

Возможное сосуществование спиральной и коллинеарной структур в антиферромагнитном $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$

Л. Е. Свистов⁺□, А. И. Смирнов⁺, Л. А. Прозорова⁺, О. А. Петренко*, А. Я. Шапиро[□], Л. Н. Демьянец[□]

⁺Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

*Department of Physics, University of Warwick, Coventry, CV4 7AL, UK

□Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2004 г.

Экспериментально исследованы статические и резонансные свойства квазидвумерного гейзенберговского антиферромагнетика на искаженной треугольной решетке $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$. Кривые намагничивания демонстрируют одновременно особенности, соответствующие спин-флоп-переходу в коллинеарном двухосном антиферромагнетике и плато намагниченности, характерному для треугольной спиновой структуры. В спектрах магнитного резонанса наблюдаются линии поглощения, соответствующие обеим указанным спиновым структурам. Для описания экспериментальных данных предлагается модель с чередующимися слабо связанными магнитными слоями, в которых два основных обменных интеграла имеют разные значения. При этом ниже температуры Нееля $T_N = 2.5$ К в одних слоях реализуется коллинеарная антиферромагнитная структура, а в других – треугольная или спиральная.

PACS: 75.25.+z, 75.45.-y, 75.50.Ee, 76.50.+g

Двумерные антиферромагнетики на правильной треугольной решетке обладают необычными магнитными свойствами, благодаря частичной фрустрации антиферромагнитного обменного взаимодействия и вырождению различных спиновых конфигураций, не исчезающему в магнитном поле (см., например, [1]). Основному состоянию соответствует трехподрешеточная магнитная структура с взаимной ориентацией спинов под углами $\pm 120^\circ$ в нулевом поле. Важную роль в формировании магнитной структуры играют флуктуации, которые приводят к характерному плато намагниченности на уровне $1/3$ от намагниченности насыщения, наблюдающемуся в достаточно широком интервале полей вблизи $\frac{1}{3}H_{\text{sat}}$, (здесь H_{sat} – поле насыщения). В молибдатах железа $\text{AFe}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}\dots$) магнитные ионы Fe^{3+} ($S=5/2$) расположены на треугольных плоских решетках со слабой обменной связью соседних плоскостей, что обеспечивает их магнитную квазидвумерность [2, 3]. В кристаллах $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, имеющих ось третьего порядка (группа симметрии D_{3d}^3), в каждом из магнитных слоев реализуется правильная треугольная решетка, и они обладают свойствами квазидвумерного антиферромагнетика на правильной треугольной решетке с отношением внутри- и межплоскостного обменных интегралов, равным 20 [3]. Кристаллы $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ отличаются тем, что магнитное упорядочение в них происходит на искаженной треугольной решетке. При температуре $T_1 = 311$ К в этом

веществе происходит структурный переход из фазы с упомянутой выше группой симметрии D_{3d}^3 в моноклинную фазу с симметрией C_{2h}^3 [4]. При этом размер примитивной ячейки вдоль оси \mathbf{Z} , перпендикулярной магнитным слоям, удваивается и возникают два типа неэквивалентных позиций ионов железа: Fe_I^{3+} и Fe_{II}^{3+} . Ось \mathbf{X} остается осью второго порядка, а плоскость \mathbf{YZ} – плоскостью симметрии (см. рис.1). Вследствие указанного понижения симметрии можно ожидать, что при $T < T_1$ обменный интеграл J_1 для соседних ионов железа, расположенных вдоль оси \mathbf{X} , будет отличаться от обменного интеграла J_2 соседних ионов, расположенных вдоль двух других направлений треугольной структуры. Таким образом, треугольная решетка в кристаллах $\text{KbFe}(\text{MoO}_4)_2$ является искаженной, и, кроме того, в этих кристаллах имеется два типа неэквивалентных слоев магнитных ионов. Согласно теоретическому анализу [5], при искажениях ($J_1 \neq J_2$) в области параметров $J_1 > J_2/2 > 0$, в обменном приближении реализуется несоразмерная спиральная структура, волновой вектор которой ориентирован вдоль направления с выделенным обменным взаимодействием (\mathbf{X}). В случае $J_2/2 > J_1 > 0$ энергетически выгодной становится коллинеарная антиферромагнитная структура.

Целью данной работы является изучение влияния искажений на свойства двумерного антиферромагнетика на треугольной решетке с помощью исследова-

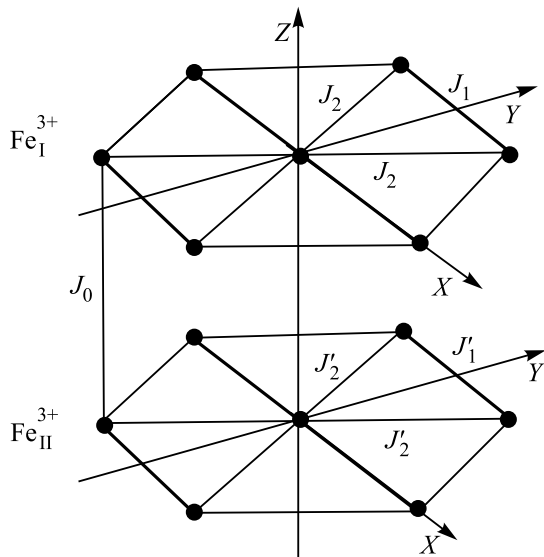


Рис.1. Схема расположения магнитных ионов Fe^{3+} в кристаллической структуре $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$

ния магнитных и резонансных свойств кристаллов $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$.

Монокристаллические образцы $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ были выращены методом спонтанной кристаллизации по методике, описанной в [2]. Они кристаллизовались в виде пластинок толщиной 0.1–0.3 мм и размерами в плоскости до 3 мм. Плоскость кристаллов совпадала с плоскостями слоев ионов железа. При температуре ниже T_1 кристалл разбивается на три домена, соответствующих трем кристаллографически эквивалентным направлениям оси X в высокотемпературной фазе. Эти домены наблюдаются визуальнo в поляризованном свете. Измерения магнитного момента выполнены на вибрационном магнетометре фирмы Oxford Instruments и SQUID-магнетометре производства фирмы Quantum Design. Спектры магнитного резонанса были получены с помощью набора СВЧ спектрометров с резонаторами проходного типа, перекрывающего диапазон частот $9 \div 150$ ГГц.

На рис.2 приведены зависимости магнитных восприимчивостей кристаллов $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ от температуры для двух ориентаций магнитного поля: $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$. При температуре $T_N = 2.5$ К видна аномалия, соответствующая переходу в упорядоченное состояние. В области температур $15 \text{ К} \ll T < 300 \text{ К}$ магнитная восприимчивость $\chi(T)$ следует закону Кюри-Вейсса с константой $\Theta_{CW} = 21 \pm 2$ К. Экстраполяция восприимчивости на область низких температур по закону Кюри-Вейсса приведена пунктирной линией. Из величины постоянной Вейсса можно оценить среднюю величину обменного интеграла меж-

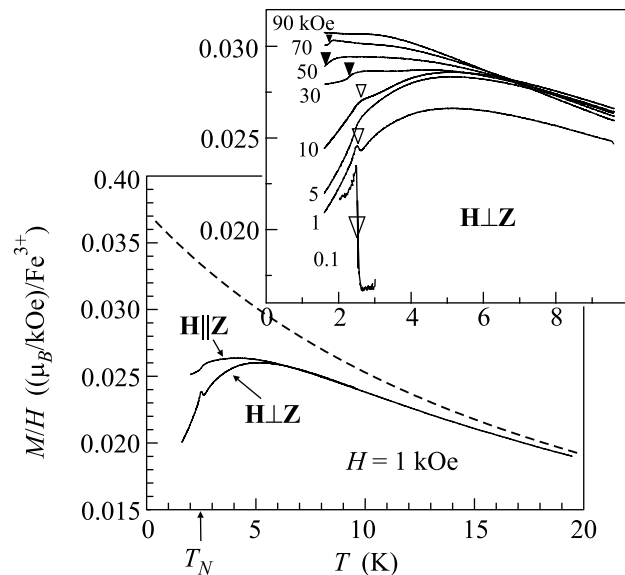


Рис.2. Температурные зависимости восприимчивости $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$. Зависимости, полученные в полях 0.1 кЭ и 1 кЭ (на вставке) смещены по вертикали

ду соседними ионами железа в плоскости \mathbf{XY} : $J = 3\Theta_{CW}/2zS(S+1) \simeq 0.6$ К. ($S = 5/2$, а число соседей $z = 6$.) Величина Θ_{CW} оказывается практически одинаковой для $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [3].

На вставке рис.2 приведены температурные зависимости восприимчивости M/H , полученные при различных значениях статического поля \mathbf{H} , ориентированного в плоскости кристалла ($\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$). Приведенные величины M/H для полей 0.1 и 1 кЭ, возможно, имеют ошибку в определении абсолютного значения порядка 10–50% из-за остаточного магнитного поля сверхпроводящего соленоида. Светлыми треугольниками отмечена особенность в виде пика восприимчивости. Пик восприимчивости наблюдается в области слабых полей $0 < H < 20$ кЭ, а при дальнейшем увеличении поля этот пик размывается. В полях выше 30 кЭ на кривых $M(T)$ наблюдаются изменения в виде ступеней на кривых $M(T)$. Положение этих ступеней отмечено на рис.2 черными треугольниками. Кроме того, на зависимостях $M(T)$ виден пологий максимум, который характерен для низкоразмерных антиферромагнетиков [6].

На рис.3 приведены зависимости $M(H)$ при $T = 1.6$ К для двух ориентаций магнитного поля. При приложении поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$ на зависимостях $M(H)$ наблюдаются три особенности. Вблизи поля $H_{c1} = 12.5$ кЭ наблюдается пик производной dM/dH и изменение наклона зависимости $M(H)$. Еще две особенности на кривых $M(H)$ наблюдаются в полях $H_{c2} = 52$ кЭ и $H_{c3} = 76$ кЭ. Вблизи этих значе-

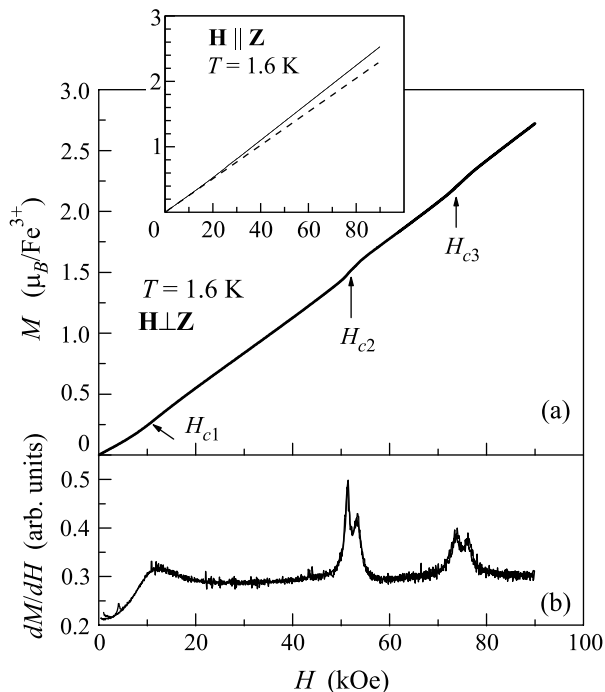


Рис.3. Кривая намагничивания кристалла $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ при $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$ (а) и ее производная (б). На вставке: зависимость $M(H)$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$, $T = 1.6 \text{ K}$. Пунктирная линия соответствует касательной к кривой $M(H)$ в малых полях

ний магнитного поля наблюдаются пики производной dM/dH . При ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ (рис.3) наблюдается единственная особенность в виде увеличения производной dM/dH в интервале полей $20 \div 30 \text{ кЭ}$. Наклон $M(H)$ в области малых полей составлял 0.9 от наклона в области больших полей ($H > 50 \text{ кЭ}$).

На $H - T$ -диаграмме (рис.4) отмечены поля магнитных фазовых переходов H_{c1} , H_{c2} и H_{c3} , зафиксированные по особенностям на кривых $M(H)$ и $M(T)$, а также температура перехода T_N , фиксируемая по пику восприимчивости.

Наблюдаемое в полях выше 20 кЭ соотношение восприимчивостей $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ (различие составляет 5%) указывает на то, что вблизи оси \mathbf{Z} находится “трудная” ось кристалла. Здесь мы исходим из того, что восприимчивость вдоль трудной оси является минимальной как для коллинейрных, так и для треугольных структур. Наличие магнитной анизотропии с трудной осью, направленной вблизи направления оси \mathbf{Z} , подтверждается также исследованиями перамагнитного резонанса ионов Fe^{3+} в области температур $T > T_N$ [7]. Отметим, что отсутствие оси высокого порядка предполагает также наличие еще одной, так называемой “средней” оси анизотро-

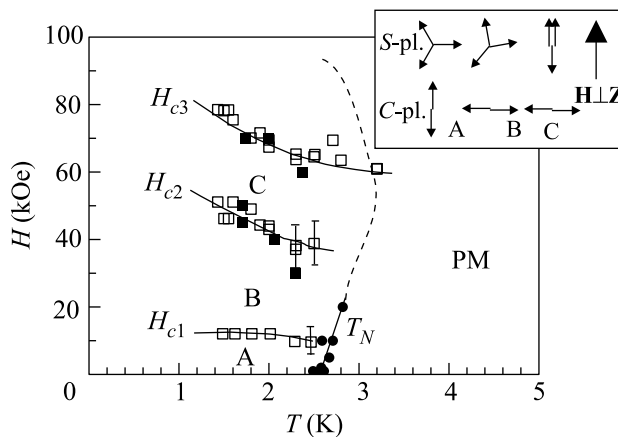


Рис.4. $H - T$ -диаграмма магнитных состояний при $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$. \square – границы магнитных фаз, полученные из зависимостей $M(H)$, \blacksquare – из зависимостей $M(T)$, \bullet – значения температуры Нееля. На вставке – вероятные спиновые структуры магнитных фаз А,В,С

пии, расположенной в плоскости, перпендикулярной “трудной” оси.

Описанные выше эксперименты показывают, что количество сопоставимых по величине аномалий на кривых $M(H)$ превосходит ожидаемое количество как для коллинейрной, так и для спиральной структур на искаженной треугольной решетке. Действительно, для коллинейрной структуры ожидается лишь одна аномалия в виде спин-флопа, а для треугольной или двумерной спиральной – две особенности, в полях начала и окончания плато намагниченности [3, 8]. Выше мы указывали, что магнитная структура $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ состоит из двух типов слабо связанных чередующихся неэквивалентных плоскостей магнитных ионов. Поэтому, в качестве гипотезы, мы будем рассматривать модель, в которой в плоскостях первого типа реализуется коллинейрная антиферромагнитная структура (C -плоскости), в других – спиральная спиновая структура (S -плоскости). В рамках такой модели низкополевую аномалию вблизи поля H_{c1} можно рассматривать как переориентационный переход в C -плоскостях связанный с поворотом спиновой структуры в плоскости, перпендикулярной “трудной” оси. При направлении поля вдоль “легкой” оси такая переориентация должна иметь характер опрокидывания, и на зависимости $M(H)$ должен наблюдаться скачок. Наблюдаемая в эксперименте аномалия имеет сглаженный характер, что объясняется наличием в образце трех доменов с разной ориентацией “легкого” направления, а также тем, что “легкая” ось немного отклонена от направления \mathbf{Y} в плоскости \mathbf{YZ} . Будем называть эту

особенность “аномалия типа спин-флопа”. В то же время наличие фазовых переходов в полях \mathbf{H}_{c2} и \mathbf{H}_{c3} по обе стороны от $\frac{1}{3}H_{\text{sat}}$ характерно для треугольной 120-градусной структуры ($J_1 = J_2$) [1, 3, 9] и спиральной структуры на искаженной треугольной решетке [8]. Отметим, что поле $\frac{1}{3}H_{\text{sat}}$, видимо, попадает в интервал полей между \mathbf{H}_{c2} и \mathbf{H}_{c3} , так как, исходя из значения восприимчивости, H_{sat} должно быть примерно такой же величины, как и в кристаллах $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, для которых оно составляет 186 кЭ [9]. На вставке к рис.4 приведена схема вероятных спиновых конфигураций при ориентации поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$. Проведенные нами эксперименты не обнаруживают заметных особенностей при переходе из парамагнитной в упорядоченную фазу в области полей выше 40 кЭ. Предположительное положение такого перехода или кроссовера между указанными фазами изображено на диаграмме рис.4 пунктирной линией.

Наличие трудной оси анизотропии позволяет предположить, что при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ реализуется “зонтичная” структура в S -плоскостях, а в C -плоскостях наблюдается переориентация спинов, обусловленная тем, что трудная ось отклонена от направления \mathbf{Z} в плоскости \mathbf{YZ} .

Сильная зависимость амплитуды пика восприимчивости от поля в области слабых полей, соответствует, по-видимому, слабому ферромагнитному моменту, по порядку величины равному $10^{-4}\mu_B$ на один ион Fe.

На рис.5 приведен спектр магнитного резонанса при ориентациях поля \mathbf{H} параллельно и перпендикулярно оси \mathbf{Z} , при температуре 1.3 К, то есть значительно ниже T_N . Поскольку исследованные нами кристаллы при температуре ниже 311 К разбиты на кристаллографические домены с тремя ориентациями оси X , то линия антиферромагнитного резонанса обычно оказывается расщепленной на три линии, относительные интенсивности которых существенно зависят от реализации доменной структуры в конкретном образце. При ориентации поля \mathbf{H} параллельно оси \mathbf{Z} все кристаллографические домены находятся в приблизительно эквивалентных условиях, поэтому для этого направления линии поглощения не расщеплены. При такой ориентации наблюдаются четыре ветви АФМР, одна из которых имеет малую дисперсию (рис.5а). На рис.5б приведен спектр магнитного резонанса, снятый на 5 разных образцах при ориентации поля в плоскости \mathbf{XY} кристалла и неконтролируемой взаимной ориентации осей \mathbf{Y} и \mathbf{H} . При этой ориентации поля также наблюдались четыре ветви АФМР. Ветвь ν_1 , для которой дополнительные эксперименты с вращением образца показа-

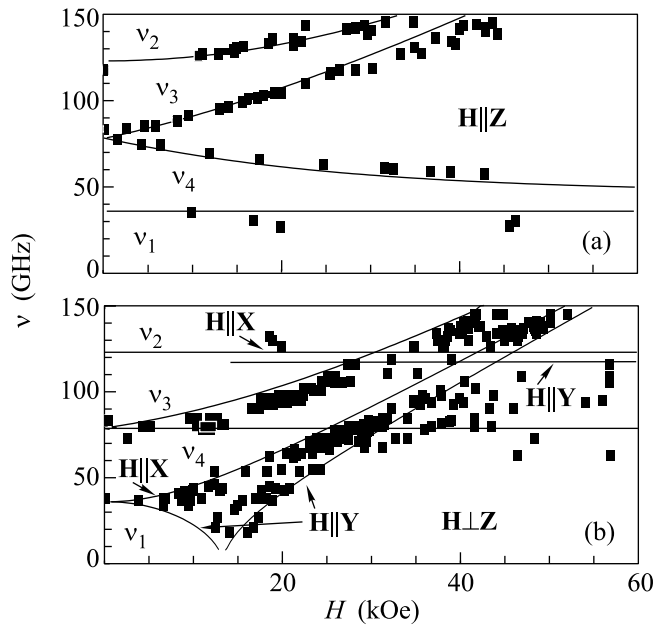


Рис.5. Зависимости частот АФМР от магнитного поля для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ (а) и $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$ (б). $T = 1.3$ К

ли наиболее сильную зависимость резонансной частоты от ориентации поля в плоскости \mathbf{XY} , обладает широким распределением резонансных полей и частот на плоскости $\nu - H$. Частоты АФМР в нулевом поле равны $\nu_1^0 = 36 \pm 5$ ГГц; $\nu_{3,4}^0 = 78 \pm 3$ ГГц; $\nu_2^0 = 123 \pm 3$ ГГц.

Частоты $\nu_{3,4}$ близки по величине и имеют сходные полевые зависимости с двумя ветвями спектра магнитного резонанса в треугольной спиновой структуре $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [3]. Вид полевых зависимостей $\nu_1(H)$ и $\nu_2(H)$ в $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ характерен для коллинеарного антиферромагнетика с двумя осями анизотропии [10]. Пунктирными линиями на рис.5 приведен спектр АФМР, рассчитанный в предположении, что ветви $\nu_{1,2}(H)$ определяются однородными колебаниями спинов C -плоскостей [10], а $\nu_{3,4}(H)$ – S -плоскостей [3]. Взаимодействие между C - и S -плоскостями не учитывалась.

Используя значения собственных частот АФМР в нулевом поле, можно определить значения констант анизотропии D микроскопической теории (вид модельного гамильтониана приведен в [3]): $D_S \approx 0.25$ К; $D_C \approx 0.36$ К. Различие частот ν_1^0 и ν_2^0 объясняется двухосным характером анизотропии в кристалле $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$. Из величин ν_1^0 и ν_2^0 можно получить, что величина константы анизотропии для “средней” оси в C -плоскостях D_C'' приблизительно в 10 раз меньше, чем D_C . Эта ось анизотропии направлена вдоль оси X . При вычислении спектра АФМР S -

плоскостей анизотропия в “легкой” плоскости кристалла не учитывалась.

Таким образом, спектр частот магнитного резонанса соответствует совокупности двух спектров – спектра коллинеарного двухосного антиферромагнетика и спирального или треугольного антиферромагнетика.

Обобщая перечисленные результаты и их обсуждение, мы можем прийти к заключению, что модель магнитной структуры с двумя типами магнитных плоскостей, упорядоченных коллинерным и спиральным образом, адекватно описывает всю совокупность статических и резонансных свойств кристаллов $KFe(MoO_4)_2$. Тем не менее, это утверждение носит предположительный характер, так как указанная модель не учитывает межплоскостное взаимодействие, которое может привести к дополнительным фазовым переходам и линиям в спектре магнитного резонанса (см. [3]). Проверка описанной экзотической модели могла бы быть произведена в экспериментах по определению магнитной структуры методом рассеяния нейтронов.

Авторы признательны В. И. Марченко и С. С. Солину за дискуссии. Работа поддержана Российским

фондом фундаментальных исследований, грант # 04-02-17294.

1. S. E. Korshunov, J. Phys.: Solid State Phys. **19**, 5927 (1986).
2. Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, Кристаллография **15**, 953 (1970).
3. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova et al., Phys. Rev. **B67**, 094434 (2003).
4. Г. Г. Крайнюк, А. И. Отко, А. Е. Носенко, Известия АН СССР, серия физ. **47**, 758 (1983).
5. W. Zhang, W. M. Saslow, and M. Gabay, Phys. Rev. **B44**, 5129 (1991).
6. L. J. de Jongh and A. R. Miedema, Advances in Physics **50**, 947 (2001).
7. Л. Е. Свистов, А. И. Смирнов, Л. А. Прозорова и др., Результаты исследования ЭПР готовятся к печати.
8. Т. Оно, Н. Tanaka, Н. Aruga Katori et al., Phys. Rev. **B67**, 104431 (2003).
9. Т. Inami, Y. Ajito, and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2374 (1996).
10. Т. Nagamiya, K. Yosida, and R. Kubo, Adv. Phys. **4**, 1 (1955).