ЖЭТФ, 2021, том 159, вып. 4, стр. 687–689 © 2021

ОБ АНОМАЛЬНОМ ОПРОКИДЫВАНИИ ПОДРЕШЕТОК В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ $\mathrm{Cu(pz)_2(ClO_4)_2}$

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 $\mathrm{Cu(pz)_2(ClO_4)_2}$. Здесь, благодаря близости моноклинной решетки к тетраэдической, 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

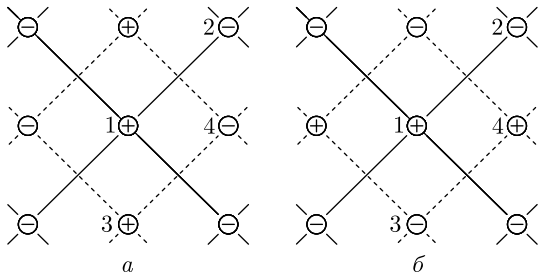
Поваров, Смирнов и Лэнди [1] обнаружили необычное явление в антиферромагнитном $\mathrm{Cu(pz)_2(ClO_4)_2}$ (пиразин pz = $\mathrm{C_4H_4N_2}$). Переход, который по поведению намагниченности выглядит как опрокидывание подрешеток в магнитном поле, согласно измерениям спектра антиферромагнитного резонанса сопровождается неожиданным изменением знака одной из констант анизотропии.

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

$$a = 14.072\,\text{Å}, \quad b = 9.786\,\text{Å},$$

$$c = 9.7810\,\text{Å}, \quad \beta = 96.458^\circ.$$

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 нейтронографическим данным [2], наблюдаемая трехмерная обменная магнитная структура $\mathrm{Cu(pz)_2(ClO_4)_2}$ задается одним антиферромагнитным вектором $\boldsymbol{\ell}$, составленным из четырех подрешеток с сигнатурой указанной на рисунке *а*:



Стопка чередующихся плоскостей атомов меди в почти тетраэдрическом кристалле $\mathrm{Cu(pz)_2(ClO_4)_2}$. Трансляция $\mathbf{b}$ — горизонтальная диагональ ромба, $\mathbf{c}$ — вертикальная

$$\boldsymbol{\ell} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4. \tag{1}$$

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 $\boldsymbol{\ell}$, то обязательно, в силу симметрии, возможно и альтернативное магнитное состояние с сигнатурой, представленной на рисунке *б*:

$$\tilde{\boldsymbol{\ell}} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_4. \tag{2}$$

Энергии и вообще все характеристики состояний (1), (2) будут одинаковыми[1)]. 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

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

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

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 $\boldsymbol{\ell}$, $\tilde{\boldsymbol{\ell}}$ 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 $\boldsymbol{\ell}$ (см. рисунок). Отсчитывая энергию от средней между двумя обсуждаемыми состояниями в данном кристаллите, припишем состоянию $\boldsymbol{\ell}$ малый отрицательный обменный вклад $-\alpha/2$, а состоянию $\tilde{\boldsymbol{\ell}}$ — положительную добавку $+\alpha/2$. Поскольку состояние $\tilde{\boldsymbol{\ell}}$ 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 $\tilde{\boldsymbol{\ell}}$ и $\boldsymbol{\ell}$. Кроме того, из-за потери ортогональности ($\beta = 96.458°$) 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

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

где

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\ell_y}{\ell_x}, \quad \operatorname{tg}\tilde\theta = \frac{\tilde\ell_y}{\tilde\ell_x}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{B_y}{B_x},$$

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

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

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 $0 \le \varphi < \varphi_c$ 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 $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$ при $\varphi \to 10°$ [1]. Спектр магнитного резонанса в поле $B > B_c$ при $\varphi = 0$ должен совпадать со спектром колебаний вектора $\boldsymbol{\ell}$ 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 Иехиэльевича 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. Tsyrulin, 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).