

О магнитной фазовой диаграмме метабората меди

© М.А. Попов, Г.А. Петраковский*, О.А. Болсуновская*

Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2007 г.)

Ранее в метаборате меди методом рассеяния нейтронов при приложении магнитного поля был выявлен скачкообразный переход от одного несоизмеримого состояния спиновой системы кристалла к другому несоизмеримому состоянию. В настоящей работе дана трактовка новому состоянию как состоящему из соизмеримого состояния одной спиновой подсистемы и несоизмеримого состояния другой подсистемы кристалла.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.-y

1. Введение

В работах [1,2] было установлено, что тетрагональный кристалл метабората меди CuB_2O_4 претерпевает магнитный фазовый переход в упорядоченное состояние типа слабого ферромагнетика при температуре $T_N \approx 20$ К. Это состояние является соизмеримым с кристаллической решеткой, поскольку магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллохимической. При температуре $T_1 \approx 10$ К спиновая система метабората меди переходит в несоизмеримую спираль вдоль тетрагональной оси c . Эксперименты по рассеянию нейтронов в этом кристалле обнаружили нетрадиционный переход от несоизмеримого к соизмеримому состоянию в сильных магнитных полях [3,4]. Так, при упругом рассеянии при $T = 4.2$ К в поле $H_{c1} = 1.3$ Т, направленном вдоль $(1, 1, 0)$, рефлекс с $\mathbf{q} \approx (0, 0, 0.14)$ (в единицах обратной решетки) скачком исчезают, но возрастают на порядок рефлекс с $\mathbf{q}_1 = (0, 0, 0)$ и $\mathbf{q}_2 \approx (0, 0, 0.27)$. Интенсивность рефлексов \mathbf{q}_2 уже через 0.5 Т наполовину спадает, $H_{c2} \approx 1.8$ Т, но в поле 1.3 Т они присутствуют до температуры 6 К. При неупругом рассеянии нейтронов при температуре 1.5 К в нулевом магнитном поле обе ветви возбуждения спиновой системы имеют минимумы при $\mathbf{k} \approx (0, 0, 0.15)$, в то время как при температуре 3 К и в поле 2 Т в направлении $(1, -1, 0)$ энергия возбуждения высокоэнергетической ветви минимальна при $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, а низкоэнергетической ветви — при $\mathbf{k} \approx (0, 0, 0.15)$. В настоящей работе предлагается модель спиновой системы метабората меди, допускающая возможность описанного поведения системы в сильном магнитном поле.

2. Феноменологическая модель при нулевом внешнем поле

Пространственная группа метабората меди $I\bar{4}2d$, параметры решетки $a = 11.528$ Å, $c = 5.607$ Å. Ионы

меди Cu^{2+} занимают две неэквивалентные позиции: $\text{Cu}(b)$ — позицию $2b$ с точечной симметрией $S_4(0, 0, 1/2)$; $\text{Cu}(d)$ — позицию $4d$ с точечной симметрией $C_2(0.0815, 1/4, 1/8)$.

При нулевом внешнем поле для описания перечисленных выше фазовых переходов на основании совокупности экспериментальных данных [1–4] ограничимся в качестве параметров порядка полученными симметричным анализом [5] модами: $T = T_N \leftrightarrow \eta_1 = (l_{by}, l_{bx})$, $\mathbf{l}_b = \mathbf{S}_{b1} - \mathbf{S}_{b2}$; $T = T_1 \leftrightarrow \eta_2 = (l_{dx}, l_{dy})$, $\mathbf{l}_d = \mathbf{S}_{d1} - \mathbf{S}_{d2} + \mathbf{S}_{d3} - \mathbf{S}_{d4}$. Обе моды преобразуются по двухкомпонентному представлению Γ_5 [6], индексы b и d указывают на занимаемые ионами позиции в элементарной ячейке.

Спины ионов меди связаны антиферромагнитным косвенным обменным взаимодействием через цепочки $\text{Cu}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{Cu}$. Введем для этого взаимодействия обозначение $J^{(n)}$, где n — число долей $c/8$ в проекции вектора между взаимодействующими спинами на ось c . В подсистеме b -спинов такое взаимодействие единственное, $J_{bb}^{(2)}$, оно формирует трехмерную решетку с соразмерным основным состоянием ($\mathbf{q} = 0$, \mathbf{q} — волновой вектор магнитной структуры). В подсистеме d -спинов взаимодействия делятся на три типа: связывающие в зигзагообразные цепочки в параллельных тетрагональной оси пустотах упомянутой трехмерной решетки $J_{dd}^{(4)}$ и $J_{dd}^{(8)}$ и устанавливающие связь между цепочками $J_{dd}^{(2)}$. Ферромагнитное внутри цепочки и антиферромагнитное между цепочками упорядочение η_2 возможно только при условии $2J_{dd}^{(2)} > J_{dd}^{(4)} + J_{dd}^{(8)}$. По аналогии с моделью ANNY сопоставимости величин $J_{dd}^{(2)}$, $J_{dd}^{(4)}$ и $J_{dd}^{(8)}$ формирует несоразмерное основное состояние подсистемы d -спинов ($\mathbf{q} \neq 0$). Взаимодействия $J_{bd}^{(1)}$, $J_{bd}^{(3)}$ и $J_{bd}^{(5)}$ устанавливают между подсистемами связь, фрустрированную для метабората меди в соразмерной фазе.

С учетом приведенного распределения обменных взаимодействий представим неполный термодинамический

потенциал спиновой системы кристалла в виде

$$\Phi\{\eta\} = \int \left\{ \left[\frac{A_{12}\eta_1 \cdot \eta_1}{2} + \frac{A_{14}(\eta_1 \cdot \eta_1)^2}{4} + \frac{D_{12}\eta'_1 \cdot \eta'_1}{2} \right] + \left[\frac{A_{22}\eta_2 \cdot \eta_2}{2} + \frac{A_{24}(\eta_2 \cdot \eta_2)^2}{4} + \frac{D_{22}\eta'_2 \cdot \eta'_2}{2} + \frac{D_{22}\eta''_2 \cdot \eta''_2}{2} \right] + C_{12}(\eta_1 \cdot \eta'_2 - \eta'_1 \cdot \eta_2) \right\} dV, \quad (1)$$

где $A_{12} = T - T_1$, $A_{22} = T - T_2$, константы A_{14} , D_{12} , $-D_{22}$, D_{24} и $-C_{12}$ положительны, $\eta' \equiv \partial\eta/\partial z$, $\eta'' \equiv \partial^2\eta/\partial z^2$, V — объем кристалла. Квадратными скобками выделены вклады каждой из подсистем в отдельности, взаимодействие между ними осуществляется исключительно через инвариант Лифшица, построенный из двух двухкомпонентных параметров порядка [5]. Инвариант $\eta_1 \cdot \eta_2$ отсутствует из-за отмеченной выше фрустрации обменного взаимодействия между подсистемами в соразмерной фазе.

Отсутствие в (1) анизотропных вкладов в базисной плоскости позволяет искать решение условий экстремума $\delta\Phi/\delta\eta = 0$ в представлении плоской волны

$$\eta_1 = (p_{11} \exp(iq_1 z) + p_{11}^* \exp(-iq_1 z), p_{12} \exp(iq_1 z) + p_{12}^* \exp(-iq_1 z)),$$

$$\eta_2 = (p_{21} \exp(iq_2 z) + p_{21}^* \exp(-iq_2 z), p_{22} \exp(iq_2 z) + p_{22}^* \exp(-iq_2 z)).$$

Таких решений три.

1) $q_1 = q_2 = 0$ — соизмеримое состояние, $\eta_1 = 2p_1(1, 0)$, $p_1 = \text{Re}\{(-A_{12}/A_{14})^{1/2}/2\}$, $\eta_2 = 2p_2(1, 0)$, $p_2 = \text{Re}\{(-A_{22}/A_{24})^{1/2}/2\}$, $\Phi_1 = \{[2A_{12}p_1^2 + 4A_{14}p_1^4] + [2A_{22}p_2^2 + 4A_{24}p_2^4]\}V$.

2) $q_1 = q_2 = q \neq 0$ — несоизмеримое состояние, $\eta_1 = 2p_1(\cos(qz), -\sin(qz))$, $\eta_2 = 2p_2(\cos(qz), \sin(qz))$, p_1^2 и p_2^2 — решения полиномов четвертого порядка, $\Phi_2 = \{[(2A_{12} + 2D_{12}q^2)p_1^2 + 4A_{14}p_1^4] + [(2A_{22} + 2D_{22}q^2 + 2D_{24}q^4)p_2^2 + 4A_{24}p_2^4] + 8C_{12}qp_1p_2\}V$.

3) $q_1 = 0$, $q_2 = (-D_{22}/D_{24})^{1/2}$ — „полунесоизмеримое“ состояние, $\eta_1 = 2p_1(1, 0)$, $p_1 = \text{Re}\{(-A_{12}/A_{14})^{1/2}/2\}$, $\eta_2 = 2p_2(\cos(qz), \sin(qz))$, $p_2 = \text{Re}\{(-A_{22n}/A_{24})^{1/2}/2\}$, $A_{22n} = T - T_{2n}$, $T_{2n} = T_2 + D_{22}^2/(2D_{24})$, $\Phi_3 = \{[2A_{12}p_1^2 + 4A_{14}p_1^4] + [2A_{22n}p_2^2 + 4A_{24}p_2^4]\}V$.

Остановимся на последнем решении. Оно следует из условия $q_1 \neq q_2$: вклад инварианта Лифшица в термодинамический потенциал становится пренебрежимым,

$$\int C_{12}(\eta_1 \cdot \eta'_2 - \eta'_1 \cdot \eta_2) dV = 0,$$

взаимодействие между подсистемами в целом по кристаллу отсутствует, и каждая из них упорядочивается в соответствии с собственным основным состоянием. Оценка области существования решений — $\Phi_2 < \Phi_1$ при

$T < T_2 + 4C_{12}^2/D_{12}$, $\Phi_3 < \Phi_1$ при $T < T_{2n}$ — позволяет определить соотношение между коэффициентами неполного термодинамического потенциала, при котором с понижением температуры спиновая система кристалла перейдет из соизмеримого в несоизмеримое или „полу-несоизмеримое“ состояние.

3. Внешнее поле

Соизмеримое состояние одной подсистемы при несоизмеримом состоянии другой подсистемы маловероятно из-за нарушения фрустрации обменного взаимодействия. Удержать такое состояние возможно сильным однородным магнитным полем. Для описания взаимодействия поля со спиновой системой кристалла необходимо добавить в неполный термодинамический потенциал следующие слагаемые:

$$\Delta\Phi\{\eta\} = \int \left\{ \left[\frac{A_{32}\eta_3 \cdot \eta_3}{2} + \frac{B_{12}(\eta_1 \cdot \eta_1)(\eta_3 \cdot \eta_3)}{2} \right] + \left[\frac{A_{42}\eta_4 \cdot \eta_4}{2} + \frac{B_{24}(\eta_2 \cdot \eta_2)(\eta_4 \cdot \eta_4)}{2} \right] - H(p_{3H} + p_{4H}) \right\} dV, \quad (2)$$

где константы A_{32} , B_{13} , A_{42} и B_{24} положительны и зависят от ориентации магнитного поля H , B_{13} и B_{24} отвечают за уменьшение соответственно $|\eta_1|$ и $|\eta_2|$ при росте с полем параметров порядка [5]:

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}: \quad \eta_3 = m_{bz} \text{ — преобразуется по } \Gamma_2,$$

$$\mathbf{m}_b = \mathbf{S}_{b1} + \mathbf{S}_{b2};$$

$$\eta_4 = m_{dz} \text{ — преобразуется по } \Gamma_2,$$

$$\mathbf{m}_d = \mathbf{S}_{d1} + \mathbf{S}_{d2} + \mathbf{S}_{d3} + \mathbf{S}_{d4};$$

$$\mathbf{H} \perp \mathbf{c}: \quad \eta_3 = (m_{bx}, -m_{by}) \text{ — преобразуется по } \Gamma_5,$$

$$\eta_4 = (m_{dx}, -m_{dy}) \text{ — преобразуется по } \Gamma_5;$$

p_{3H} и p_{4H} — составляющие параметров η_3 и η_4 вдоль магнитного поля.

На рисунках приведены результаты численного моделирования при следующих величинах коэффициентов потенциала: $A_{12} = T - 20$, $A_{14} = 100$, $D_{12} = 170$, $C_{12} = -11$, $A_{22} = T - 7$, $A_{24} = 100$, $D_{22} = -100$, $D_{24} = 1600$, $A_{32} = 1$, $B_{13} = 1$, $A_{42} = 1$, $B_{24} = 1$. Как видно на рис. 1, с ростом поля соотношение между величинами термодинамических потенциалов Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 может измениться, что и приводит к переходу спиновой системы кристалла к иному состоянию. В результате получается магнитная фазовая диаграмма, представленная на рис. 2.

В температурном интервале 10–20 K d -спины, будучи в парамагнитном состоянии, направлены вдоль оси \mathbf{c} под действием релятивистки слабого взаимодействия Дзялошинского–Мория с уже упорядоченной подсистемой b -спинов. Для описания этого взаимодействия

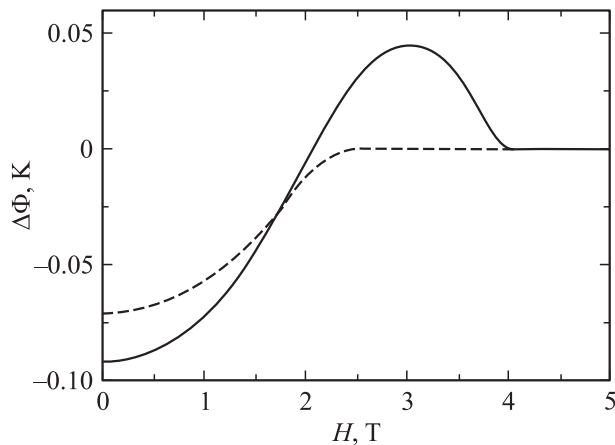


Рис. 1. Смоделированная при температуре $T = 4$ К полевая зависимость термодинамических потенциалов Φ_2 (сплошная линия) и Φ_3 (штриховая линия), отсчитываемых от потенциала Φ_1 .

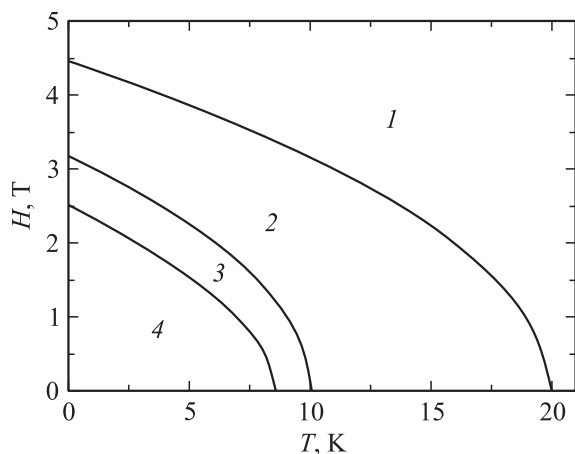


Рис. 2. Смоделированная магнитная фазовая диаграмма $H-T$. 1 — парамагнитная фаза, 2 — антиферромагнитная соизмеримая фаза, 3 — ‘‘полунесоизмеримая’’ фаза, 4 — несоизмеримая фаза.

при феноменологическом подходе необходимо учесть инварианты

$$\eta_1 \cdot \eta_5 \quad \text{и} \quad \eta_3 \cdot \eta_5,$$

где $\eta_5 = (S_{d2z} - S_{d4z}, S_{d1z} - S_{d3z})$ преобразуется по Γ_5 [5]. Ограничимся ориентационной минимизацией

$$\eta_1 = l_b (\sin(\varphi_{lb}), \cos(\varphi_{lb})),$$

$$\eta_3 = m_b (\cos(\varphi_{mb}), -\sin(\varphi_{mb})), \quad \eta_5 = m_d (2, 2),$$

где η_5 отвечает упорядочению d -спинов вдоль оси $(0, 0, 1)$ по правилу $S_{d1z} + S_{d2z} - S_{d3z} - S_{d4z}$. Первый инвариант выстраивает антиферромагнитно упорядоченные b -спины по оси $(1, 1, 0)$, $\varphi_{lb} = \pi/4$. Второй инвариант позволяет описать слабоферромагнитный скос b -спинов в плоскости, $\varphi_{mb} = -\pi/4$. Соответствие

смоделированной ориентации спинов экспериментальным данным при температуре 12 К [2] подтверждает представление о парамагнитном поведении выше 10 К системы d -спинов.

4. Обсуждение

Аномально большой рост волнового вектора q от нулевой величины до ≈ 0.15 при понижении температуры ниже T_1 связан с изменением соотношения между величинами параметров порядка η_1 (с соизмеримым собственным состоянием b -спинов, $q_b = 0$) и η_2 (с несоизмеримым собственным состоянием d -спинов, $q_d \approx 0.27$). С ростом внешнего однородного магнитного поля последовательность смены фаз следующая: 1) до первого критического поля H_{c1} устойчивым является несоизмеримое состояние ($\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0$); 2) при $H = H_{c1}$ состояние спиновой системы метабората меди в результате фазового перехода первого рода изменяется на ‘‘полунесоизмеримое’’ ($\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0$); 3) при втором критическом поле H_{c2} происходит схлопывание d -спинов ($\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0$); 4) при третьем критическом поле H_{c3} — схлопывание b -спинов ($\eta_1 = 0, \eta_2 = 0$). Если величины H_{c1} и H_{c2} для метабората меди при температуре 4.2 К определены методом упругого рассеяния нейтронов [3] — это 1.3 и 1.8 Т соответственно, то H_{c3} можно оценить из максимума полученной неупругим рассеянием нейтронов высокоэнергетической ветви возбуждений спиновой системы [4]: $8 \text{ meV}/(2\mu_B) \approx 68 \text{ T}$, где μ_B — магнетон Бора.

Для уточнения магнитной фазовой диаграммы метабората меди в настоящее время проводится анализ микроскопической модели.

Список литературы

- [1] G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov et al. J. Magn. Magn. Mater. **205**, 105 (1999).
- [2] B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii et al. Phys. Rev. Lett. **86**, 1885 (2001).
- [3] J. Schefer, M. Boehm, B. Roessli et al. Appl. Phys. A **74**, S1740 (2002).
- [4] M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al. Physica B **378-380**, 1128 (2006).
- [5] М.А. Попов, Г.А. Петраковский, В.И. Зиненко. ФТТ **46**, 478 (2004).
- [6] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986).