

*Письма в ЖЭТФ, том 14, стр 217 – 220*

*20 августа 1971 г.*

## **СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{NiCl}_2$ И $\text{CoCl}_2$ С ГРАФИТОМ КАК ДВУМЕРНЫЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ ГЕЙЗЕНБЕРГА**

*Ю. С. Каримов, М. Е. Волынин, Ю. Н. Новиков*

$\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  обладают слоистой структурой, где слои металлических ионов чередуются со слоями хлора. Между металлическими ионами одного слоя осуществляется ферромагнитное взаимодействие, в то время как между соседними слоями наблюдается более слабое антиферромагнитное взаимодействие [1]. В соединениях  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  с графитом слои хлоридов разделяются одним либо двумя слоями графита, в результате чего взаимодействие между магнитными слоями существенно ослабляется, и эти соединения с хорошим приближением можно считать двумерными парамагнетиками.

Исследованные соединения получались нагреванием пиролитического ориентированного графита с металлом в токе хлора. Температура реакции была  $650^\circ\text{C}$  для обоих соединений, время реакции составляло 9 час. По окончании реакции образцы отмывались соляной кислотой, находилось содержание хлорида и рентгенографически определялись расстояния между слоями металлических ионов и графита. В исследованных соединениях слои  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  были разделены двумя слоями графита, взаимодействие между слоями металлических ионов при этом является пренебрежимо слабым [2]. Содержание хлорида составляло 14,5% для образца с  $\text{NiCl}_2$  и 8,5% для  $\text{CoCl}_2$ . Структура слоев хлоридов

в этих соединениях не известна, однако по аналогии с изученными соединениями [3] можно считать, что строение слоев в соединениях с графитом не отличается от чистых хлоридов. В работе использовались сферические образцы диаметром 3 мм. Измерение магнитных свойств проводилось баллистическим методом; восприимчивость в нулевом внешнем поле измерялась мостовой схемой на частоте 175 Гц, амплитуда переменного магнитного поля на образце не превышала 1 э.

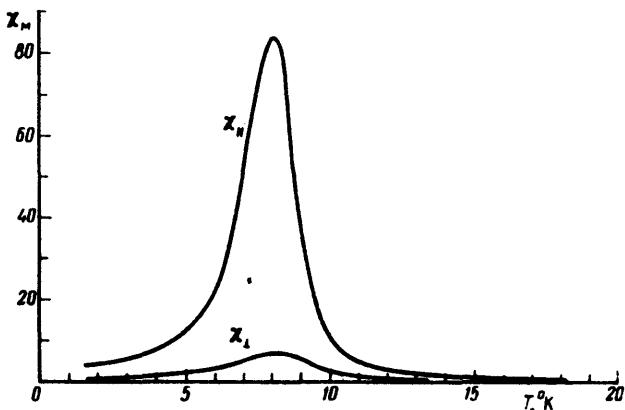


Рис. 1. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости в нулевом внешнем поле соединения  $\text{CoCl}_2$  с графитом (на 1 г-моль  $\text{CoCl}_2$ )

На рис. 1 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости для соединения графита с  $\text{CoCl}_2$ . С понижением температуры восприимчивость проходит через максимум, после чего уменьшается в несколько раз. Такое поведение восприимчивости может свидетельствовать о фазовом переходе парамагнетика. Обращает на себя внимание анизотропия восприимчивости. При критической температуре  $T_c$ , соответствующей максимуму восприимчивости, анизотропия максимальна: величины  $X_{\parallel}$  и  $X_{\perp}$  отличаются более чем на порядок. Совершенно аналогично ведет себя соединение  $\text{NiCl}_2$  с графитом, где максимум восприимчивости наблюдается при 18,1 К.

О фазовом переходе в исследованных парамагнетиках говорит и зависимость магнитного момента от температуры (рис. 2). Для определения  $T_c$ , по аналогии с ферромагнетиками, для каждого значения поля находится температура, где кривая  $M(T)$  имеет перегиб (минимум  $\partial M / \partial T$ ). Критическая температура определяется как предельная температура при  $H \rightarrow 0$  (рис. 2, б). Определенные таким образом  $T_c$  для обоих веществ совпадают с точностью до ошибок эксперимента с температурами, где наблюдается максимум восприимчивости. Таким образом, в соединениях  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  с графитом наблюдается фазовый переход. Можно было бы думать, что исследованные образцы переходят в ферромагнитное состояние. Однако ниже точки перехода они не являются обычными ферромагнетиками. Об этом свидетельствуют кривые намагничивания, приведенные на рис. 3. Направление, перпендикулярное слоям, является осью трудного намагничивания. Можно полагать, что

в отсутствие магнитного поля спины располагаются в плоскости слоя. Отличительной особенностью данных соединений является отсутствие гистерезиса при намагничивании образцов вдоль направления легкого намагничивания, лежащего в плоскости слоя. Соответственно остаточная намагченность равна нулю. По-видимому, это является следствием двумерности изученных парамагнетиков.

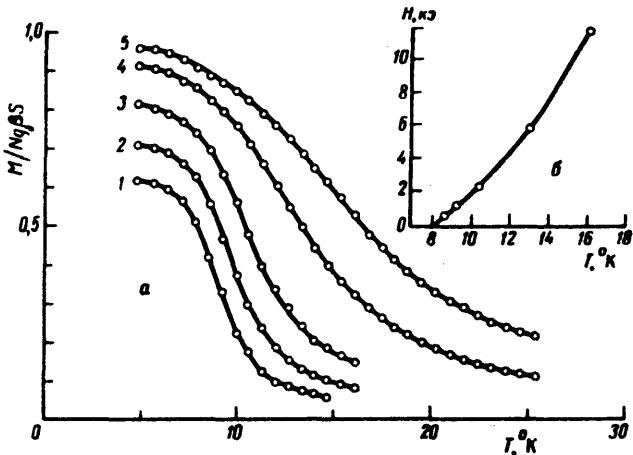


Рис. 2. Температурные зависимости относительного магнитного момента соединения  $\text{CoCl}_2$  с графитом в различных магнитных полях: 1 –  $H = 0,59$  кэ; 2 –  $H = 1,19$  кэ; 3 –  $H = 2,37$  кэ; 4 –  $H = 5,92$  кэ; 5 –  $H = 11,85$  кэ

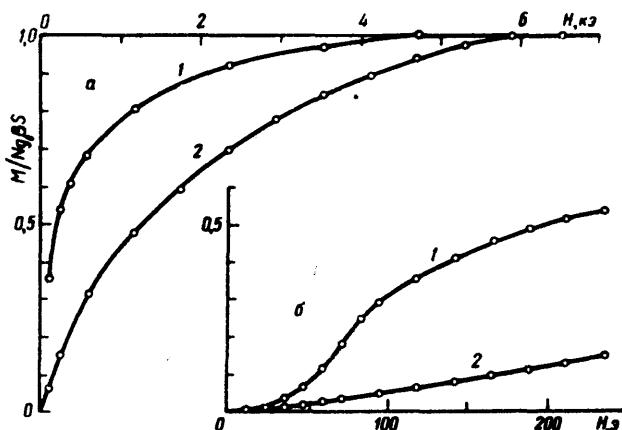


Рис. 3. Кривые намагничивания соединения  $\text{NiCl}_2$  с графитом *a* – в сильном и *б* – слабом полях, внешнее поле 1 – параллельно и 2 – перпендикулярно слоям графита,  $T = 1,8^\circ\text{K}$

Стенли и Каплан [4] показали, что в двумерных парамагнетиках Гейзенберга должен наблюдаться фазовый переход. С другой стороны, Мермен и Вагнер [5] доказали, что в таких парамагнетиках при любой отличной от нуля температуре отсутствует спонтанная намагченность.

Поэтому фазовый переход в двумерной модели Гейзенберга не приводит к установлению дальнего порядка. В то же время наличие даже слабой анизотропии, делающей более выгодным какое-либо одно направление, переводит двумерную систему в ферромагнитное состояние [6]. В реальных парамагнетиках одним из источников полей анизотропии является диполь-дипольное взаимодействие магнитных ионов. В двумерном случае такое взаимодействие обладает аксиальной анизотропией и заставляет спины располагаться в плоскости слоя. Однако ферромагнитное расположение спинов не соответствует минимуму дипольной энергии. Энергетически более выгодным является образование ферромагнитной спирали. Шаг спирали будет определяться конкурирующим влиянием обменного и дипольного взаимодействий. Свойства изученных соединений, по-видимому, могут быть описаны двумерной моделью Гейзенберга с учетом дипольного взаимодействия.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
5 июля 1971 г.

### Литература

- [ 1 ] А.С.Боровик-Романов. Итоги науки, физ.-мат. науки 4, Антиферромагнетизм, Изд. АН СССР, 1962.
- [ 2 ] А.В.Зварыкина, Ю.С.Каримов, М.Е.Вольпин, Ю.Н.Новиков. ФТГ. 13, 28, 1971.
- [ 3 ] A.W.S.Jonson . Acta Cryst., 23, 770, 1967.
- [ 4 ] H.E.Stanley, T.A.Kaplan. Phys. Rev. Lett., 17, 913, 966.
- [ 5 ] N.D.Mermin, H.Wagner. Phys. Rev. Lett., 17, 1133, 1966.
- [ 6 ] M.E.Lines. Phys. Rev. B., Solid State, 3, 1749, 1971.