05,11

Магнитные фазовые переходы и динамическая электрическая поляризация в соединении $LaMn_2O_5$

© В.В. Меньшенин, Н.Н. Гапонцева

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: menshenin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 октября 2016 г.)

На основе симметрийного анализа в рамках феноменологического подхода исследованы возможные фазовые переходы в антиферромагнитную фазу в соединении $LaMn_2O_5$. Найдены условия, которым должны удовлетворять параметры термодинамического потенциала для реализации перехода второго рода. Определена в неявной форме линия фазовых переходов первого рода в этой системе и критическая точка линии переходов второго рода. Показано, что в антиферромагнитной фазе возможно появление динамической электрической поляризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту УрО РАН № 15-8-2-10.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44372.369

1. Введение

Материалы, в которых сосуществуют одновременно дальний магнитный и сегнетоэлектрический порядок, могут представлять интерес для практических приложений. Модельным классом таких материалов являются соединения RMn_2O_5 (R — редкоземельный ион, Bi или Y). В этих соединениях электрическая поляризация существует в соединениях содержащих редкоземельные ионы тяжелее неодима, либо Bi или Y [1]. Важно отметить, что сегнетоэлектрический порядок возникает только после появления дальнего магнитного порядка, то есть электрическая поляризация может рассматриваться как сопутствующий макроскопический параметр порядка при переходе в магнитную фазу [2]. В соединениях $LaMn_2O_5$ [1], $PrMn_2O_5$ [3] дальний сегнетоэлектрический порядок не появляется. В работе [4] было показано, что отсутствие сегнетоэлектрического порядка в оксиде $PrMn_2O_5$ связано с наличием спиновых флуктуаций, повышающих симметрию системы в точке перехода выше симметрии эффективного гамильтониана. Это повышение симметрии системы исключает из гамильтониана системы инварианты, содержащие электрическую поляризацию. Интересным является то обстоятельство, что для волнового вектора магнитной структуры в $PrMn_2O_5$ имеются те же неприводимые представления пространственной группы, что и для волнового вектора магнитной фазы соединения $BiMn_2O_5$. Однако в последнем соединении электрическая поляризация возникает. Причины такого различия проанализированы в работе [5].

Экспериментальное исследование магнитной фазы в соединении $LaMn_2O_5$ проведено в [1]. В этой работе было показано, что спины ионов марганца в позиции $4f$ имеют упорядочение C-типа, тогда как для ионов марганца в позиции $4h$ магнитный порядок представляет собой комбинацию A- и G-типа. Найденному в работе волновому вектору магнитной структуры $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$ соответствуют только одномерные неприводимые представления пространственной группы Pbam, базисными функциями которых являются соответствующие комбинации спинов вышеуказанных типов. В работе [6] установлено, что для правильного определения неприводимого представления, оставляющего инвариантным магнитный порядок ионов в позиции $4h$, необходимо принять во внимание пространственное расположение этих ионов, то есть учесть четность или нечетность элементов симметрии по отношению к перестановкам атомов [7]. В этом случае оказывается, что C-тип симметрии связан с полностью симметричным представлением пространственной группы, тогда как упорядочение A- и G-типа не может относиться к этому представлению. Последние типы могут относиться только к представлению τ_2 в обозначениях монографии Ковалева [8]. В этом случае переход в антиферромагнитную фазу будет происходить по двум неприводимым представлениям пространственной группы. Анализ этого перехода в [6] с учетом в феноменологическом подходе инвариантов четвертого порядка недостаточен для последовательного его описания. Необходимо принять во внимание инварианты более высокого порядка.

Цель настоящей работы состоит в полном анализе перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитную фазу в соединении $LaMn_2O_5$ и выяснении возможности появления динамической электрической поляризации в системе.

2. Фазовые переходы второго рода

Выше уже упоминалось о том, что переход в магнитоупорядоченное состояние в соединении $LaMn_2O_5$, если он является переходом второго рода, должен происходить по двум неприводимым представлениям пространственной группы Pbam, описывающей пространственную кристаллическую структуру этого соединения, соответствующим волновому вектору $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$. Первое из этих представлений является полностью симметричным представлением τ_1 в обозначениях монографии Ковалева [8]. Оно оставляет инвариантным магнитную структуру ионов Mn^{4+} в позиции $4f$, характеризуемую z проекцией вектора $\mathbf{C}^*$, равного

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{M}_5 + \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_7 - \mathbf{M}_8, \quad (1)$$

где индексы $j = 5{-}8$ нумеруют позиции ионов Mn^{4+}, $\mathbf{M}_j$ — векторы магнитных моментов, локализованных на указанных ионах. Вторым представлением является τ_2, базисными функциями которого оказываются величины A_y, G_x, описывающие дальний магнитный порядок ионов Mn^{3+} в позиции $4h$. Векторы $\mathbf{A}$ и $\mathbf{G}$ имеют вид

$$\mathbf{A} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \quad \mathbf{G} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \quad (2)$$

где индексы $i = 1{-}4$ нумеруют положение ионов в этой позиции.

В работе [1] было установлено, что переход в магнитоупорядоченное состояние происходит через промежуточную фазу спинового стекла. Однако экспериментально температурный интервал существования этой фазы не был установлен. Поэтому для упрощения задачи будем полагать, что переход из парамагнитного состояния осуществляется сразу в магнитную фазу с дальними параметрами порядка.

В работе [6] в рамках теории Ландау с термодинамическим потенциалом, включающем инварианты не выше четвертой степени по двум параметрам порядка, проанализирован переход в антиферромагнитное состояние. Было показано, что при возникновении в этой фазе одновременно двух параметров порядка переход может быть как первого, так и второго рода. Возможность перехода первого рода следовала из того, что при некоторых условиях нарушалась устойчивость фазы, возникающей в результате перехода второго рода. Поэтому для более полного анализа необходимо использовать термодинамический потенциал, содержащий также инварианты шестой степени по параметрам порядка.

Термодинамический потенциал, характеризующий переход в антиферромагнитную фазу, может быть записан следующим образом:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{V}\int dV \big[r_1\eta^2 + u_1\eta^4 + r_2\varsigma^2 + u_2\varsigma^4 + u_3\eta^2\varsigma^2 + u_4\eta^6 + u_5\varsigma^6 + u_6\eta^4\varsigma^2\big], \quad (3)$$

где V — объем системы, Φ_0 — константа, описывающая немагнитные степени свободы, $\eta = \alpha A_y + \beta G_x$ (α, β — константы) — параметр порядка, характеризующий упорядочение ионов Mn^{3+}, а $\varsigma = \gamma C_z^*$ (γ — произвольная постоянная) описывает параметр порядка ионов Mn^{4+}. Обратим внимание на последнее слагаемое в потенциале (3). Его несимметричность по степеням параметров порядка связана с тем, что параметр ς преобразуется по полностью симметричному представлению τ_1, в связи с чем величина $\eta^2\varsigma$ инвариантна относительно преобразований пространственной группы, однако не инвариантна относительно обращения времени. Поэтому комбинация $\eta^4\varsigma^2$ уже инвариантна и относительно обращения знака времени.

Условия экстремума потенциала (3) запишутся в виде

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 2\eta(r_1 + 2u_1\eta^2 + u_3\varsigma^2 + 3u_4\eta^4 + 2u_6\eta^2\varsigma^2) = 0,$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\varsigma} = 2\varsigma(r_2 + 2u_2\varsigma^2 + u_3\eta^2 + 3u_5\varsigma^4 + u_6\eta^4) = 0. \quad (4)$$

Из системы уравнений (4) следует, что возможен фазовый переход, в результате которого $\varsigma = 0$, $\eta \neq 0$. Анализ этого случая полностью проведен в монографии [9]. Однако этот переход не представляет для нас интереса, так как в результате такого перехода ионы Mn^{4+} остаются неупорядоченными.

Возможна и другая ситуация, когда параметры порядка $\eta = 0$, $\varsigma \neq 0$. В этом случае после перехода дальний магнитный порядок возникает только на ионах Mn^{4+}, а спины ионов Mn^{3+} остаются в парамагнитном состоянии.

Экспериментально реализуется ситуация, когда в результате перехода в антиферромагнитную фазу дальний магнитный порядок появляется для ионов марганца в обеих позициях. Поэтому будем искать решение системы (4) для случая $\eta \neq 0$, $\varsigma \neq 0$. Вводя обозначения $\eta^2 = x$, $\varsigma^2 = y$, перепишем систему (4) следующим образом:

$$r_1 + 2u_1x + u_3y + 3u_4x^2 + 2u_6xy = 0,$$

$$r_2 + 2u_2x + u_3x + 3u_5y^2 + u_6x^2 = 0. \quad (5)$$

Из первого уравнения в системе (5) выразим y через x. Это выражение будет иметь смысл, если $2u_6x + u_3 \neq 0$. Подставляя это выражение во второе уравнение в (5), получим, что оно может быть записано в виде

$$Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx + c = 0, \quad (6)$$

где

$$A = 27u_5u_4^2 + 4u_6^3,$$

$$B = 12(3u_1u_4u_5 - u_2u_4u_6) + 8u_3u_6^2,$$

$$C = 4u_6^2r_2 + 18u_4u_5r_1 - 8u_1u_2u_6 - 6u_2u_3u_4 + 12u_5u_1^2 + 5u_3^2u_6,$$

$$D = 4u_6(u_3r_2 - u_2r_1) + 12u_1u_5r_1 + u_3^3 - 4u_1u_2u_3,$$

$$E = u_3^2r_2 - 2u_2u_3r_1 + 3u_5r_1^2. \quad (7)$$

Уравнение (6) путем замены $x = l - B/4A$ сводится к стандартному виду [10]

$$l^4 + pl^2 + ql + r = 0 \quad (8)$$

с коэффициентами, равными

$$p = \frac{8AC - 3B^2}{8A^2}, \quad q = \frac{8A^2D + B^2 - 4ABC}{8A^3},$$

$$r = \frac{16AB^2C - 64A^2BD - 3B^4 + 25A^3E}{256A^4}. \tag{9}$$

Решение уравнения (8) можно найти с помощью разложения на два квадратных уравнения [10]. Тогда нужный нам корень уравнения (6) можно записать в виде

$$x = \eta^2 = \frac{\sqrt{2z_1} + \sqrt{-2p - 2z^1 - 2q/\sqrt{2z_1}}}{2} - \frac{B}{4A}. \tag{10}$$

В равенстве (10) z_1 — корень уравнения

$$z^3 + pz^2 + \frac{p^2 - 4r}{4} z - \frac{q^2}{8} = 0, \tag{11}$$

которое всегда имеет хотя бы один положительный корень, ввиду того, что его свободный член оказывается меньше нуля [10]. Равенство (10) имеет физический смысл значения квадрата параметра порядка, если корень z_1 положителен, а кроме того, выполняется неравенство

$$2p + 2z_1 + \frac{2q}{\sqrt{2z_1}} < 0. \tag{12}$$

На основе численных оценок можно сделать следующее заключение. Решение (10) оказывается положительным в том случае, если между параметрами $u_i (i = 1, \dots, 6)$ имеют место соотношения

$$u_1 \sim u_2 \sim u_3 < 0, \quad u_4 \sim u_5 \sim u_6 > 0,$$

$$|u_1| \le u_4 \le 10|u_1|. \tag{13}$$

Значения квадрата второго параметра порядка получаются с помощью подстановки величины $x = \eta^2$ в формулу, выражающую величину y через x. В указанных выше интервалах значений параметров термодинамического потенциала ς^2 также оказывается положительной величиной, а значит, имеет место переход второго рода. Три других корня уравнения (6) в этом случае имеют отрицательные либо комплексные значения и могут быть отброшены.

Условие устойчивости этого решения

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2} & d\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta\partial\varsigma} \\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\eta\partial\varsigma} & \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\varsigma^2} \end{vmatrix} > 0, \tag{14}$$

с учетом уравнений состояния (5) сводится к следующему

$$(-4r_1 - 4u_3\varsigma^2 + 12u_4\eta^4)(u_2 + 3u_5\varsigma^2) > 2\eta^2(u_3 + 2u_6\eta^2)^2. \tag{15}$$

Снова полагая, что $u_1 \sim u_2 \sim u_3$, $u_4 \sim u_5 \sim u_6$, а $\eta \sim \varsigma \ll 1$, нетрудно убедиться, что вблизи точки фазового перехода должно выполняться неравенство

$$-4r_1 > 6u_3\eta^2. \tag{16}$$

Поскольку ниже точки фазового перехода второго рода $r_1 < 0$, то для устойчивости решения необходимо, чтобы константа u_3, а значит и u_1, u_2 были отрицательными, что совпадает с условием положительности параметров порядка. Отметим, что в полученном решении величины u_3 и u_6, описывающие взаимодействие параметров порядка, имеют разные знаки.

3. Фазовый переход первого рода

Рассмотрим теперь возможный фазовый переход первого рода. Проанализируем для этого уравнение $\Phi = \Phi_0$, принимая во внимание равенства (4). В этом случае это уравнение сводится к следующему:

$$\eta^2(-u_1\eta^2 - 2u_4\eta^4) + \varsigma^2(-u_2\varsigma^2 - 2u_5\varsigma^4) - \eta^2\varsigma^2(u_3 + 2u_6\eta^2) = 0. \tag{17}$$

Будем искать решение этого уравнения в виде

$$\eta^2 = -\frac{u_1}{2u_4} + \Delta, \quad \varsigma^2 = -\frac{u_2}{2u_5} + \Delta, \tag{18}$$

где Δ — малая поправка, возникающая из-за взаимодействия между параметрами порядка. Мы считаем ее одинаковой для обоих параметров порядка. В этом случае поправка равна

$$\Delta = -\frac{u_1u_2(u_3u_4 - u_6u_1)}{u_4(u_1^2u_5 + u_2^2u_4)}. \tag{19}$$

Из структуры этого выражения видно, что в случае, когда $u_1 \sim u_3$, а $u_4 \sim u_6$ разность $u_3u_4 - u_1u_6$ оказывается малой величиной, что может обеспечить малость самой поправки Δ.

Определим кривую фазовых переходов первого рода. Подставляя для этого равенства (18) в уравнение $\Phi = \Phi_0$, получим

$$r_1N + r_2Y - L = 0, \tag{20}$$

где

$$N = -\frac{u_1}{2u_4} + \Delta, \quad Y = -\frac{u_2}{2u_5} + \Delta,$$

$$L = \frac{u_1^3}{8u_4^2} + \frac{u_2^3}{8u_5^2} + \frac{u_1u_2}{8u_4^2u_5}(2u_3u_4 - u_6u_1) - \frac{\Delta}{4u_4u_5} \times \left(u_1u_2u_6 - u_1^2u_5 - u_2^2u_4 - (u_1u_5 + u_2u_4)\frac{2u_3u_4 - u_1u_6}{2u_4}\right). \tag{21}$$

Таким образом, равенство (20) задает неявное уравнение линии фазовых переходов первого рода. Обратим теперь внимание на следующее обстоятельство. В критической точке выполняются условия

$$u_1 = u_2 = u_3 = 0, \quad r_1 = r_2 = 0. \tag{22}$$

Поэтому линия фазовых переходов первого рода на плоскости (r_1, r_2) заканчивается в точке $(0, 0)$. В этой же точке оканчивается линия фазовых переходов второго рода. Поэтому в системе имеется критическая точка переходов второго рода, поскольку экспериментально реализуется только переход с возникновением двух параметров порядка.

4. Динамическая электрическая поляризация

В большом числе экспериментальных исследований соединений RMn_2O_5 было показано, что симметрия кристаллической структуры в результате перехода в магнитную фазу остается неизменной [11]. Поэтому будем считать, что и в случае оксида $LaMn_2O_5$ эта симметрия остается прежней.

Основное состояние спинов ионов Mn^{3+}, как уже указывалось, определяется неприводимым представлением τ_2 группы Pbam, а ионов Mn^{4+} — представлением τ_1 этой же группы. Эти представления не допускают существование электрической поляризации в основном состоянии манганата лантана. Однако, как ниже будет показано, ее появление возможно в динамических процессах при возбуждении в системе спиновых волн. Дело в том, что спиновые волны могут взаимодействовать с полярными фононными оптическими модами. Эти оптические фононные моды отвечают за одну из составных частей электрической поляризации системы. Поэтому в результате этого взаимодействия при распространении спиновых волн должна появляться и электрическая поляризация. Она имеет динамический характер и исчезает вместе с исчезновением спиновых волн в системе.

Рассмотрим возможное взаимодействие динамической электрической поляризации, связанной с оптической фононной модой, со спиновыми волнами в манганате лантана. Метод построения гамильтониана этого взаимодействия приведен в [12]. Рассмотрим сначала ионы Mn^{3+}. Прежде всего, определим динамические магнитные переменные. Как известно [7], для орторомбических кристаллов эти динамические переменные определяются теми неприводимыми представлениями, прямое произведение которых содержит представление τ_2 группы Pbam. В нашем случае этими представлениями являются τ_5 и τ_6. Базисные функции этих представлений и будут динамическими переменными. Эти функции есть $A_y^*, G_x^*, G_z, M_y^*, M_y, C_x^*, C_x$. Отметим, что переменные, помеченные звездочкой, относятся к ионам Mn^{4+}, тогда как остальные переменные относятся к ионам Mn^{3+}. Векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{M}^*$ равны

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4,$$
$$\mathbf{M}^* = \mathbf{M}_5^* + \mathbf{M}_6^* + \mathbf{M}_7^* + \mathbf{M}_8^*. \tag{23}$$

Остановимся на ситуации, когда динамическая электрическая поляризация ориентирована по оси y кристалла. Тогда взаимодействие спиновых волн с электрической поляризацией для ионов в позиции $4h$ можно записать в виде

$$\Phi_{me} = A_y P_y(\alpha_1 M_y^* + \alpha_2 C_x + \alpha_3 M_y + \alpha_4 C_x^*)$$
$$+ G_x P_y(\beta_1 M_y^* + \beta_2 C_x + \beta_3 M_y + \beta_4 C_x). \tag{24}$$

В равенстве (24) величины $\alpha_i \beta_i$ $(i = 1{-}4)$ являются константами.

Заметим, что динамические переменные, относящиеся к ионам Mn^{4+}, появляются в этом выражении в связи с тем, что спины ионов марганца в разных позициях взаимодействуют друг с другом. Для ионов в позиции $4f$ взаимодействие с поляризацией записывается так:

$$\Phi_{me}^{(4f)} = C_z^* P_y(\gamma_1 A_y^* + \gamma_2 G_x^* + \gamma_3 G_z), \tag{25}$$

где γ_j $(j = 1, 2, 3)$ — также постоянные величины. Это взаимодействие носит резонансный характер [12] и будет существенно проявляться только в той области, где частота спиновых волн совпадает с частотой оптического фонона, связанного с электрической поляризацией.

5. Заключение

В работе исследовались возможные фазовые переходы из парамагнитной фазы в антиферромагнитную структуру в соединении $LaMn_2O_5$ без учета промежуточной фазы спинового стекла. Показано, что переход, наблюдаемый экспериментально и сопровождающийся одновременным появлением дальнего магнитного порядка для ионов марганца в двух кристаллографических позициях, в рамках теории Ландау последовательно может быть описан на основе термодинамического потенциала, содержащего инварианты не выше шестой степени по двум параметрам порядка. Необходимость введения двух параметров порядка связана с тем, что магнитная структура для ионов марганца в двух кристаллографических позициях инвариантна относительно разных неприводимых представлений пространственной группы кристалла. Установлено, на основе численных оценок, что этот переход может реализоваться как переход второго рода только в том случае, когда два параметры термодинамического потенциала, описывающие взаимодействие параметров порядка, имеют разные знаки, а параметры потенциала при инвариантах четвертой степени оказываются одного порядка по величине и имеют один и тот же знак. Одинаковыми по порядку величины и знаку в этом случае должны быть и параметры при инвариантах шестой степени.

При нарушении этих условий в системе происходит фазовый переход первого рода. Точка $(0, 0)$ в плоскости (r_1, r_2) оказывается критической точкой линии фазовых переходов второго рода.

Из соображений симметрии ясно, что основное состояние системы в антиферромагнитной фазе не допускает существование статической электрической поляризации, поскольку компоненты поляризации являются базисными функциями представлений, нарушающих инвариантность дальнего магнитного порядка. Однако электрическая поляризация может появиться в динамических процессах при взаимодействии спиновых волн с полярными оптическими фононами, приводящими к электрической поляризации системы.

Список литературы

[1] A. Munoz, J.A. Alonso, M.A. Cassais, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz. Eur. J. Inorg. Chem. 685 (2005).
[2] В.В. Меньшенин. ЖЭТФ **135**, 236 (2009).
[3] A.Munoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, V. Pomjakushin, G. Andre. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 076003 (2012).
[4] В.В. Меньшенин. ЖЭТФ **147**, 1179 (2015).
[5] В.В. Меньшенин. ЖЭТФ **149**, 165 (2016).
[6] В.В. Меньшенин, Н.Н. Гапонцева. ФПСМ **12**, 423 (2015).
[7] Е.А. Туров, А.В. Колчанов. В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. Физматлит, М. (2001). 560 с.
[8] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления федоровских групп. Наука, М. (1986). 367 с.
[9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976). 520 с.
[10] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике. Наука, М. (1970). 719 с.
[11] R.G. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, J. Rodriguez-Carvajal. Phys. Rev. B **71**, 214402 (2005).
[12] В.В. Меньшенин. ФММ **115**, 1121 (2014).