

МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДЕЛАФОССИТАХ

А. С. Коршунов, Ю. Б. Кудасов, Д. А. Маслов, В. Н. Павлов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Введение в модель

В структуре делафосситов ионы железа располагаются слоями, каждый слой является треугольной решеткой. Предположительно, обменное взаимодействие между ионами железа осуществляется через кислородные мостики. В зависимости от вида рассматриваемой симметрии относительное положение слоев железа различно: в структуре $P6_3/mmc$ узлы соседних слоев располагаются четко друг над другом, тогда как в структуре с симметрией $R\bar{3}m$ (именно эта симметрия соответствует экспериментальным данным по CuFeO_2 и AgFeO_2 [1–3]) относительное положение узлов в соседних слоях сдвинуто (см. рис. 1).

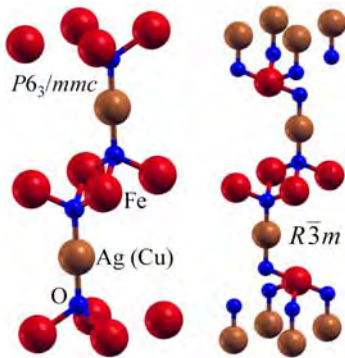


Рис. 1. Кристаллическая структура делафосситов: AgFeO_2 и CuFeO_2

Моделирование магнитной структуры делафосситов проводится в приближении классических магнитных моментов. Обоснованием применимости данного приближения является большой магнитный момент ионов железа Fe^{3+} ($5/2\mu_B$, $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-23}$ Дж/Тл). Энергия системы магнитных моментов в данном приближении имеет следующий вид:

$$E = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - D \sum_i S_{iz}^2 - \mathbf{B} \sum_i \mathbf{S}_i,$$

где первое слагаемое – энергия антиферромагнитного обменного взаимодействия ($\langle \rangle$ означает суммирование по парам состояний), второе – учет анизотропии типа «легкая ось», третье – энергия спинов в магнитном поле. Для удобства вычислений удобно положить $S_i^2 = 1$ (при $T = 0$). Тогда константы обменного взаимодействия J_{ij} , параметр анизотропии D и магнитное поле можно измерять в энергетических

единицах (К или эВ). Перевод К → Тл осуществляется по формуле $B[\text{Тл}] = k/5\mu_B B[\text{К}] = 0,298 B[\text{К}]$.

В модели с симметрией $P6_3/mmc$ предполагается использовать четыре типа обменных взаимодействий: три различных взаимодействия J_1 (шесть соседей), J_2 (шесть соседей), J_3 (шесть соседей) внутри слоя и межслойное взаимодействие J_z (непосредственно 14 соседей, фактически 18 взаимодействий через атомы кислорода). В итоге – модель задается симметрией и 5 параметрами.

Фазовые переходы

Для облегчения расчетов бралась структура только одного политипа: $P6_3/mmc$.

Зависимость намагниченности одного кристалла CuFeO_2 от магнитного поля представляет собой сложную кривую [1].

Каждый излом на кривой соответствует фазовому переходу (фазовый переход первого рода, если есть гистерезис). Согласно литературе, чередование фаз при повышении магнитного поля, приложенного параллельно оси с имеет следующий вид: четырехподрешеточная фаза (4SL) → ферроэлектрическая несоизмеримая спиральная фаза (FEIC) → 5SL структура → 3SL структура → наклоненная 3SLc структура → изотропная гейзенберговская 3SLh структура → ферромагнитная FM структура. Поля перехода в различных статьях отличаются друг от друга, в особенности в области сильных магнитных полей.

Поле перехода в Тл (B c) →	4SL → FEIC	FEIC → 5SL	5SL → 3SL	3SL → 3SLc	3SLc → 3SLh	3SLh → FM
[1] Температура 1,5 К	7,2 7,27↑- 7,15↓	13,0 13,44↑- 12,51↓	19,7 20,32↑- 19,08↓	32,4	53,3	70
[2] Разные температуры <11К	8	13	22	26	42	70

Необходимо решить задачу об определении параметров модели, соответствующих данной фазовой диаграмме. Проведем анализ выражений для удельных (на один узел) энергий и намагиченностей реально существующих фаз и их фаз-конкурентов. Магнитное поле направлено вдоль оси c . Исходные выражения представлены в табл. 1.

Аналитические выражения для удельной энергии и намагниченности различных магнитных фаз

Фаза	Энергия на один узел	S_z
4SL-фаза	$-J_1 + J_2 - J_3 - J_z - D$	0
FEIC-фаза	численно	численно
5SL-фаза	$-\frac{1}{5}J_1 - \frac{1}{5}J_2 - J_3 - \frac{7}{5}J_z - D - \frac{1}{5}B$	$\frac{1}{5}$
3SL-фаза	$-J_1 + 3J_2 - J_3 + J_z - D - \frac{1}{3}B$	$\frac{1}{3}$
3SLc-фаза	$-3J_1 + 3J_2 - 3J_3 - 3J_z + D +$ $+(J_1 + J_3 + 2J_z - \frac{D}{2}) \frac{(3+y^2)^2}{4y^2} -$ $-(J_1 + J_3 + 2J_z) \frac{9-y^4}{4y^2} - \frac{B}{3}y$ <p style="text-align: center;">где y см. далее</p>	$\frac{1}{3}y$
3SLh-фаза	$-\frac{3}{2}J_1 + 3J_2 - \frac{3}{2}J_3 - \frac{B^2}{2(9J_1 + 9J_3 + 18J_z - 2D)}$	$\frac{B}{9J_1 + 9J_3 + 18J_z - 2D}$
FM-фаза	$3J_1 + 3J_2 + 3J_3 + 9J_z - D - B$	1
страйп-фаза	$-J_1 - J_2 + 3J_3 - J_z - D$	0
4страйп-фаза	$J_1 - J_2 - J_3 - 5J_z - D$	0
120°-фаза	$-\frac{3}{2}J_1 + 3J_2 - \frac{3}{2}J_3$	0
3SL-ферромагнитная фаза	$-J_1 + 3J_2 - J_3 - J_z - D$	0

Величина y в 3SLc-фазе является решением уравнения

$$(4J_1 + 4J_2 + 8J_z - D)y^4 - \frac{4B}{3}y^3 + 9D = 0$$

и должна монотонно возрастать с увеличением поля. На значения величины y наложены ограничения

$y \in [1; \sqrt{3}]$. Вне данного отрезка существование 3SLc-фазы невозможно.

С помощью данных табл. 1 можно получить аналитические выражения для полей фазовых переходов:

Фазовый переход	Магнитное поле	Изменение намагниченности
5SL \rightarrow 3SL 1 рода	$B_{5\rightarrow 3} = 6(-J_1 + 4J_2 + 3J_z)$	$\frac{1}{5} \rightarrow \frac{1}{3}$
3SLc \rightarrow 3SLh 1 рода	$B_{\sqrt{3}} = 3\sqrt{3}(J_1 + J_3 + 2J_z)$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{2D}{9J_1 + 9J_3 + 18J_z - 2D} \right)$
3SL \rightarrow FM(насыщение) 2 рода	$B_{sat} = 9J_1 + 9J_3 + 18J_z - 2D$	$1 \rightarrow 1$

Оценка параметра анизотропии

С помощью формул для переходов 3SLc \rightarrow 3SLh и 3SL \rightarrow FM можно оценить параметр анизотропии.

Оценка по данным [2]: $D = \frac{\sqrt{3}B_{\sqrt{3}} - B_{sat}}{2} = 4,61 \text{ К} = 0,397 \text{ мЭВ}$. Оценка по данным [1]:

$$D = \frac{3\Delta m B_{\sqrt{3}}}{2 + 2\sqrt{3}\Delta m} = 16,7 \text{ К} = 1,44 \text{ мЭВ}, \quad \text{где} \quad \Delta m = M_{3SLh}(B_{\sqrt{3}}) - M_{3SLc}(B_{\sqrt{3}}) = 0,07.$$

Последнее значение параметра анизотропии, скорее всего, является переоцененным из-за невозможности более точного определения скачка намагниченности при заданном поле (для оценки было взято визуально наибольшее значение скачка). Поэтому первую оценку следует считать более надежной (по крайней мере, она лучше согласуется с весьма приблизительной оценкой в самой статье [2] $D \approx 0,2 \text{ К}$). Формула, используемая для оценки анизотропии по данным [2], неприменима для к данным [1], ввиду того, что в последнем случае поле насыщения не определялось, а бралось из других статей. Также, данные по полям перехода в области сильных магнитных полей сильно разнятся.

Моделирование кривой намагниченности

Определение параметров модели можно осуществить по принципу наименьшей энергии – наиболее выгодной при данном значении поля будет фаза, обладающая наименьшей энергией. При некоторых значениях внешнего поля, отвечающих равенству энергий фаз, одна фаза будет переходить в другую. Таким образом, параметры модели можно определить,

восстанавливая как порядок следования фаз, так и значения полей фазовых переходов. Например, при параметрах $J_1 = 11,2 \text{ К}$, $J_2 = 3,35 \text{ К}$, $J_3 = 9,24 \text{ К}$, $J_z = 3,35 \text{ К}$, $D = 4,61 \text{ К}$ воспроизводится необходимое чередование фаз (за исключением спиральной структуры) и некоторые значения полей фазовых переходов (см. рис. 2).

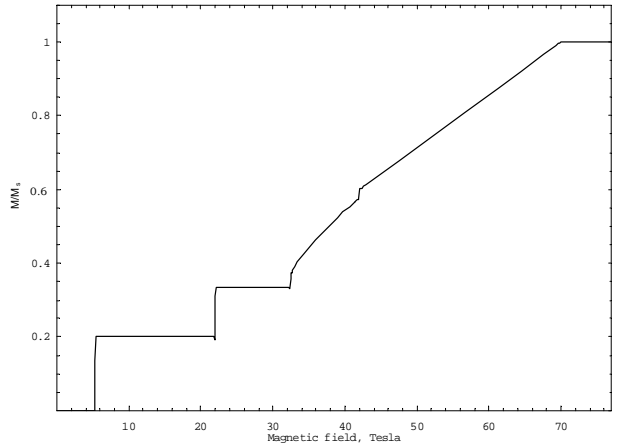


Рис. 2. Кривая намагниченности при параметрах $J_1 = 11,2 \text{ К}$, $J_2 = 3,35 \text{ К}$, $J_3 = 9,24 \text{ К}$, $J_z = 3,35 \text{ К}$, $D = 4,61 \text{ К}$

Более общая задача заключается в определении границ, в которых можно изменять параметры модели. Существование таких границ заключается в соблюдении физически обоснованных ограничений. Для определения параметров предлагается использовать следующие условия:

1. 4SL-фаза является наиболее выгодной структурой в отсутствие внешнего магнитного поля.
2. Взаимодействие с ближайшими соседями должно превосходить взаимодействие с соседями более высокого порядка.

Оценка параметров модели из первых принципов

Для оценки параметров модели из первых принципов предложено провести расчет полных энергий определенных коллинеарных структур (на один ион железа) в пакете WIEN2k [4]. В процессе расчета направления спинов в узлах решетки фиксируется. Для оценки предложены следующие коллинеарные структуры (рис. 3).

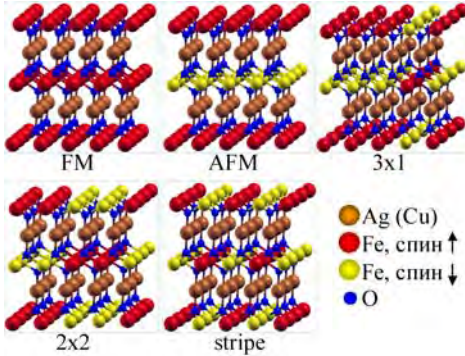


Рис. 3. Коллинеарные структуры для оценки параметров модели из первых принципов

1. Структура 1x3, межслойное взаимодействие AFM

$$E_{1x3} = J_1 + J_3 - 5J_z.$$

2. Структура 2x2 (4страйп), межслойное взаимодействие AFM

$$E_{2x2} = J_1 - J_2 - J_3 - 5J_z.$$

3. Структура с FM упорядочением в слое, межслойное взаимодействие AFM

$$E_{AFM} = 3J_1 + 3J_2 + 3J_3 - 9J_z.$$

4. Полное насыщение (FM)

$$E_{FM} = 3J_1 + 3J_2 + 3J_3 + 9J_z.$$

5. Страйп-структура, межслойное взаимодействие AFM

$$E_{str} = -J_1 - J_2 + 3J_3 - J_z.$$

Проведены предварительные оценки параметра межслойного взаимодействия для случае $R6_3/mmc$ симметрии. Оценка производилась по

формуле $J_z = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{18}$. Получили:

$$\text{AgFeO}_2 \quad J_z = 16,9 \text{ мэВ} = 196 \text{ K},$$

$$\text{CuFeO}_2 \quad J_z = 4,55 \text{ мэВ} = 52,8 \text{ K}.$$

В обоих соединениях параметр межслойного взаимодействия антиферромагнитный.

Выводы

Нами разработана модель магнитных взаимодействий в делафосситах, качественно описывающая наблюдаемые экспериментально ступени на кривой намагниченности. Получены параметры обменных взаимодействий, причем наблюдается аномально большое значение межслойного обменного взаимодействия (особенно в AgFeO_2).

Работа частично поддержана фондом РФФИ (проект #10-02-00530-а) и Министерством образования и науки РФ (АВСР # 2.1.1/7216). Авторы благодарят А. Н. Васильева за постановку и плодотворные обсуждения проблемы.

Литература

1. Lummen T. T. A., Strohm C., Rakoto H. et al. // Phys. Rev. 2009. В **80**. 012406.
2. Petrenko O. A. // J. Phys.: Cond. Mat. 2005. **17**. 2741.
3. Vasiliev A., Volkova O., Presniakov I. // Ibid. 2010. **22**. 016007.
4. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.