

Несоизмеримые магнитные структуры ромбоэдрического гейзенберговского антиферромагнетика

С. Н. Мартынов¹⁾

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 23 апреля 2013 г.

После переработки 27 мая 2013 г.

Для ромбоэдрического антиферромагнетика симметрии $R\bar{3}m$ с фрустрированным обменом в базисной плоскости и конкуренцией обменов между ближайшими и вторыми соседними плоскостями рассчитана фазовая диаграмма основного состояния. Диаграмма содержит фазы коллинеарного антиферромагнитного упорядочения разных типов, разделенные пятью несоизмеримыми магнитными состояниями геликоидального типа, различающимися по типу упорядочения и направлению вектора модуляции. Соизмеримые и несоизмеримые фазы сходятся в мультикритических точках, лежащих на линии, соответствующей антиферромагнетика с неискаженной простой кубической решеткой.

DOI: 10.7868/S0370274X13130055

Возросший в последнее десятилетие интерес к несоизмеримым магнитным структурам (НМС) в большой степени стимулирован обнаружением у многих из них мультиферроидных свойств [1]. Спиральное упорядочение спинов сопровождается исчезновением центра симметрии и вызывает появление электрической поляризации. Во многих механизмах ферроэлектрического эффекта [2–4] локальная поляризация \mathbf{p}_{ij} связана с неколлинеарностью спинов. Так, для модели с обратным эффектом взаимодействия Дзялошинского–Мория [4]

$$\mathbf{p}_{ij} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j), \quad (1)$$

где \mathbf{e}_{ij} – единичный вектор, соединяющий спины. В результате как направление спонтанной поляризации, так и магнитоэлектрический эффект (зависимость поляризации от приложенного магнитного поля) определяются ориентацией векторов модуляции и поляризации НМС. При описании НМС с большими векторами модуляции, когда углы между взаимодействующими спинами сравнимы с 90° , в качестве механизма формирования структуры прежде всего рассматривается конкуренция (фрустрация) симметричных обменов. Антисимметричный обмен Дзялошинского–Мория для ионов переходной группы относительно мал и приводит к образованию длиннопериодических структур [5]. Для квазиодномерных магнитных структур с конкуренцией обменов между ближайшими (J_{nn}) и вторыми (J_{nkn}) магнитными соседями в цепочке, например LiCu_2O_2

[6], LiCuVO_4 [7], CuCl_2 [8] и CuBr_2 [9], вектор модуляции направлен вдоль цепочки. В этих мультиферроиках $J_{nkn} \geq J_{nn}$, что приводит к большой неколлинеарности спинов. В мультиферроике CuO с максимальной температурой возникновения магнитно-индуцированной электрической поляризации большое число конкурирующих обменов приводит к основному состоянию, которое квазивырождено по ориентации магнитных моментов в соседних плоскостях [10, 11]. В результате переход в длиннопериодическую геликоидальную фазу с промежуточным относительно кристаллических осей направлением вектора модуляции сопровождается разворотом моментов в соседних плоскостях на угол, близкий к 90° (переход от антиферромагнитного упорядочения AF1 в модулированную фазу AF2 [10]). Последнее дает основной вклад в электрическую поляризацию. В гексагональных и ромбоэдрических магнетиках геометрическая фрустрация антиферромагнитного (АФ) обмена в плоскостях с треугольной решеткой векторных спинов инициирует 120-градусную ориентацию магнитных моментов. Возникновение НМС в ряде таких систем также сопровождается появлением электрической поляризации [4, 12, 13]. С учетом прямой зависимости поляризации от неколлинеарности магнитных моментов (1) такие геометрически фрустрированные магнетики рассматриваются как перспективные кандидаты в мультиферроики с сильной магнитоэлектрической связью [12]. Вопрос о допустимых видах НМС в трехмерных фрустрированных магнетиках такой симметрии до настоящего времени не рассматривался. Це-

¹⁾e-mail: unonav@iph.krasn.ru

лью данной работы является определение вида и условий возникновения НМС в ромбоэдрическом антиферромагнетике симметрии $R3m$ с геометрической фрустрацией обмена между ближайшими магнитными соседями в базисной плоскости и конкурентной обменных взаимодействий между ближайшими и вторыми соседними плоскостями.

Гамильтониан модели имеет вид

$$H = J_1 \sum_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{ij'} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{j'} + J_{20} \sum_{ij''} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{j''}, \quad (2)$$

где J_1 и J_2 – обмены между ближайшими и вторыми соседними плоскостями соответственно, а J_{20} – обмен между спинами в базисной плоскости (111) (рис. 1).

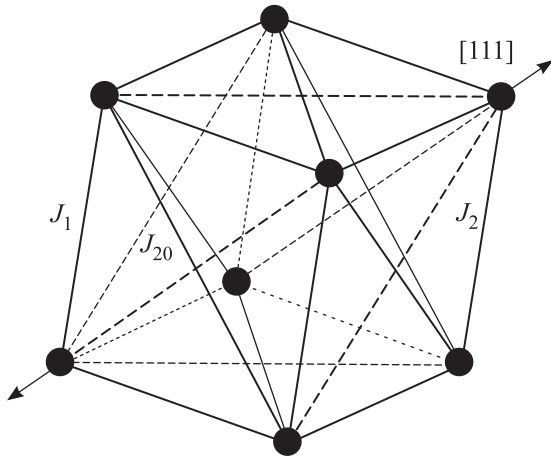


Рис. 1. Обменные взаимодействия в элементарной ячейке ромбоэдрического кристалла

В отсутствие ромбоэдрического искажения в простой кубической решетке ($J_2 = J_{20}$) существуют два типа коллинеарного упорядочения в зависимости от соотношения между АФ-обменами J_1 и J_2 [14]. Первый тип (AF1) представляет собой плоскости спинов с параллельной ориентацией, ортогональные пространственным диагоналям куба. Между соседними плоскостями устанавливается антиферромагнитный порядок. Такая структура имеет минимальную энергию по обмену J_1 и полностью фрустрирована по обмену J_2 . Вторым типом упорядочения (AF2) представляет собой плоскости АФ-упорядоченных спинов, повторяющиеся вдоль одной из осей кристалла (a , b или c). Такая структура частично фрустрирована по обоим обменам. Ромбоэдрическое искажение (вдоль диагонали [111] на рис. 1) сохраняет оба типа АФ-упорядочения, изменяя обменную энергию. Нормированная на $J_{20}S^2$ энергия одного спина в основном состоянии для AF1 и AF2 принимает вид

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 3 - 3j_1 + 3j_2, \\ \epsilon_2 &= -1 - j_1 - j_2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $j_1 = J_1/J_{20}$, $j_2 = J_2/J_{20}$. На фазовой плоскости ($j_1 j_2$) граница между фазами AF1 и AF2 представляет собой прямую

$$j_2 = 0.5j_1 - 1. \quad (4)$$

В трехмерной решетке НМС представляет собой плоскости коллинеарно (ферро- или антиферромагнитно) ориентированных спинов, поворачивающихся на постоянный угол φ при смещении от плоскости к плоскости. Случай с неколлинеарной ориентацией спинов в исходных плоскостях мы рассмотрим позднее. Необходимым условием существования такой структуры является наличие в исходной неизмеримой конфигурации спинов фрустрированной (положительной) обменной энергии взаимодействий с плоскостями, следующими за ближайшей: второй (ϵ_{2n}), третьей (ϵ_{3n}) и более дальними. В ромбоэдрически искаженной кубической решетке (рис. 1) существует 10 вариантов выбора исходных плоскостей спинов с энергией $\epsilon_{2n} \neq 0$. Варианты с исходными плоскостями, имеющими взаимодействия с более дальними соседними плоскостями, несоизмеримых состояний не дают. В зависимости от типа упорядочения спинов в исходных плоскостях и, следовательно, энергии обменных связей внутри исходной плоскости (ϵ_0) и между плоскостями (ϵ_{1n} и ϵ_{2n}) при различных соотношениях между обменами (2) возникают различные НМС. Упорядочение AF1 симметрично относительно ромбоэдрической оси. Операции симметрии объединяют исходные плоскости в 4 подгруппы, инвариантные относительно энергий обменных взаимодействий ϵ_0 , ϵ_{1n} и ϵ_{2n} : $(111)_1$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_1$, $\{110\}_1$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}_1$. Здесь и далее плоскости обозначены в ромбоэдрическом базисе. Нижний индекс указывает на тип магнитного упорядочения в плоскости. Остальные плоскости в трех последних подгруппах получаются перестановкой индексов. Коллинеарное упорядочение AF2 понижает симметрию, выделяя одно из направлений в кристалле (a , b или c). В результате 10 плоскостей монокристалла с направлением повторения АФ-плоскости вдоль оси c объединяются в 7 подгрупп: $(111)_2$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}'_2$, $(11\bar{1})_2$, $(110)_2$, $(\bar{1}\bar{1}0)_2$, $\{101\}'_2$, $\{\bar{1}0\bar{1}\}'_2$. Штрих при обозначении подгрупп означает перестановку только первых двух индексов. Так как коллинеарное упорядочение первого типа полностью фрустрировано по обменам со вторыми соседями, J_2 и J_{20} , все плоскости с таким типом упорядочения имеют фрустрированные обмены со вторыми соседними плоскостями ($\epsilon_{2n} > 0$). Из

плоскостей со вторым типом упорядочения это необходимое условие выполняется только для плоскостей $(11\bar{1})_2$, $(110)_2$ и $(1\bar{1}0)_2$. Энергия каждого спина в геликоидальной фазе имеет вид

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{1n} \cos \varphi + \epsilon_{2n} \cos 2\varphi. \quad (5)$$

Решение с $\varphi = 0$ дает энергии фаз AF1 и AF2 (3):

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{1n} + \epsilon_{2n} = \epsilon_{1,2}. \quad (6)$$

Минимизация энергии по углу геликоида φ дает равновесное значение $\cos \varphi$ и пороговое условие на энергии $\epsilon_{1n}, \epsilon_{2n}$, при выполнении которого геликоидальное решение существует:

$$\cos \varphi = -\epsilon_{1n}/4\epsilon_{2n}, \quad 4\epsilon_{2n} > |\epsilon_{1n}|. \quad (7)$$

При выполнении порогового условия энергия на спин геликоида имеет вид

$$\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{2n} - \epsilon_{1n}^2/8\epsilon_{2n}. \quad (8)$$

Несоизмеримые магнитные структуры с исходными плоскостями $\{11\bar{1}\}_1$ и $\{110\}_1$ имеют энергию, большую по сравнению с остальными соизмеримыми и несоизмеримыми структурами при любых АФ-обменах (2). Остальные пять НМС являются основными состояниями в различных областях фазовой плоскости $(j_1 j_2)$. Пороговые условия, значения $\cos \varphi$ и энергии геликоидальных состояний с исходными плоскостями $(klm)_{1,2}$ имеют вид

$$\begin{aligned} (111)_1: \quad & j_2 > j_1/4, \quad \cos \varphi = -j_1/4j_2, \\ & \epsilon = \epsilon_1 - 3(4j_2 - j_1)^2/8j_2; \\ \{1\bar{1}0\}_1: \quad & j_2 > j_1 - 3, \quad \cos \varphi = (j_1 - j_2 - 1)/2, \\ & \epsilon = \epsilon_1 - (3 + j_2 - j_1)^2/2; \\ (11\bar{1})_2: \quad & j_2 > 2 + j_1/4, \quad \cos \varphi = j_1/4(j_2 - 2), \\ & \epsilon = \epsilon_2 - (4j_2 - j_1 - 8)^2/8(j_2 - 2); \\ (110)_2: \quad & j_2 > j_1 + 1, \quad \cos \varphi = -(j_1 + j_2 + 1)/2j_2, \\ & \epsilon = \epsilon_2 - (j_1 - j_2 + 1)^2/2j_2; \\ (1\bar{1}0)_2: \quad & j_2 < 1 - j_1, \quad \cos \varphi = -(j_1 + j_2 + 1)/2, \\ & \epsilon = \epsilon_2 - (j_1 + j_2 - 1)^2/2, \end{aligned} \quad (9)$$

где ϵ_1, ϵ_2 – энергии коллинеарных фаз (3). Спины в плоскостях $(111)_1$, $(110)_2$ и $(1\bar{1}0)_2$ ориентированы ферромагнитно, а в $\{1\bar{1}0\}_1$ и $(11\bar{1})_2$ – антиферромагнитно.

Границы между соизмеримыми и несоизмеримыми фазами на фазовой плоскости определяются из равенства энергий (3) и (9). Фазовая диаграмма (рис. 2) состоит из прямых линий фазовых переходов

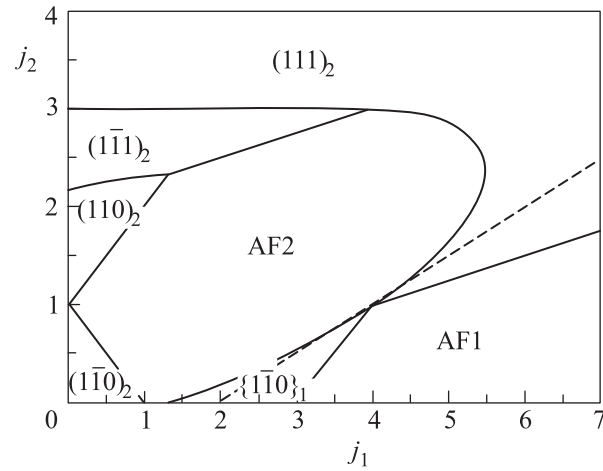


Рис. 2. Фазовая диаграмма магнитных состояний ромбоэдрического кристалла. Штриховая линия – граница между коллинеарными фазами AF1 и AF2 без учета влияния геликоидальных фаз $(klm)_{1,2}$ (4)

второго рода, на которых возникают НМС с $\varphi \rightarrow 0$, и кривых фазовых переходов первого рода, где НМС появляется с конечным $\varphi > 0$. При этом происходит смена типа упорядочения в плоскостях. На границах между разными геликоидальными фазами меняется как величина вектора модуляции (значение φ), так и его направление. В мультикритической точке $j_1 = 4, j_2 = 1$ сходятся две соизмеримые и две несоизмеримые фазы. В этой точке сходятся линии пороговых условий на возникновение всех несоизмеримых фаз с первым типом упорядочения в исходных плоскостях $(klm)_1$, в том числе и с большой энергией. Линии пороговых условий для геликоидов $(klm)_2$ сходятся во второй мультикритической точке, $j_1 = 0, j_2 = 1$. Указанные точки находятся на прямой $j_2 = 1$, соответствующей неискаженной кубической решетке и являющейся единственной прямой на фазовой плоскости, на которой нет несоизмеримых фаз. В начале координат, $j_1 = 0, j_2 = 0$ несоизмеримая фаза $(1\bar{1}0)_2$ непрерывно переходит в 120-градусное упорядочение спинов в треугольной ромбоэдрической плоскости. Полученная фазовая диаграмма тривиально обобщается на случай ферромагнитного обмена между соседними базисными плоскостями (111) ($J_1 < 0$) путем отражения относительно оси j_2 (рис. 2). При этом упорядочение в плоскостях меняется с ABCABC на $A(-B)C(-A)B(-C)$, где знак “минус” означает изменение направления всех спинов на противоположное в данной плоскости при каждом типе упорядочения. Тип коллинеарного упорядочения AF2 переходит в третий тип коллинеарного антиферромагнитного упорядочения AF3, а AF1 – в фер-

ромагнитное упорядочение всех спинов. При этом появляется третья мультикритическая точка $j_1 = -4$, $j_2 = 1$. Обобщение на случай с ферромагнитным обменом $J_2 < 0$ не столь тривиально и требует отдельного рассмотрения.

В кристаллах с числом магнитных соседей по каждому типу АФ-обмена, кратным трем, возможно существование четырехподрешеточного неколлинеарного упорядочения, как это имеет место в геометрически фрустрированных антиферромагнетиках с пирохлорной решеткой [15] (рис. 3). Без учета до-

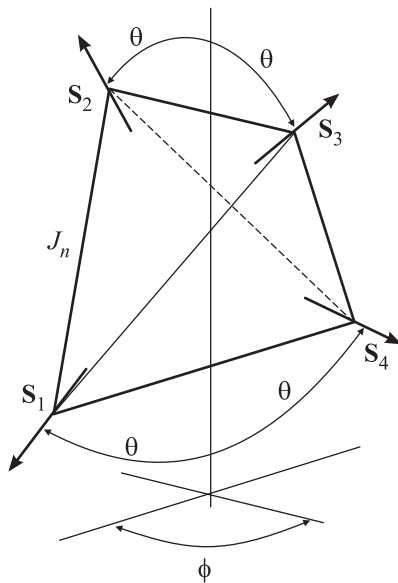


Рис. 3. Ориентация спинов при четырехподрешеточном упорядочении

полнительных анизотропных взаимодействий такое основное состояние непрерывно вырождено по углам θ и ϕ , что приводит к отсутствию дальнего магнитного порядка при нулевой температуре. В ромбоэдрической решетке спинов также возможно четырехподрешеточное упорядочение, при котором спины каждой подрешетки взаимодействуют только со спинами трех остальных подрешеток по всем трем типам обменов (2) (рис. 4). Энергия такого упорядочения совпадает с ϵ_2 . При компланарной ориентации спинов подрешеток ($\phi = 0$) возможно геликоидальное упорядочение с сохранением общей компланарности. Однако при этом происходит усиление пороговых условий по сравнению с коллинеарным упорядочением второго типа (AF2) в плоскостях. Для НМС с исходной плоскостью $(11\bar{1})$ получаем

$$(j_2 - 1) \cos(2\theta) > 1 + j_1/4. \quad (10)$$

Для одинаковых значений обменов энергия геликоида с $(11\bar{1})_2$ всегда ниже энергии геликоида с $\theta > 0$.

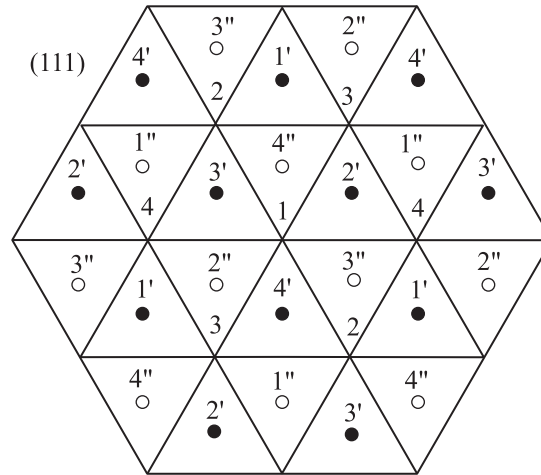


Рис. 4. Проекция на базисную плоскость (111) четырех магнитных подрешеток. Спины каждой подрешетки базисной плоскости взаимодействуют только со спинами остальных подрешеток как в плоскости (сплошные линии), так и между соседними ближайшими (черные кружки) и следующими за ближайшими (белые кружки) плоскостями

Изменение пороговых условий и энергий происходит и для НМС с другими исходными плоскостями. Это означает, что и в области AF2 (см. рис. 2), где геликоиды не являются основным состоянием, энергия возбужденных состояний коллинеарного упорядочения ниже энергии возбуждений неколлинеарных состояний. Следовательно, при конечной температуре свободная энергия коллинеарного упорядочения понижается относительно энергии неколлинеарных состояний, что приводит к упорядочению через беспорядок [15, 16]. Снятие непрерывного вырождения несоизмеримыми состояниями происходит как вне, так и внутри области AF2 (см. рис. 2).

При отсутствии центра инверсии между взаимодействующими спинами появляется дополнительный механизм спиновой неколлинеарности – антисимметричный обмен Дзялошинского–Мория (DM) $\sum_{ijn} \mathbf{D}_n (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, где n – индекс соответствующих обменных связей в (2). Он может приводить или к слабому ферромагнетизму [17], или к несоизмеримой магнитной структуре [18], снимая вырождение фазы AF2 [19]. В первом случае фазы AF1 и AF2 становятся слабоферромагнитными, а геликоидальные состояния (9) – модулированными (двойными) геликоидами подобно НМС высокотемпературной фазы в CuV_2O_4 [20]. Во втором случае несоизмеримая модуляция фаз AF1 и AF2 будет зависеть от распределения направлений векторов Дзялошинского \mathbf{D}_n и их абсолютных значений. При доминировании ком-

понент \mathbf{D}_1 и \mathbf{D}_2 вдоль направления $[111]$ НМС в этих фазах будут иметь волновой вектор $\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{k})$. Фазовая граница между $AF1$ и $(111)_1$ исчезнет, так как обе фазы будут иметь одинаковые направления векторов модуляции и тип магнитного порядка в исходной плоскости. Остальные фазовые границы сохранятся, поскольку переход через них сопровождается изменением или параметра порядка в плоскостях, или направления вектора \mathbf{k} . Вид НМС усложнится, однако величина неколлинеарности соседних взаимодействующих спинов и, следовательно, величина поляризации в ферроэлектрике (1) будут определяться наиболее сильным механизмом несоизмеримости. Для ионов переходной группы с малым вкладом спин-орбитального взаимодействия изменение энергии соизмеримых и несоизмеримых фаз окажется порядка D_n^2/J_n . Соответственно изменение пороговых условий и границ между фазами будет иметь тот же порядок величины.

Суммируя вышеизложенное, отметим, что существование пяти различных геликоидальных структур является характерной особенностью данного типа кристаллической решетки. В других фрустрированных решетках при выполнении соответствующих пороговых соотношений на обменные взаимодействия будет существовать свой набор НМС. Например, в объемцентрированной тетрагональной решетке с тремя ближайшими обменами может возникнуть только геликоид с вектором модуляции вдоль тетрагональной оси [21]. Однако искажение ромбоэдрического кристалла, приводящее к понижению симметрии (например, до моноклинной симметрии $C2/m$, как это происходит в делафоссите $CuFeO_2$ [4, 22] при понижении температуры), может привести к изменению количества допустимых НМС только через изменение соответствующих обменов и, как следствие, пороговых условий. Следовательно, исчезновение НМС, существующих в высокосимметричной фазе, и появление новых в низкосимметричной (в фазовом пространстве большей размерности) возможны прежде всего в окрестностях мультикритических (в том числе трикритических) точек высокосимметричной фазы. Можно сформулировать следующее топологическое правило: фазовая диаграмма частично фрустрированного гейзенберговского магнетика состоит из соизмеримых фаз, разделенных несоизмеримыми фазами, и мультикритических точек, лежащих на линии высокосимметричной фазы.

Автор благодарен А.И. Панкрацу за полезные обсуждения.

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature (London) **423**, 55 (2003); S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
2. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005); M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006); A. S. Moskvin, Yu. D. Panov, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **79**, 104112 (2009).
3. I. A. Sergienko and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
4. T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073702 (2007).
5. Ю. А. Изюмов, Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах, М.: Энергоатомиздат, 1987.
6. T. Matsuda, A. Zheludev, B. Roessli et al., Phys. Rev. B **72**, 014405 (2005); S. Park, Y. I. Choi, C. I. Zhang, and S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **98**, 057601 (2007); Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 023708 (2007).
7. H. J. Xiang and M.-H. Whangbo, Phys. Rev. Lett. **99**, 257203 (2007); Y. Yasui, Y. Naito, K. Sato et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 023712 (2008).
8. M. G. Banks, R. K. Kremer, C. Hoch et al., Phys. Rev. B **80**, 024404 (2009); S. Seki, T. Kurumaji, S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B **82**, 064424 (2010).
9. C. Lee, J. Liu, M.-H. Whanbo et al., Phys. Rev. B **86**, 060407(R) (2012).
10. G. Giovannetti, S. Kumar, A. Stroppa et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 026401 (2011).
11. P. Babkevich, A. Poole, R. D. Johnson et al., Phys. Rev. B **85**, 134428 (2012); G. Jin, K. Cao, G.-C. Guo, and L. He, Phys. Rev. Lett. **108**, 187205 (2012); R. Villareal, G. Quirion, M. L. Plumer et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 167206 (2012).
12. T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. B **73**, 220401(R) (2006).
13. R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 087201 (2012); N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 097203 (2012).
14. D. ter Haar and M. E. Lines, Phyl. Trans. A **254**(1046), 521 (1962).
15. R. Moessner and J. T. Chalker, Phys. Rev. B **58**, 12049 (1998).
16. J. Villain, R. Bidaux, J. P. Canon, and R. J. Conte, J. Phys. (Paris) **41**, 1263 (1980); Е. Ф. Шендер, ЖЭТФ **83**, 326 (1982); C. L. Henley, J. Appl. Phys. **61**, 3962 (1987).
17. I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958); T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
18. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964).
19. M. Elhajal, B. Chanals, R. Sunyer, and C. Lacroix, Phys. Rev. B **71**, 094420 (2005).
20. С. Н. Маргынов, ЖЭТФ **136**, 1134 (2009).
21. Дж. Смарт, Эффективное поле в теории магнетизма, М.: Мир, 1968.
22. Y. Tanaka, N. Terada, T. Nakajima et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 127205 (2012).