Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 7, с. 605 – 610

Метамагнитный переход в ван-дер-ваальсовом антиферромагнетике

А. К. Звездин[*×], *М. А. Колюшенков*[+], *А. П. Пятаков*[+1)]

[+]*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, 367003 Махачкала, Россия*

Поступила в редакцию 1 февраля 2025 г.
После переработки 26 февраля 2025 г.
Принята к публикации 26 февраля 2025 г.

На примере двумерного антиферромагнитика – бислоя CrI_3 рассмотрена специфика метамагнитного перехода в ван-дер-ваальсовых антиферромагнетиках. Отдельное внимание уделено разновидности магнитоэлектрического эффекта, проявляющегося, как вызванный электрическим полем переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в магнитном поле смещения, близким к критическому полю перехода. В качестве механизма эффекта предложен линейный магнитоэлектрический эффект, разрешенный симметрией кристалла. На основе теоретико-группового подхода получена структура тензора магнитоэлектрического эффекта в CrI_3 и подобных ему кристаллах, предполагающая, что в окрестности спин-флоп перехода наряду с продольным возможен и поперечный магнитоэлектрический эффект, при условии уменьшения магнитной анизотропии до величин, сравнимых с полем межслойного обмена. Наличие поперечного магнитоэлектрического эффекта важно в контексте обнаружения электроиндуцированных гиромагнитных эффектов в ван-дер-ваальсовых материалах.

DOI: 10.31857/S0370274X25040106, EDN: ELRBAQ

1. Введение. Недавнее открытие двумерных (2D) магнитных материалов, в которых магнитный порядок сохраняется вплоть до толщины в один молекулярный слой [1, 2], по его значению для физики магнитных материалов можно сравнить с тем влиянием, которое оказало появление графена в физике полупроводников [2–4]. Уникальная геометрия 2D магнетиков делает их чрезвычайно чувствительными к механическому и электрическому воздействиям [4–8]. В частности, ультрамалые толщины 2D магнетиков позволяют, прикладывая умеренные электрические напряжения порядка 1 В, создавать в них гигантские электрические поля до 10 МВ/см, существенно изменяющие их электронные и магнитные свойства [6, 9].

Данный вид материалов также называют ван-дер-ваальсовыми за их способность к формированию многослойных структур, в которых слои удерживаются силами межмолекулярного взаимодействия. Гетероструктуры из ван-дер-ваальсовых материалов рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных элементов спинтроники [6, 10, 11], стрейнтроники [3] и устройств для нейроморфных вычислений [12].

1)e-mail: pyatakov@my.msu.ru

Трийодид хрома (CrI_3) – модельный ван-дер-ваальсов магнитный материал, который сочетает в себе относительно простую кристаллическую структуру и удивительное разнообразие магнитных состояний. Мономолекулярный слой упорядочен антиферромагнитно, в то время как в двух и более слоях возникает антиферромагнитное упорядочение А-типа (с противоположной ориентацией намагниченностей в соседних слоях) [2]. Расчеты из первых принципов также предсказывают декомпенсацию намагниченностей у антиферромагнитного бислоя CrI_3 при его изгибной деформации (флексомагнитный эффект) [8], а в нанотрубке из монослоя CrI_3 – фазовый переход от радиальной конфигурации спинов к коллинеарной структуре типа "отвес" при радиусе нанотрубки, меньше критического 1.4 нм [13].

Наряду с механоиндуцированными переходами, характерными для двумерных магнитных материалов, в них также наблюдаются и переходы, вызванные приложением магнитных и электрических полей [9, 14, 15]. Так, в двойном слое CrI_3 в поле 0.5 Тл происходит переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, при этом приложение поля 8 МВ/см сдвигает точку перехода на величину около 500 Э [9]. Механизм данного перехода остается не до конца выясненным: предшествует ли переходу в ферромагнитное состояние переориентационный переход типа спин-флоп, при котором магнитное состояние отличается от "изинговского", с нормальной ориентацией спинов по отношению к плоскости, обычно приписываемого данному материалу? Первое время после обнаружения ван-дер-ваальсовых магнетиков изинговское состояние считалось необходимым условием существования магнитного порядка в двумерных системах, однако впоследствии были обнаружены 2D магнетики с гейзенберговским типом обмена и непрерывной симметрией, такие как Ti_2NO_2 [16]. Вопрос о возможности магнитного состояния с ненулевыми компонентами намагниченности в плоскости слоев в ван-дер-ваальсовых материалах важен, в частности, для проявления в них эффекта Эйнштейна–де-Гааза, поскольку как сдвиговые колебания антиферромагнитного бислоя [17], так и изгибные колебания кантилевера из ван-дер ваальсового материала [18] порождаются магнитным моментом только в плоскости материала.

Также возникает вопрос о связи электроиндуцированного перехода в ферромагнитное состояние двойного слоя CrI_3 с линейным магнитоэлектрическим эффектом, наблюдаемым в этом материале [9]. С целью прояснения механизмов метамагнитных переходов в ван-дер-ваальсовых материалах в данной статье рассматривается фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в двойном молекулярном слое под действием магнитного и электрического полей.

2. Структура тензора магнитоэлектрического эффекта. Согласно [15], антиферромагнитное упорядочение реализуется в двойном антиферромагнитном слое CrI_3 при моноклинной укладке слоев, соответствующей пространственной группе симметрии $C2/m$.Такая группа содержит 4 элемента симметрии и раскладывается на 4 неприводимых представления. Верхние индексы "$+/-$" у элементов симметрии в обозначениях Е. А. Турова [19] соответствуют четности/нечетности обменной магнитной структуры относительно элемента симметрии: если элемент симметрии переводит ион магнитной подрешетки в другой ион той же подрешетки, то в верхнем индексе ставится "$+$", если же при операции симметрии меняются местами ионы различных подрешеток с противоположными направлениями намагниченности, то в верхнем индексе появляется знак "$-$".

В таблице 1 показаны неприводимые представления группы $C2/m$, а также трансформационные свойства компонент вектора электрического поля E, антиферромагнитного l и магнитного M параметров порядка. При рассмотрении трансформационных свойств учитывалась четность магнитной обменной структуры относительно элементов симметрии: в случае индекса "$-$" компонента вектора дополнительно меняет знак. На основании данных о трансформационных свойствах компонент, приведенных в последних двух столбцах табл. 1, составим инвариантные комбинации:

Таблица 1. Неприводимые представления группы C2/m и трансформационные свойства компонент вектора электрического поля E, антиферромагнитного l и магнитного M параметров порядка

	E	$C_2^+(z)$	i^-	σ_h^-		
A_g	1	1	1	1	M_z	
B_g	1	-1	1	-1	M_x, M_y	
A_u	1	1	-1	-1	l_z	E_z
B_u	1	-1	-1	1	l_x, l_y	E_x, E_y

$$M_z l_z E_z,\ M_z l_x E_x,\ M_z l_x E_y,\ M_z l_y E_y,\ M_z l_y E_x,$$
$$l_z E_x M_x,\ l_z E_x M_y,\ l_z E_y M_x,\ l_z E_y M_y,$$
$$E_z l_x M_x,\ E_z l_x M_y,\ E_z l_y M_x,\ E_z l_y M_y.$$

Данные комбинации соответствуют тензору магнитоэлектрического эффекта следующего вида (строки соответствуют компонентам электрического поля, столбцы-компонентам магнитного поля):

$$\begin{pmatrix} c_{11}l_z & c_{12}l_z & a_{13}l_x + b_{13}l_y \\ c_{21}l_z & c_{22}l_z & a_{23}l_x + b_{23}l_y \\ a_{31}l_x + b_{31}l_y & a_{32}l_x + b_{32}l_y & c_{33}l_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

3. Спин-переориентационный переход в магнитном и электрическом полях. Рассмотрим двойной слой ван-дер-ваальсового антиферромагнетика с намагниченностями слоев-подрешеток M_1 и M_2. Плотность свободной энергии системы во внешнем магнитном поле H, направленном вдоль нормальной к пленке оси z, будет иметь следующий вид:

$$F = -(H_z M_{1z} + H_z M_{2z}) - J/M_0^2 (M_{1\alpha} M_{2\alpha}) - \\ - K/M_0^2 (M_{z1}^2 + M_{z2}^2), \quad (2)$$

где M_0 – модуль намагниченности магнитной подрешетки, K – константа магнитной анизотропии, $J < 0$ константы межслойного антиферромагнитного обмена: в случае гейзенберговского обмена индекс α в скалярном произведении M_1 на M_2 пробегает значения x, y, z, в случае обмена изинговского типа $\alpha = z$.

В модели гейзенберговского обмена углы θ и ε показывают соответственно положение оси антиферромагнетизма и скос намагниченностей подрешеток M_1

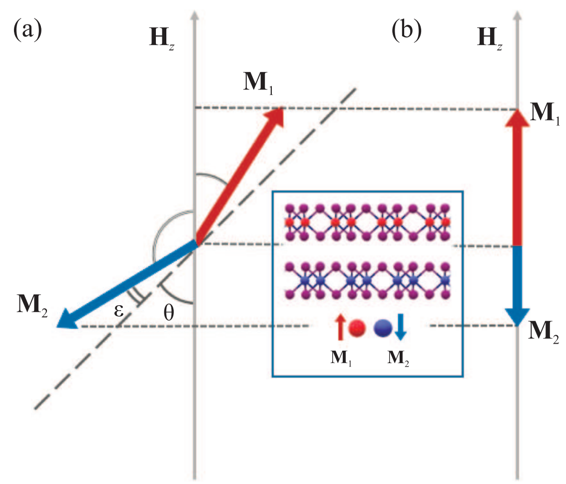

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематичное изображение рассматриваемой системы: (a) – обменное взаимодействие гейзенберговского типа – под действием внешнего магнитного поля H_z векторы намагниченностей обеих подрешеток отклоняются от оси антеферромагнетизма на угол ε; (b) – модель Изинга – меняется длина векторов намагниченности; на вставке: схематическое изображение двойного слоя CrI_3. Пурпурным обозначены ионы йода, красным и синим – ионы хрома, принадлежащие противоположным магнитным подрешеткам

и M_2 под действием внешнего поля (рис. 1a). В случае модели Изинга углы θ и ε выступают как параметры, через которые задаются компоненты намагниченностей подрешеток (см. рис. 1b). Для модели Гейзенберга выражение для свободной энергии примет вид:

$$F = -2H_z M_0 \sin\theta \sin\varepsilon - J\cos 2\varepsilon - \\ -K(1-\cos 2\theta \cos 2\varepsilon). \quad (3)$$

Производя нормировку на величину намагниченности, получим уравнение в терминах эффективных полей взаимодействий:

$$U(\theta,\varepsilon) = -2H_z \sin\theta \sin\varepsilon - (H_e + H_a \cos 2\theta)\cos 2\varepsilon, \quad (4a)$$

где H_e и H_a – эффективные поля анизотропии и обмена, соответственно.

В случае изинговского обмена формула для нормированной энергии примет следующий вид:

$$U(\theta,\varepsilon) = -2H_z \sin\theta \sin\varepsilon - 0.5H_e(\cos 2\theta + \cos 2\varepsilon) - \\ -H_a \cos 2\theta \cos 2\varepsilon. \quad (4b)$$

В электрическом поле в выражении для энергии появляется дополнительное слагаемое за счет линейного магнитоэлектрического эффекта. В изинговском случае актуальна только одна компонента тензора магнитоэлектрического эффекта (1) и вклад энергии в виде эффективного поля приобретает простой вид:

$$U_{ME}(\theta) = -c_{33}\chi_{zz}/M_0 \cdot E_z H_z \cos\theta, \quad (5a)$$

где χ_{zz} – магнитная восприимчивость вдоль нормали к поверхности слоев ван-дер-ваальсова магнетика (оси 0z), возникающая под действием поля H_z.

В случае гейзенберговского обмена во внешнем электрическом поле в выражении для энергии появляются дополнительные слагаемые, связанные с наличием ненулевых компонент намагниченностей в плоскости материала:

$$U_{ME}(\theta,\varepsilon) = -\alpha E_z \sin 2\theta(H_z) \sin\varepsilon(H_z), \quad (5b)$$

где α – константа, представляющая собой комбинацию компонент магнитоэлектрического тензора (1), зависящую от ориентации проекции антиферромагнитной оси (штриховая линия на рис. 1) на плоскость слоев материала. Так, в случае, когда антиферромагнитный вектор лежит в плоскости xz, $\alpha = c_{33} - a_{31}$.

4. Результаты и обсуждение. Анализ зависимости энергии от угла ε (формулы (4)) показывает, что энергия имеет экстремумы при значениях $\varepsilon = 0, \pi/2$. При $H_a \gg H_e$ эти экстремумы соответствуют минимумам энергии: антиферромагнитному состоянию $(\theta,\varepsilon) = (0,0)$ с ориентацией спинов по нормали к поверхности пленки и ферромагнитному состоянию также с нормальной ориентацией спинов $(\theta,\varepsilon) = (\pi/2,\pi/2)$. Переход между ними осуществляется по сценарию фазового перехода первого рода: при увеличении внешнего магнитного поля до значения, большего H_e, ферромагнитное состояние становится более выгодным, по сравнению с исходным антиферромагнитным $(\theta,\varepsilon) = (0,0)$ (рис. 2).

Учитывая, что согласно эксперименту [9] переход происходит в поле $H = 0.5$ Тесла, а энергия анизотропии 0.75 мэВ [13] соответствует полю 4.3 Тл, именно этот сценарий реализуется в бислое CrI_3. Поле антиферромагнитного обмена, оцененное по величине критического поля, составляет $He = 0.5$ Тл – почти на порядок меньше поля магнитной анизотропии, что можно объяснить особенностью антиферромагнитного упорядочения в бислое CrI_3: ионы двух магнитных подрешеток антиферромагнетика принадлежат различным слоям ван-дер-ваальсового материала и потому разделены относительно большим расстоянием, в случае CrI_3 оно составляет 7 ангстрем.

Однако простой анализ формулы (4a) указывает, что в случае близости величин обменного поля и поля анизотропии множитель при $\cos(2\epsilon)$ уже не явля-

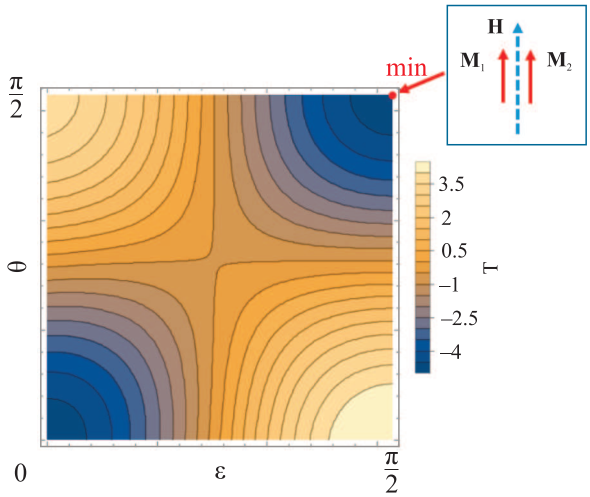

Рис. 2. (Цветной онлайн) Контурный график для энергии в координатах углов скоса подрешеток ε и угла поворота оси антиферромагнетизма θ. Случай превалирующей анизотропии и слабой обменной связи между слоями $H_a \gg H_e$, внешнее поле H выше обменного H_e. ($H_e = 0.5$ Тл, $H_a = 4.3$ Тл, $H = 1.5$ Тл)

ется знакоопределенным, и минимум энергии смещается из состояния $(\theta, \varepsilon) = (\pi/2, \pi/2)$ влево (рис. 3a), а при $H_e \gg H_a$ ситуация соответствует классическому спин-флопу (рис. 3b). Такая ситуация реализуется, например, в двумерном антиферромагнетике $MnBi_2Te_4$, где спин-флоп происходит при магнитном поле 3.4 Тл [20]. Стоит отметить, что этот случай необычен для ван-дер-ваальсовых магнетиков, в которых магнитная анизотропия велика: электронная конфигурация $3d^5$ иона марганца со спином $S = 5/2$ в $MnBi_2Te_4$ такова, что его орбитальный момент $L = 0$, и только учет виртуального подмешивания других электронных конфигураций может объяснить возникновение одноионной анизотропии [21].

Рассмотрение вклада электрического поля в гамильтониан дополнительно смещает минимум энергии вдоль оси θ, что означает поворот оси антиферромагнетизма: решетки антиферромагнетика в электрическом поле перестают быть эквивалентными (рис. 4).

Проводя поиск положения минимума энергии при различных величинах внешнего магнитного поля, можно построить петли магнитного гистерезиса для двух типов магнетиков (рис. 5). В случае гейзенберговского характера обмена (рис. 5a) переход к ферромагнитному состоянию осуществляется при критическом поле близком к величине H_e через фазу спин-флопа, при котором намагниченности подрешеток ложатся в плоскость пленки, а затем, при дальнейшем увеличении магнитного поля, скашиваются все больше, достигая насыщения в поле, близком к $2H_e$, (спин-флип). В случае изинговского магнетика образец, минуя промежуточные стадии, переходит из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние и обратно (рис. 5b).

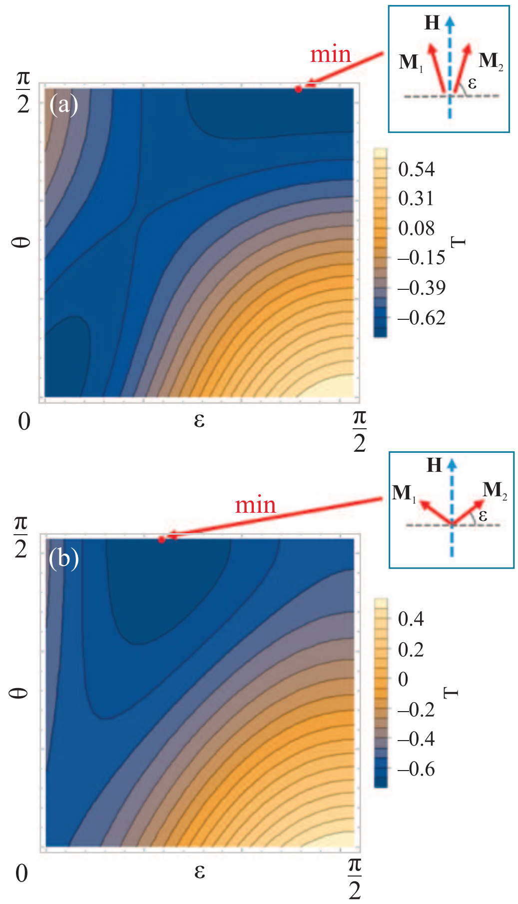

Рис. 3. (Цветной онлайн) Контурный график для энергии в координатах углов скоса подрешеток ε и угла поворота оси антиферромагнетизма θ. Обменное поле $H_e = 0.5$ Тл. (a) – Поле анизотропии меньше половины от обменного $H_a = 0.245$ Тл, внешнее поле равно обменному $H = H_e$. (b) – Переход по сценарию “спин-флоп”: $H_a = 0.1 H_e$ – поле анизотропии много меньше обменного, внешнее поле равно обменному $H = H_e$

На приведенных графиках как для гейзенберговского (рис. 5a), так и для изинговского (рис. 5b) обмена заметно влияние электрического поля на магнитный фазовый переход, обусловленное магнитоэлектрическим эффектом (формулы (5)): изменяются критические поля перехода, а в модели изинговского обмена магнитное состояние перестает быть бинарным: намагниченность принимает промежуточные состояния между намагниченностью насыщения $2M_0$ и нулем.

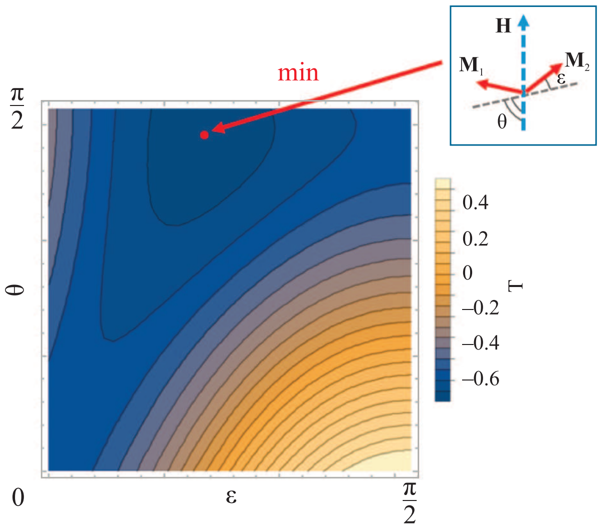

Рис. 4. (Цветной онлайн) Контурный график для энергии в координатах углов скоса подрешеток ε и угла поворота оси антиферромагнетизма θ при наличии вклада электрического поля (0.2 В/нм) в энергию. ($H_e = 0.5$ Тл, $H_a = 0.1H_e, H = H_e$)

Согласно наблюдениям фазового перехода в CrI_3 [9], приложение электрического поля сдвигает поле перехода между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями в сторону больших магнитных полей, что имеет простое объяснение в рамках нашей модели: антиферромагнитное состояние оказывается более энергетически выгодным вследствие вклада от магнитоэлектрического эффекта, дополнительно понижающего энергию системы. Согласно рис. 5b, электроиндуцированное смещение фазового перехода составляет около 0.1 от величины критического поля перехода и достигается при величине электроиндуцированной намагниченности около 10 % от намагниченности насыщения. Это согласуется с данными наблюдения метамагнитного фазового перехода в CrI_3 [9]: напряженность электрического поля (0.2 В/нм), необходимая для электроиндуцированного сдвига перехода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние на 0.05 Тл (при критическом поле 0.5 Тл), действительно, соответствует намагниченности 10 % от намагниченности насыщения M_0.

Отметим, что в случае гейзенберговского 2D магнетика фазовый переход типа "spin flop" не приводит к резкому уменьшению вклада от магнитоэлектрического эффекта, поскольку в этом случае за счет наличия плоскостных компонент антиферромагнитного вектора (невозможных в изинговском случае) возникают дополнительные вклады, понижающие энергию – от недиагональных компонент тензора магнитоэлектрического эффекта (1). Это приводит к тому, что при прямом проходе фазовый переход наступает при меньших полях и, как следствие, к сужению гистерезиса в электрическом поле (рис. 5a).

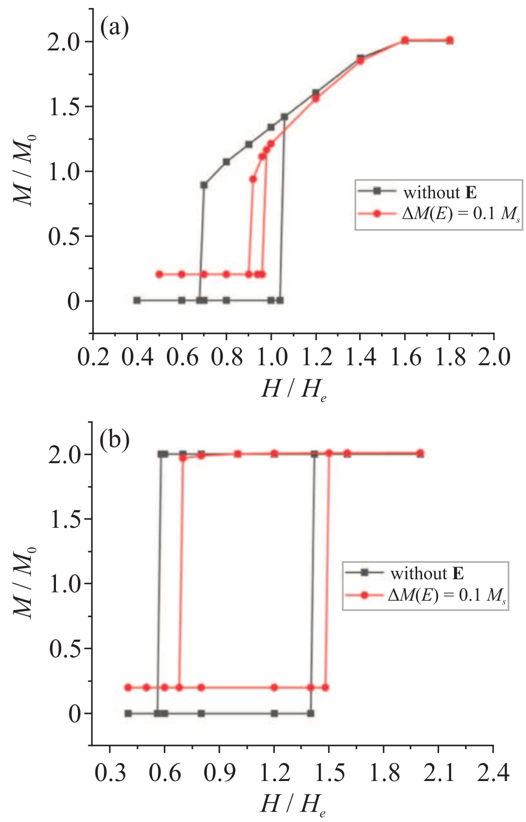

Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля в отсутствие и при наличии вклада электрического поля (0.2 В/нм, красный цвет) для случаев: (a) – гейзенберговский обмен; (b) – модель Изинга. Точки, полученные в результате численного расчета, соединены линиями для наглядности

5. Заключение. Таким образом, нами показано, что линейный магнитоэлектрический эффект не только приводит к изменению величины намагниченности в состояниях с антипараллельными и скошенными магнитными моментами, но и к смещению критического магнитного поля фазового перехода между двумя этими состояниями.

Переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в изинговском магнетике происходит по сценарию метамагнитного: намагниченности слоев от антипараллельной ориентации скачком переориентируются к параллельной. В случае же слабой магнитной анизотропии и гейзенберговского характера обмена переход к ферромагнитному состоянию осуществляется через фазу спин-флопа, т.е.

материал еще остается в антиферромагнитном состоянии, но вектор антиферромагнетизма ложится в плоскость пленки. Учитывая структуру тензора магнитоэлектрического эффекта с ненулевыми диагональными компонентами, это создает возможность наведения намагниченности в плоскости пленки под действием электрического напряжения между слоями (поперечный магнитоэлектрический эффект). Возникновение нескомпенсированной намагниченности в плоскости пленки за счет эффекта Эйнштейна–де-Гааза порождает механический момент, что можно использовать для возбуждения механических колебаний в микроэлектромеханических системах на ван-дер-ваальсовых антиферромагнетиках [18].

А. П. Пятаков и М. А. Колюшенков выражают благодарность фонду развития теоретической физики и математики "БАЗИС" (программа "Junior Leader" ("Молодой ведущий ученый") для поддержки ведущих ученых в области теоретической физики и работающих под их руководством молодых ученых; стипендиальная программа Фонда развития теоретической физики и математики "БАЗИС" для студентов физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках государственного задания Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Ch. Gong, L. Li, Zh. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, Ch. Wang, Y. Wang, Z. Q. Qiu, R. J. Cava, S. G. Louie, J. Xia, and X. Zhang, Nature **546**, 265 (2017).
2. B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, and X. Xu, Nature **546**(7657), 270 (2017).
3. F. Miao, Sh. J. Liang, and B. Cheng, npj Quantum Mater. **6**(1), 2 (2021).
4. A. P. Pyatakov and Z. A. Pyatakova, J. Magn. Magn. Mater. **587**, 171255 (2023).
5. K. Wang, T. Hu, F. Jia, G. Zhao, Y. Liu, I. V. Solovyev, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and W. Ren, Appl. Phys. Lett. **114**(9), 092405 (2019).
6. J. Chu, Y. Wang, X. Wang, K. Hu, G. Rao, Ch. Gong, Ch. Wu, H. Hong, X. Wang, K. Liu, Ch. Gao, and J. Xiong, Adv. Mater. **33**(5), 2004469 (2021).
7. K. Du, F.-T. Huang, K. Gamage, J. Yang, M. Mostovoy, and S.-W. Cheong, Adv. Mater. **35**(39), 2303750 (2023).
8. L. Qiao, J. Sladek, V. Sladek, A. S. Kaminskiy, A. P. Pyatakov, and W. Ren, Phys. Rev. B **109**(1), 1 (2024).
9. Sh. Jiang, J. Shan, and K. F. Mak, Nat. Mater. **17**, 406 (2018).
10. D. Zhong, K. L. Seyler, X. Linpeng, R. Cheng, N. Sivadas, B. Huang, E. Schmidgall, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. A. McGuire, W. Yao, D. Xiao, K. M. C. Fu, and X. Xu, Sci. Adv. **3**(5), e1603113 (2017).
11. M. Javaid, P. D. Taylor, Sh. A. Tawfik, and M. J. S. Spencer, Nanoscale **14**(11), 4114 (2022).
12. Z. Zhang, D. Yang, H. Li, C. Li, Zh. Wang, L. Sun, and H. Yang, Neuromorphic Computing and Engineering **2**, 032004 (2022).
13. A. Edström, D. Amoroso, S. Picozzi, P. Barone, and M. Stengel, Phys. Rev. Lett. **128**, 177202 (2022).
14. S. Li, Zh. Ye, X. Luo, Ga. Ye, H. H. Kim, B. Yang, Sh. Tian, Ch. Li, H. Lei, A. W. Tsen, K. Sun, R. He, and L. Zhao, Phys. Rev. X **10**(1), 11075 (2020).
15. R. Xu and X. Zou, J. Phys. Chem. Lett. **11**(8), 3152 (2020).
16. N. C. Frey, H. Kumar, B. Anasori, Y. Gogotsi, and V. B. Shenoy, ACS Nano **12**(6), 6319 (2018).
17. A. Zong, Q. Zhang, F. Zhou et al. (Collaboration), Nature **620**, 988 (2023).
18. M. A. Koliushenkov and A. P. Pyatakov, EPL (Europhysics Letters) **147**, 36002 (2024).
19. Е. А. Туров, Успехи физических наук **164**(3), 325 (1994).
20. Y. Lai, L. Ke, J. Yan, R. D. McDonald, and R. J. McQueeney, Phys. Rev. B **103**(18), 184429 (2021).
21. В. В. Вальков, А. О. Злотников, А. Гамов, Н. А. Федорова, Ф. Н. Томилин, Письма в ЖЭТФ **120**(7), 521 (2024).