ с  $T_c = 9$  К.

Замена хлора на бром приводит к существенному изменению обменного взаимодействия в кристаллах данного семейства, при этом меняются тип магнитного порядка и температура упорядочения. Изучению магнитных свойств и установлению взаимодействий, ответственных за экспериментально наблюдаемые особенности в кристаллах  $\text{MA}_2\text{CuBr}_4$ , и посвящена настоящая работа.

## 1. Техника и методика эксперимента

Кристаллы  $\text{MA}_2\text{CuBr}_4$  выращены раствором методом. Идентичность состава была подтверждена рентгеновскими методами. Кристалл имеет орторомбиче-

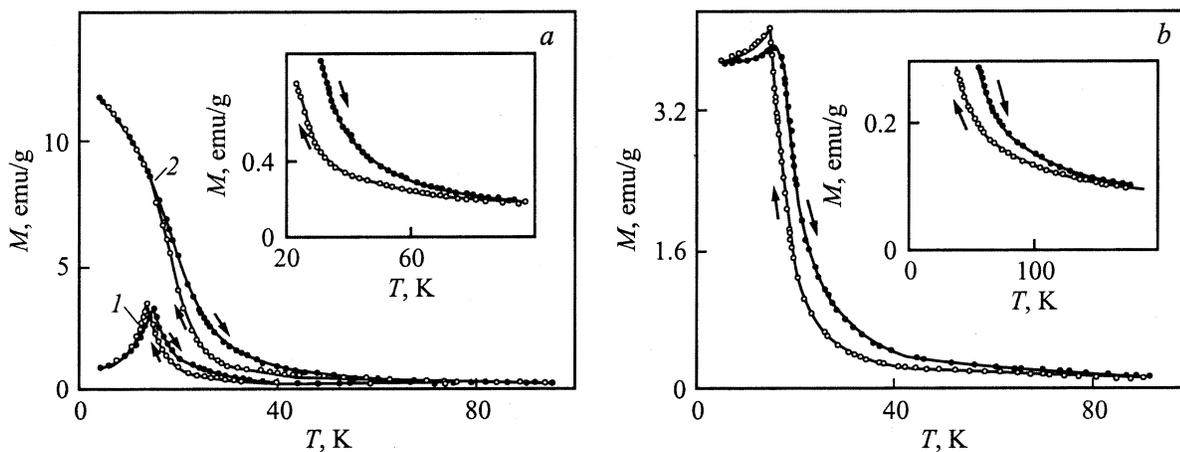
скую симметрию и пространственную группу  $Pabc$ . При комнатной температуре параметры ячейки:  $a = 7.814$ ,  $b = 7.639$  и  $c = 19.167$  Å. В элементарной ячейке содержатся четыре формульные единицы и, следовательно, четыре магнитных иона. Квазистатические магнитные измерения выполнены на автокомпенсационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом [3]. Температурный диапазон измерения составил 4.2–300 К, точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.1$  К.

## 2. Экспериментальные результаты

Следует заметить, что в системе  $\text{MA}_2\text{Cu}(\text{ClBr})_4$  кристаллы  $\text{MA}_2\text{CuBr}_4$  изучены относительно слабо и в литературе почти не представлены. Известная работа [4], в которой впервые были изложены результаты экспериментальных исследований магнитной восприимчивости  $\chi(H)$  в полях  $H \leq 8$  кОе и теплоемкости  $C_v$  в температурном диапазоне  $T = 4$ –20 К. Установлено, что этот кристалл проявляет антиферромагнитные свойства и имеет  $T_N \approx 15.8$  К, вектор антиферромагнетизма направлен вдоль оси  $c$ . В геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  в зависимости  $\chi(H)$  при  $H = 5.2$  кОе наблюдается аномалия, которая связывается со спин-флоп-переходом.

В работе [5] сообщается о результатах исследования ЯМР на ядрах брома. Главный вывод работы состоит в уточнении магнитной структуры ниже  $T_N$ . Данные ЯМР эксперимента объясняются и удовлетворительно согласуются с квазистатическими данными [4] в рамках четырехподрешеточной модели антиферромагнетика, если считать, что магнитные моменты подрешеток лежат в плоскости  $(\mathbf{c} - \mathbf{b})$  и отклонены от оси  $c$  на угол  $\beta = \pi m \pm 27^\circ$  ( $m = 0, 1$ ).

Мы провели детальное исследование намагниченности кристаллов  $\text{MA}_2\text{CuBr}_4$  в магнитных полях  $H \leq 60$  кОе. Основные экспериментальные результаты, полученные нами, состоят в следующем.



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности кристалла  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ . *a* —  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ; поле измерения: 1 —  $H_1 = 2.16$  кОе, 2 —  $H_2 = 11$  кОе, *b* —  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ ; поле измерения  $H_1 = 3.76$  кОе. На вставках выделены участки соответствующих зависимостей при высоких температурах в поле  $H_1$ . Стрелками указано направление изменения температуры.

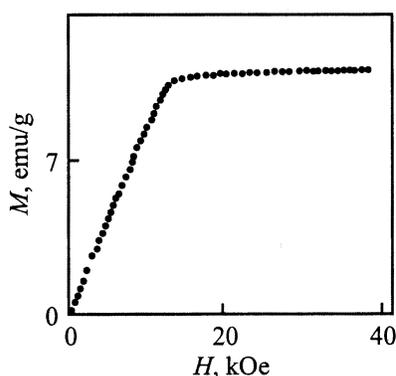
## 2.1. Магнитоупорядоченное состояние.

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности  $M(T, H)$ , снятые в разных геометриях эксперимента  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (часть *a*) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (часть *b*). В первом случае зависимости снимались как в поле, меньшем, так и большем, чем поле насыщения; во втором случае поле измерения было меньше поля насыщения. Видно, что при низких температурах в поле, значительно меньшем поля спин-флопа, существует отличный от нуля магнитный момент. Кривые, снятые в поле  $H \cong 11$  кОе, имеют вид, типичный для ферромагнетика (кривая 2 на рис. 1, *a*). Для обоих направлений магнитного поля в температурном ходе  $M(T)$  имеет место гистерезис. Причем для случая  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  он начинается в районе  $T \cong 100$  К (вставка на рис. 1, *a*), а для случая  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  — в районе  $T \cong 150$  К (вставка на рис. 1, *b*). Температуры максимумов намагниченности, которые идентифицируются как температуры переходов в антиферромагнитное состояние  $T_N$ , также различны при развертке по температуре „туда“ и „обратно“. Например, для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  и  $H = 3.76$  кОе в режиме по-

нижения температуры максимум в зависимости  $M(T)$  примерно на 1.8 К ниже, чем при повышении температуры. С увеличением поля измерения  $H$  происходит уменьшение температуры, соответствующей максимуму величины  $M(T)$ , для обоих направлений магнитного поля независимо от направления изменения температуры. Обращает на себя внимание также сильная зависимость от магнитного поля „хвостов“ намагниченности.

На рис. 2 приведена полевая зависимость намагниченности в геометрии  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ , снятая при  $T = 4.2$  К. Ее вид соответствует виду традиционной кривой для гейзенберговского одноосного антиферромагнетика в магнитном поле, перпендикулярном главной оси, и не меняется от температуры при  $T < T_N$  [6]. От температуры зависит лишь значение намагниченности насыщения. Полевая зависимость намагниченности в геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  имеет более сложный вид (рис. 3). На примере кривой 1 ( $T = 4.2$  К) можно отметить основные особенности. Так, в поле  $H_{c1} \cong 5$  кОе имеет место перегиб, связанный со спин-флоп-переходом, затем в поле  $H_c$  происходит изменение наклона кривой намагниченности, в поле  $H_{c2}$  подрешетки схлопываются, и далее идет процесс насыщения. В отличие от одноосного двухподрешеточного антиферромагнетика здесь явно выделяется участок между полями  $H_{c1}$  и  $H_c$ . Видно также, что излом, характеризующийся полем  $H_c$ , практически не проявляется при  $T \geq 10$  К. Как видно из рис. 3, величины всех критических полей как функции температуры в пределах ошибки эксперимента ложатся на прямые линии.

2.2. Парамагнитная область. Рис. 4 дает представление о поведении намагниченности в парамагнитной области. Здесь необычным является то, что в столь малых полях кривая  $M(H)$  сильно отклоняется от линейной зависимости и это отклонение прослеживается до высоких температур, хотя  $T_N \approx 15$  К. Наряду с температурным гистерезисом обращает на себя внимание и наличие полевого гистерезиса вплоть до



**Рис. 2.** Полевая зависимость намагниченности в геометрии  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ .  $T = 4.2$  К.

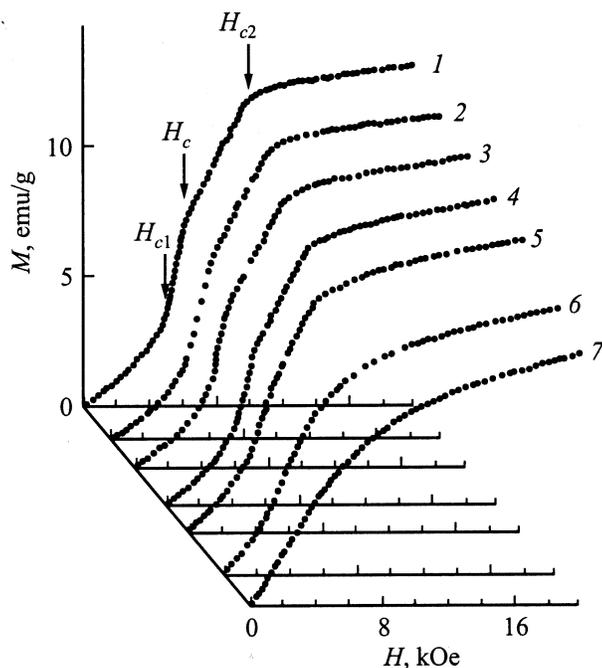


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности в геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Т, К: 1 — 4,2, 2 — 6, 3 — 8, 4 — 10,5, 5 — 12,5, 6 — 15, 7 — 17.

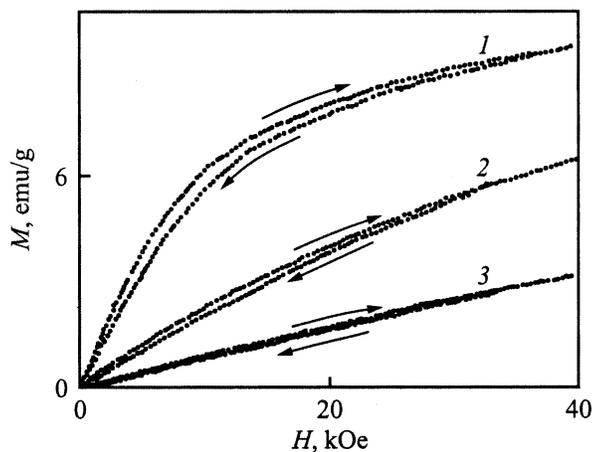


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности в парамагнитной области в геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Т, К: 1 — 18, 2 — 25, 3 — 39.

$T \cong 30$  К. При обработке экспериментальных результатов в рамках стандартной теории молекулярного поля в предположении о гейзенберговском взаимодействии из высокотемпературных асимптотик следует, что поведение намагниченности подчиняется закону Кюри–Вейса при температурах  $T \geq 200$  К, при этом оказывается  $\Theta_c^{\parallel} = -80$  и  $\Theta_c^{\perp} = -190$  К. Поскольку при таком подходе связь между  $\Theta_c$  и обменными параметрами дается выражением  $\Theta_c^{\alpha} = 2 \cdot \mu^{\alpha} \sum_m Z_m \cdot J_m / [3k_B (g^{\alpha} \cdot \mu_B)^2]$  [7], где  $\alpha$  — „||“ или „⊥“ (все остальные обозначения — традиционные), напрашивается вывод об анизотропии

величины магнитного момента, приходящегося на один ион меди, и (или) обменных констант, что не согласуется с гейзенберговским характером взаимодействия между ионами меди (электронная конфигурация  $d^9$ ,  $S = 1/2$ ).

### 3. Обсуждение

Основные результаты эксперимента, которые, по нашему мнению, являются определяющими и требуют своего объяснения, — это столь высокие значения парамагнитных температур  $|\Theta_c|$  при низкой температуре перехода в состояние с дальним порядком и причины, приводящие к образованию магнитной структуры типа „крест“ в магнитоупорядоченной области. Ясно, что эти моменты должны находить объяснение в рамках единого подхода. В качестве рабочей гипотезы будем считать, что основную роль играет ян-теллеровский характер поведения ионов меди и квазидвумерность структуры кристалла.

При низких температурах кристалл  $\text{MA}_2\text{CuBr}_4$  находится в моноклинной фазе с очень малым углом искажения, так что в нулевом приближении можно считать, что он имеет орторомбическую симметрию. В этих кристаллах слои, содержащие магнитные ионы меди в октаэдрическом окружении галогенов, имеют перовскитоподобную структуру, а между слоями осуществляется слабая связь за счет сил Ван-дер-Ваальса [8]. В такой ситуации между ионами меди, находящимися в одном слое, осуществляется косвенное обменное взаимодействие, причем необходимо учитывать их ян-теллеровский характер [9]. В каждом слое происходят „ферромагнитное“ орбитальное упорядочение, при этом локальная ось квантования отклонена от главной оси на угол  $\beta$ , и антиферромагнитное спиновое упорядочение. Именно величина спинового обменного взаимодействия и определяет значение  $T_N$ . И хотя в двумерном случае невозможно образование дальнего порядка [10], тем не менее наличие любого далекодействующего взаимодействия исправляет ситуацию. Так, возможно, между ионами, находящимися в разных слоях, происходит взаимодействие, приводящее к „антиферромагнитному“ орбитальному упорядочению через поле фононов, так что в соседних плоскостях оси квантования имеют углы  $\pm\beta$ . Как известно [9], это взаимодействие может иметь сильно анизотропный характер и как следствие привести к зависимости эффективного обменного параметра и от температуры, и от магнитного поля. Таким образом, может быть реализована ситуация, когда образуется антиферромагнитная спиновая конфигурация типа „крест“.

Более подробное теоретическое описание магнитного упорядочения в кристаллах  $\text{MA}_2\text{CuX}_4$  будет дано в другой работе.

Авторы выражают благодарность А.П. Перепелице за выращенные монокристаллы и А.Д. Балаеву за проведение высокотемпературных измерений магнитной восприимчивости.

## Список литературы

- [1] К.С. Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Спевакова. Магнитные фазовые переходы в галоидных кристаллах. Наука, Новосибирск (1983).
- [2] Н.В. Федосеева, В.К. Королев, А.Ф. Бовина, А.П. Перепелица. В сб.: Физические свойства магнетиков. ИФ СО АН СССР, Красноярск (1990). С. 61.
- [3] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ 3, 167 (1985).
- [4] Y. Kimishima. J. Phys. Soc. Jap. **49**, 62 (1980).
- [5] Y. Suzuki, K. Tsuru, Y. Kimishima, H. Kubo. J. Phys. Soc. Jap. **50**, 1479 (1981).
- [6] Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшинин, И.Ф. Мирзоев, В.В. Николаев. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. Физматлит, М. (2001).
- [7] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968).
- [8] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997).
- [9] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 621 (1982).
- [10] M.E. Lines. J. Phys. Chem. Sol. **31**, 101 (1970).