

ОБ АНОМАЛЬНОМ ОПРОКИДЫВАНИИ ПОДРЕШЕТОК В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$

В. И. Марченко*

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 2020 г.,
после переработки 8 декабря 2020 г.
Принята к публикации 10 декабря 2020 г.

Предложено объяснение аномального опрокидывания подрешеток в антиферромагнитном $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$. Здесь, благодаря близости моноклинной решетки к тетраэдрической, в небольшом магнитном поле опрокидывание подрешеток может сопровождаться переходом от одного к другому антиферромагнитному вектору. Эти два вектора превращаются друг в друга под действием элементов симметрии, утерянных при моноклинных искажениях решетки.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 90-летию И. Е. Дзялошинского

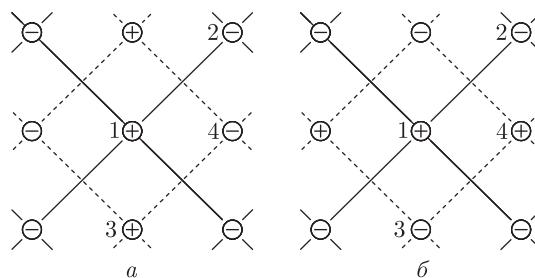
DOI: 10.31857/S004445102104009X

Поваров, Смирнов и Лэнди [1] обнаружили необычное явление в антиферромагнитном $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ (пиразин $\text{pz} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$). Переход, который по поведению намагниченности выглядит как опрокидывание подрешеток в магнитном поле, согласно измерениям спектра антиферромагнитного резонанса сопровождается неожиданным изменением знака одной из констант анизотропии.

Атомы меди находятся в узлах почти квадратной ромбической решетки (рисунок *a*). Параметры кристалла, исследованного в работе [1], равны

$$a = 14.072 \text{ \AA}, \quad b = 9.786 \text{ \AA}, \\ c = 9.7810 \text{ \AA}, \quad \beta = 96.458^\circ.$$

Антиферромагнитный обмен внутри атомных плоскостей (*b*, *c*) сильно превосходит обмен между плоскостями [2]. В результате в каждой плоскости устанавливается естественное двумерное упорядочение с противоположными направлениями средних значений спинов ближайших соседей. Согласно нейтроннографическим данным [2], наблюдаемая трехмерная обменная магнитная структура $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ задается одним антиферромагнитным вектором ℓ , составленным из четырех подрешеток с сигнатурой указанной на рисунке *a*:



Стопка чередующихся плоскостей атомов меди в почти тетраэдрическом кристалле $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$. Трансляция **b** — горизонтальная диагональ ромба, **c** — вертикальная

$$\ell = s_1 - s_2 + s_3 - s_4. \quad (1)$$

Если $b = c$ и $\beta = 90^\circ$, то решетка становится тетраэдрической. При этом, независимо от того, как устроен микроскопический обменный гамильтониан, если имеется описанное выше антиферромагнитное состояние ℓ , то обязательно, в силу симметрии, возможно и альтернативное магнитное состояние с сигнатурой, представленной на рисунке *b*:

$$\tilde{\ell} = s_1 - s_2 - s_3 + s_4. \quad (2)$$

Энергии и вообще все характеристики состояний (1), (2) будут одинаковыми¹⁾. Макроскопически эти состояния различаются лишь поворотом легкой оси в базисной плоскости на 90° .

* E-mail: mar@kapitza.ras.ru

¹⁾ Сравни со случаем III §3 в работе Дзялошинского [3].

Во внешнем магнитном поле при низких температурах энергии обсуждаемых состояний равны

$$E_\ell = E_0 + \frac{\beta_1}{2} \ell_z^2 + \frac{\beta_2}{2} \ell_y^2 - \frac{\chi_\perp}{2} [\ell \times \mathbf{B}]^2, \quad (3)$$

$$E_{\tilde{\ell}} = E_0 + \frac{\beta_1}{2} \tilde{\ell}_z^2 + \frac{\beta_2}{2} \tilde{\ell}_x^2 - \frac{\chi_\perp}{2} [\tilde{\ell} \times \mathbf{B}]^2,$$

где E_0 — энергия основного состояния, $\beta_1 > \beta_2 > 0$ — константы анизотропии, χ_\perp — магнитная восприимчивость, перпендикулярная векторам ℓ и $\tilde{\ell}$, $|\ell| = |\tilde{\ell}| = 1$.

В параллельном базисной плоскости магнитном поле $\ell_z = \tilde{\ell}_z = 0$. При этом, если поле ориентировано под углом 45° к легким осям ($B_x = \pm B_y$), энергии двух альтернативных состояний остаются совпадающими. В общем же случае вырождение снимается, и уже в малом поле минимальной энергией будет обладать то состояние, в котором легкая ось ориентирована под углом ближе к оптимальному (90°) по отношению к полю.

При учете имеющихся малых отличий кристаллической решетки от тетраэдрической обменные энергии состояний ℓ , $\tilde{\ell}$ становятся разными. Как правило, в кристалле в парамагнитной фазе имеются кристаллиты, повернутые относительно друг друга на 90° в базисной плоскости. Согласно нейтронографическим данным в кристаллитах, где трансляция \mathbf{b} горизонтальна, реализуется состояние ℓ (см. рисунок). Отсчитывая энергию от средней между двумя обсуждаемыми состояниями в данном кристаллите, припишем состоянию ℓ малый отрицательный обменный вклад $-\alpha/2$, а состоянию $\tilde{\ell}$ — положительную добавку $+\alpha/2$. Поскольку состояние $\tilde{\ell}$ было устойчивым в тетраэдрической решетке, оно и при слабой моноклинности должно остаться устойчивым в малом.

Вообще говоря, при понижении симметрии остальные магнитные характеристики, такие как восприимчивость и величины констант анизотропии, также должны стать слегка разными у состояний $\tilde{\ell}$ и ℓ . Кроме того, из-за потери ортогональности ($\beta = 96.458^\circ$) появится дополнительный вклад в анизотропию вида $\beta_3 \ell_y \ell_z$, приводящий к слабому выходу антиферромагнитных векторов из базисной плоскости. При этом должно возникать разбиение на домены с противоположными знаками сдвиговой деформации, которая и нарушает ортогональность. Такие домены характеризуются разными знаками константы β_3 . Эти эффекты, однако, должны быть малыми по сравнению с основным — расщеплением α энергии основного состояния.

Формулы (3) в случае, когда магнитное поле параллельно базисной плоскости, можно представить в виде

$$E_\ell = E_0 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta_2 - \chi_\perp B^2}{4} + \frac{A^-}{4} \cos 2(\theta - \psi^-), \quad (4)$$

$$E_{\tilde{\ell}} = E_0 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta_2 - \chi_\perp B^2}{4} + \frac{A^+}{4} \cos 2(\tilde{\theta} - \psi^+),$$

где

$$\text{tg } \theta = \frac{\ell_y}{\ell_x}, \quad \text{tg } \tilde{\theta} = \frac{\tilde{\ell}_y}{\tilde{\ell}_x}, \quad \text{tg } \varphi = \frac{B_y}{B_x},$$

$$A^\pm = \sqrt{(\chi_\perp B^2 \cos 2\varphi \pm \beta_2)^2 + (\chi_\perp B^2 \sin 2\varphi)^2},$$

$$\text{tg } \psi^\pm = \frac{\chi_\perp B^2 \sin 2\varphi}{\chi_\perp B^2 \cos 2\varphi \pm \beta_2}.$$

Отсюда очевидно, что равновесные ориентации антиферромагнитных векторов равны $\theta = \psi^- + \pi/2$, $\tilde{\theta} = \psi^+ + \pi/2$. Переход аномального опрокидывания происходит при условии $E_\ell = E_{\tilde{\ell}}$:

$$A^+ - A^- = 4\alpha.$$

Решение этого уравнения дает критическое поле аномального опрокидывания

$$B_c(\varphi) = B_{sf} \left(\frac{\cos^2 2\varphi_c \sin^2 2\varphi_c}{\cos^2 2\varphi - \cos^2 2\varphi_c} \right)^{1/4}, \quad (5)$$

где $B_{sf} = \sqrt{\beta_2/\chi_\perp}$ — поле обычного опрокидывания подрешеток, φ_c — критический угол, определяемый соотношением $\cos 2\varphi_c = 2\alpha/\beta_2$. Аномальное опрокидывание наблюдается в интервале углов $0 \leq \varphi < \varphi_c$ при выполнении условия $\alpha < \beta_2/2$. Минимум критического поля достигается при $\varphi = 0$ и равен $B_c(0) = B_{sf} \sqrt{\cos 2\varphi_c}$.

Согласно формуле (5), при приближении к критическому углу φ_c должен происходить резкий рост величины критического поля, что соответствует экспериментальным наблюдениям в антиферромагнитном $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ при $\varphi \rightarrow 10^\circ$ [1]. Спектр магнитного резонанса в поле $B > B_c$ при $\varphi = 0$ должен совпадать со спектром колебаний вектора ℓ в базисной плоскости при направлении поля вдоль оси c . Значение параметра $\Delta_a = 14 \pm 2$ ГГц в предложенной в работе [1] эмпирической формуле, однако, оказывается несколько больше ожидаемого значения $\Delta_x = 11 \pm 2$ ГГц [1], что, возможно, связано с упомянутыми выше различиями характеристик, возникающими из-за моноклинных деформаций.

Мне приятно, что настоящая заметка принята в номер журнала, посвященный 90-летию Игоря Иехиэлевича Дзялошинского, который своими замечательными статьями в ЖЭТФ в существенной степени определил современное состояние теории антиферромагнетизма.

Благодарности. Благодарю А. И. Смирнова и С. С. Сосина за полезные обсуждения и замечания.

Финансирование. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 19-02-00194).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, and C. P. Landee. *Phys. Rev. B* **87**, 214402 (2013).
2. N. Tsyruilin, F. Xiao, A. Schneidewind, P. Link, H. M. Rønnow, J. Gavilano, C. P. Landee, M. M. Turnbull, and M. Kenzelmann, *Phys. Rev. B* **81**, 134409 (2010).
3. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964).