

ТЕРМОДИНАМИКА СПИНОВОГО ЛЬДА В «ШАТАЮЩЕМСЯ» И ПРЯМОМ В НАПРАВЛЕНИИ [111] ПОЛЯХ В ПРИБЛИЖЕНИИ КЛАСТЕРОВ

В. И. Зиненко, М. С. Павловский*

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук —
Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 18 июля 2016 г.

Для соединений редкоземельных окислов со структурой пирохлора и общей формулой $\text{Re}_2^{3+}\text{Me}_2^{4+}\text{O}_7^{2-}$ исследованы низкотемпературные термодинамические свойства спинового льда в «шатающемся» (staggered) и прямом в направлении [111] полях. Расчеты проведены в приближении кластеров. Проведено сравнение с экспериментальными данными температурных зависимостей теплоемкости и энтропии для соединения $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при разных значениях внешнего поля в направлении [111]. Также проведено сравнение экспериментальных и вычисленных термодинамических величин для соединения $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов рутения, которое приводит к возникновению «шатающегося» поля, действующего на систему редкоземельных ионов. Вычисленные температурные зависимости теплоемкости и энтропии хорошо согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0044451017020134

1. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства геометрически фрустрированных магнитных систем привлекают внимание исследователей в течение многих десятилетий. В таких системах основное состояние имеет высокую степень вырождения, что приводит к остаточной энтропии при $T = 0$ и часто необычному поведению термодинамических величин в области низких температур. После открытия состояния спинового льда в соединениях со структурой пирохлора [1, 2] интерес к изучению геометрически фрустрированных магнетиков значительно возрос и к настоящему времени имеется большое число работ, посвященных исследованию свойств спинового льда (см., например, обзоры [3, 4]).

В соединениях со структурой пирохлора, содержащих редкоземельные ионы, эти ионы формируют трехмерную сетку связанных вершинами тетраэдров. Поскольку спины f -электронов редкоземельных элементов имеют большой магнитный момент, их можно трактовать как классические переменные

и при достаточно низких температурах их поведение описывается как изинговский дублет, направленный вдоль оси, соединяющей центр тетраэдра с его вершиной. Геометрическая фрустрация вызвана, с одной стороны, неколлинеарностью кристаллического поля и эффективного магнитного взаимодействия, а с другой стороны, тем обстоятельством, что оси направления изинговского дублета в элементарной ячейке фиксированы и разные. В результате имеется шесть возможных конфигураций для каждого тетраэдра с одинаковой энергией, которая соответствует минимуму свободной энергии, и, таким образом, основное состояние системы магнитных моментов редкоземельных ионов является бесконечно вырожденным.

Низкотемпературная физика спинового льда как в отсутствие, так и при приложении внешнего магнитного поля экспериментально исследована для многих соединений со структурой пирохлора [1–4].

Теоретическое исследование влияния внешнего магнитного поля на термодинамические свойства спинового льда проводилось как численными расчетами методом Монте-Карло, так и аналитически на решетке Бете в приближении Бете–Пайерлса [5, 6]. В то же время среди кристаллов со структурой пирохлора, содержащих редкоземель-

* E-mail: zvi@iph.krasn.ru

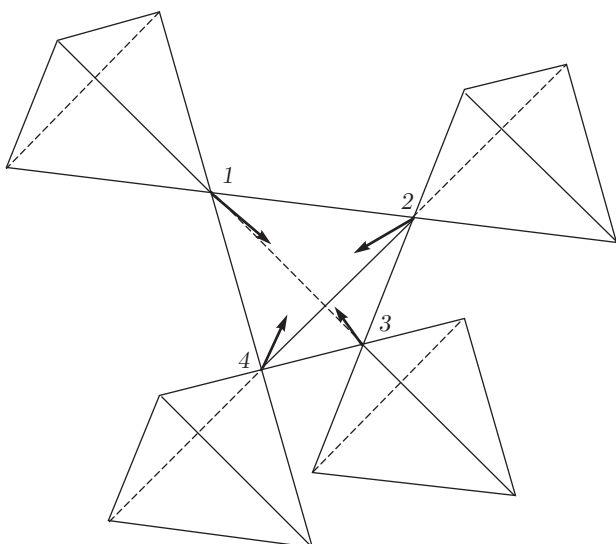


Рис. 1. Фрагмент структуры пирохлора, соединенные между собой вершинами тетраэдров из ионов редкоземельного элемента и векторы направления изинговского дублета

ные ионы $R_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ (R — редкоземельный элемент), имеются соединения, в которых четырехвалентный металл B^{4+} имеет ненулевой магнитный момент. Экспериментально обнаружено, что, например, в соединениях $Pr_2Ru_2O_7$ [7], $R_2Ru_2O_7$ ($R = Gd-Yb$) [8], $Ho_2Os_2O_7$ [9] при температурах порядка нескольких десятков кельвинов происходит антиферромагнитный фазовый переход в магнитной системе ионов B^{4+} .

Исследование влияния антиферромагнитного упорядочения в системе магнитных ионов B^{4+} на термодинамические свойства спинового льда в магнитной системе редкоземельных ионов на решетке пирохлора является целью данной работы.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ СРЕДНИХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЧЕТЫРЕХЧАСТИЧНОГО КЛАСТЕРА

Ниже будет рассматриваться только магнитная система редкоземельных ионов, а наличие антиферромагнитного упорядочения в системе ионов B^{4+} будет учитываться как поле S , действующее на магнитные моменты редкоземельных ионов. На рис. 1 показаны фрагмент решетки пирохлора редкоземельных ионов и векторы направления изинговского дублета в элементарной ячейке.

Основное состояние системы магнитных ионов редкоземельного элемента можно рассматривать

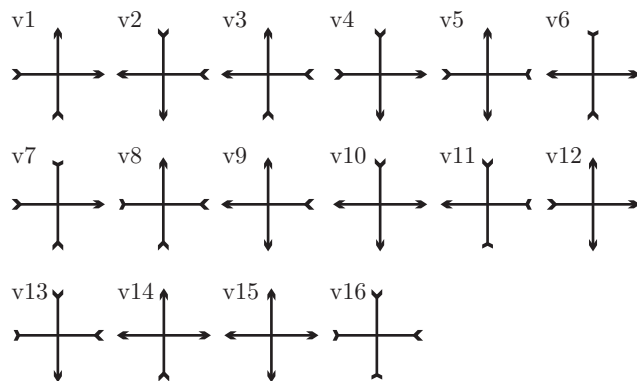


Рис. 2. Вершинные конфигурации спинов тетраэдра ионов редкоземельного элемента

как вершину с одной из возможных шестнадцати конфигураций спинов тетраэдра. Вершинные конфигурации спинов тетраэдра показаны на рис. 2. Шесть конфигураций, «разрешенные правилом льда», v_1-v_6 (т.е. two-in-two-out), имеют одинаковую энергию, которую мы принимаем за нуль. Восемь конфигураций v_7-v_{14} (четыре с положительным магнитным зарядом и четыре — с отрицательным) также имеют одинаковую энергию ϵ . Ниже, для простоты, энергию дважды заряженных конфигураций (v_{15} и v_{16}) мы положили равной $\omega = 2\epsilon$.

Положим $\sigma_i^z = \pm 1$ для двух возможных направлений магнитного момента редкоземельного иона внутрь или наружу тетраэдра. Тогда гамильтониан модели может быть записан как гамильтониан модели Изинга с взаимодействием спинов, примыкающих к каждой вершине (см., например, [10]).

Для учета «патающегося» (staggered) поля S , действующего на магнитные моменты редкоземельного иона со стороны антиферромагнитно упорядоченных ионов B^{4+} , примем во внимание особенности структуры пирохлора. В этой структуре система ионов B^{4+} также формирует трехмерную сетку тетраэдров, связанных между собой вершинами, при этом каждый редкоземельный ион имеет шесть ближайших соседей ионов B^{4+} . На рис. 3 показан фрагмент структуры пирохлора, содержащий тетраэдр ионов R^{3+} и ближайшее окружение ионами B^{4+} каждого иона R^{3+} . Как можно видеть из этого рисунка, при антиферромагнитном упорядочении в системе ионов B^{4+} на два иона R^{3+} в тетраэдре (обозначены «1» и «2» на рис. 3) действует суммарное поле S со знаком «-», а на два других иона (обозначены «3» и «4» на рис. 3) действует суммарное поле S со знаком «+».

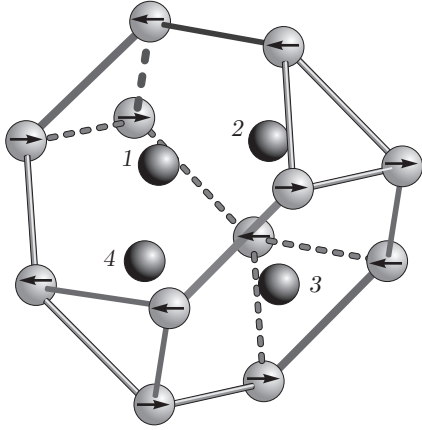


Рис. 3. Фрагмент структуры пирохлора, содержащий тетраэдр ионов R^{3+} (черные шары) и ближайшее окружение ионами V^{4+} (серые шары) каждого иона R^{3+} . Черными стрелками показаны направления магнитных моментов ионов V^{4+} при антиферромагнитном упорядочении

Для описания термодинамических свойств модели используем приближение кластеров и рассмотрим простейший кластер из четырех спинов, аналогично тому, что использовался в теории сегнетоэлектриков типа KDP [11].

В этом приближении, с учетом действия «шатающегося» поля, показанного на рис. 3, средняя энергия для одной вершины имеет вид

$$E = \langle \mathcal{H}_{cl} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \langle \mathcal{H}_i \rangle = \langle \mathcal{H}_{int} - \varphi_1 \sigma_1^z - \varphi_2 \sigma_2^z - \varphi_3 \sigma_3^z - \varphi_4 \sigma_4^z - S(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + S(\sigma_3^z + \sigma_4^z) - H(\sigma_1^z - \sigma_2^z - \sigma_3^z - \sigma_4^z) - \frac{1}{2} \langle (2\varphi_1 + S + H)\sigma_1^z \rangle - \frac{1}{2} \langle (2\varphi_2 + S - H)\sigma_2^z \rangle - \frac{1}{2} \langle (2\varphi_3 - S - H)\sigma_3^z \rangle - \frac{1}{2} \langle (2\varphi_4 - S - H)\sigma_4^z \rangle, \quad (1)$$

где \mathcal{H}_{int} включает взаимодействие спинов «1», «2», «3», «4» друг с другом, φ_i — поле, действующее на i -й спин от каждой примыкающей вершины. В (1) мы включили внешнее магнитное поле H в направлении [111], индуцирующее состояние магнитных монополей, с целью сравнения с экспериментальными данными по исследованию низкотемпературной термодинамики во внешнем поле в оксидах редкоземельных элементов со структурой пирохлора.

Для вычисления среднего значения энергии (1) в приближении кластеров матрицы плотности ρ_k k -го кластера описываются выражением $\rho_k = \text{const} \times$

$\times \exp(-\beta \mathcal{H}_k)$, где \mathcal{H}_k , кластерный \mathcal{H}_{cl} и одночастичный \mathcal{H}_i — гамильтонианы, определенные в формуле (1) работы [11], $\beta = 1/T$ ($k_B = 1$). Свободная энергия находится путем интегрирования по β соотношения $E = \partial(\beta F)/\partial\beta$:

$$\beta F = -\ln Z_{cl} + \frac{1}{2} \ln Z_1 + \frac{1}{2} \ln Z_2 + \frac{1}{2} \ln Z_3 + \frac{1}{2} \ln Z_4. \quad (2)$$

Здесь Z_{cl} и Z_i — кластерная и одночастичные статистические суммы:

$$\begin{aligned} Z_{cl} = & 2[\text{ch} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2H) + \\ & + \text{ch} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2H) + \\ & + \text{ch} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 4S + 2H) + \\ & + e^{-\beta\varepsilon}(\text{ch} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2S) + \\ & + \text{ch} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2S) + \\ & + \text{ch} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 2S + 4H) + \\ & + \text{ch} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2S)) + \\ & + e^{-2\beta\varepsilon} \text{ch} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2H)], \\ Z_1 = & 2 \text{ch} \beta(2\varphi_1 + S + H), \\ Z_2 = & 2 \text{ch} \beta(2\varphi_2 + S - H), \\ Z_3 = & 2 \text{ch} \beta(2\varphi_3 - S - H), \\ Z_4 = & 2 \text{ch} \beta(2\varphi_4 - S - H). \end{aligned} \quad (3)$$

Поля φ_i находятся из условия минимума свободной энергии $\partial F/\partial\varphi_i = 0$ и определяются из следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} & \text{sh} \beta(-\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - S - 3H) + \\ & + \text{sh} \beta(-\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + S + H) + \\ & + \text{sh} \beta(-\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 3S + H) + \\ & + e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh} \beta(-\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + S - H) + \\ & + \text{sh} \beta(-\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + S - H) + \\ & + \text{sh} \beta(-\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + S + 3H) + \\ & + \text{sh} \beta(-\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 3S - H)) + \\ & + e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh} \beta(-\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - S + H) = 0, \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{sh} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - S - H) - \\ & - \text{sh} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + S + H) + \\ & + \text{sh} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 3S + 3H) + \\ & + e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + S + H) + \\ & + \text{sh} \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + S + H) - \\ & - \text{sh} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 3S + 3H) - \\ & - \text{sh} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - S - H)) - \\ & - e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh} \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + S + H) = 0, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + S - H) - \\
& \quad - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - S + H) - \\
& \quad - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 3S + H) - \\
& \quad - e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + S - H) - \\
& \quad - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 3S + H) + \\
& \quad + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + S + 3H) - \\
& \quad - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - S + H)) + \\
& + e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + S + 3H) = 0, \quad (6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + S - H) + \\
& \quad + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + S + 3H) - \\
& \quad - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 3S + H) + \\
& \quad + e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 3S + H) - \\
& \quad - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + S - H) - \\
& \quad - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + S + 3H) + \\
& \quad + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - S + H)) - \\
& - e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - S + H) = 0. \quad (7)
\end{aligned}$$

Средние значения $\langle \sigma_i^z \rangle$ определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_1^z \rangle = & \frac{2}{Z_{cl}} [\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2H) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2H) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 4S + 2H) + \\
& + e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2S) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2S) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 2S + 4H) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2S)) + \\
& + e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2H)], \quad (8)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_2^z \rangle = & \frac{2}{Z_{cl}} [\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2H) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2H) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 4S + 2H) + \\
& + e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2S) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2S) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 2S + 4H) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2S)) - \\
& - e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2H)], \quad (9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_3^z \rangle = & \frac{2}{Z_{cl}} [\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2H) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2H) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 4S + 2H) - \\
& - e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2S) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2S) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 2S + 4H) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2S)) + \\
& + e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2H)], \quad (10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_4^z \rangle = & \frac{2}{Z_{cl}} [\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2H) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2H) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 4S + 2H) + \\
& + e^{-\beta\varepsilon}(\text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + 2S) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2S) - \\
& - \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 2S + 4H) + \\
& + \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2S)) - \\
& - e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh } \beta(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + 2H)]. \quad (11)
\end{aligned}$$

Энтропия и удельная теплоемкость задаются выражениями

$$S_m = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{H=0}, \quad C_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{H=0}. \quad (12)$$

Выражения (2)–(12) определяют термодинамику системы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Прежде всего отметим, что в отсутствие полей ($S = H = 0$) система уравнений (4)–(7) сводится к одному уравнению для самосогласованного поля $\varphi = \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4$:

$$\text{sh}(2\beta\varphi)[1 + e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-\beta\varepsilon} \text{ch}(\beta\varphi)] = 0. \quad (13)$$

Уравнение (13) имеет единственное решение $\varphi = 0$ при всех температурах, т. е. в отсутствие полей система магнитных моментов редкоземельных ионов бесконечно вырождена при $T = 0$. Отметим также, что если в этом случае запретить возбужденные конфигурации с магнитным зарядом, т. е. положить $\varepsilon = \infty$, то из (2) следует результат Полинга [12] для остаточной энтропии: $F = -T \ln(3/2)$, $S_m = \ln(3/2)$.

Перейдем теперь к обсуждению результатов при ненулевых значениях полей S и H .

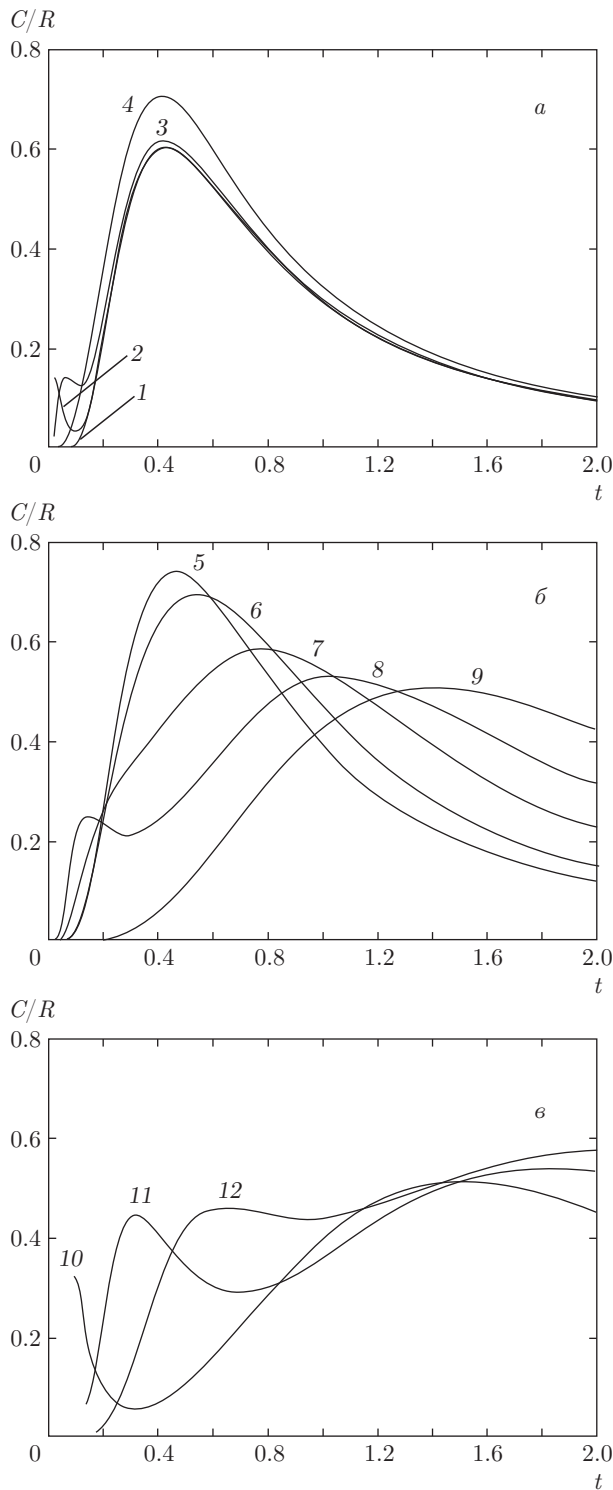


Рис. 4. Зависимости теплоемкости от температуры для различных значений внешнего поля: *a* — $h = 0$ (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0.1 (4); *б* — $h = 0.2$ (5), 0.3 (6), 0.5 (7), 0.7 (8), 1.0 (9); *в* — $h = 1.1$ (10), 1.5 (11), 1.9 (12)

1. $S = 0, H \neq 0$.

Зависимости теплоемкости, энтропии и средних значений $\langle \sigma_i^z \rangle$ от безразмерной температуры $t = T/\varepsilon$ для разных значений внешнего поля $h = H/\varepsilon$ показаны на рис. 4–6 (вычисленные значения теплоемкости и энтропии приводятся в единицах R , где $R = 8.31$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная, кроме случаев, когда проводится сравнение с экспериментальными данными). Для наглядности температурные зависимости теплоемкости и энтропии показаны на отдельных рисунках для малых и больших значений поля h .

При нулевом значении поля h в поведении теплоемкости имеется широкая аномалия при $t \approx 0.5$ (рис. 4*a*), связанная с возбуждением состояний с магнитным зарядом (три спина внутрь, один спин наружу). Основное состояние системы при $h = 0$, как уже отмечалось, бесконечно вырождено, что приводит к остаточной энтропии при $T = 0$ (см. рис. 5*a*). При ненулевом значении поля h шесть состояний каждого тетраэдра (два спина внутрь, два спина наружу), имеющих нулевую энергию при $h = 0$, разбиваются на два состояния с энергией $-2h$ и четыре состояния с энергией $+2h$, а при малых значениях поля h система при $T = 0$ остается вырожденной с меньшей степенью вырождения. На температурной зависимости теплоемкости при этом наблюдаются две аномалии, как это видно на рис. 4*a*: первая аномалия при низких температурах связана с возбуждением состояний, имеющих энергию $2h$, а максимум второй аномалии, связанной с возбуждением магнитно-заряженных конфигураций, несколько увеличивается. При увеличении поля до значения $h \approx 0.1$ первая аномалия в поведении теплоемкости резко сдвигается в сторону больших температур и сливается с широкой второй аномалией (рис. 4*a*), максимум которой, начиная со значений $h \approx 0.2$, уменьшается и сдвигается в сторону больших значений температуры (рис. 4*б*). При значениях поля $h = 0.5-1.0$ энергии двух состояний спинового льда и одного из магнитно-заряженных состояний близки, что приводит опять к аномалии в поведении теплоемкости при низких температурах (рис. 4*б*). При дальнейшем увеличении поля h аномалия становится более широкой и ее максимум резко сдвигается в сторону больших температур (рис. 4*в*). При значении поля $h \approx 0.1$ основным состоянием становится полностью упорядоченное магнитно-заряженное состояние, как это можно увидеть из температурных зависимостей средних значений $\langle \sigma_i^z \rangle$ на рис. 6 и энтропии на рис. 5*б*. При значениях поля $h > 1$ в поведении теплоемко-

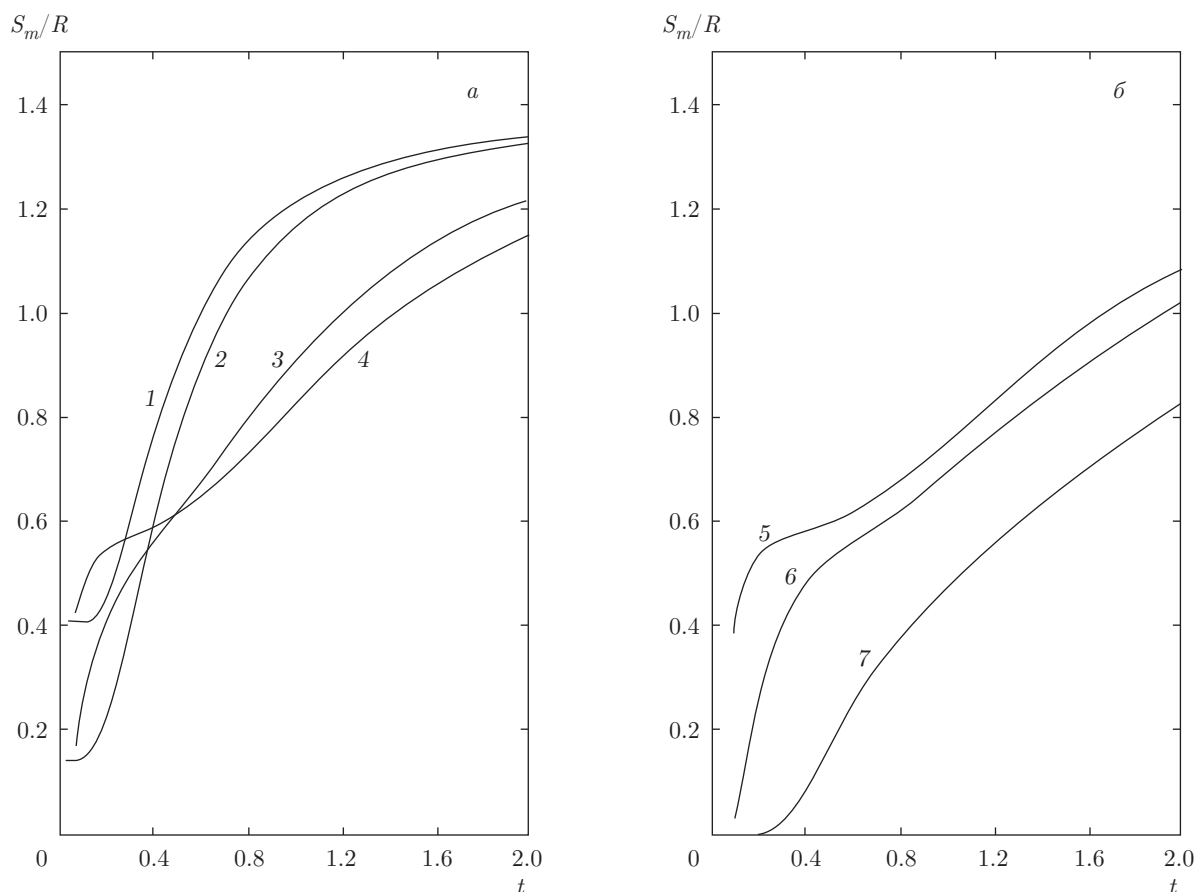


Рис. 5. Зависимости энтропии от температуры для различных значений внешнего поля: *a* — $h = 0$ (1), 0.2 (2), 0.7 (3), 0.9 (4); *б* — $h = 1.1$ (5), 1.3 (6), 1.9 (7)

сти возникает аномалия, связанная с возбуждением состояний спинового льда из основного магнитно-заряженного состояния (рис. 4б). Рассмотренный случай $S = 0$, $H \neq 0$ относится к соединениям окислов редкоземельных элементов со структурой пирохлора, где в качестве элемента V^{4+} находится немагнитный ион. Экспериментально низкотемпературная термодинамика спинового льда под воздействием поля H в направлении $[111]$ исследована для нескольких таких соединений [13, 14]. Температурные зависимости теплоемкости и энтропии в этих соединениях более-менее похожи, поэтому для экономии места мы приведем сравнение расчетных и экспериментальных данных для соединения $Dy_2Ti_2O_7$ [13]. На рис. 7, 8 приведены вычисленные и экспериментальные зависимости теплоемкости и энтропии от температуры для разных величин внешнего поля H . Для определения значения энергии ε мы совместили температуры вычисленного и экспериментального максимумов теплоемкости при отсутствии внешнего поля $H = 0$ (см. рис. 7а). Значение ε при

этом оказалось равным 3 К, что примерно в полтора раза меньше значения $\varepsilon \approx 4.35$ К, приведенного в работе [15] из анализа температурной зависимости плотности монополярных состояний в этом соединении. Как видно из рисунков, вычисленные и экспериментальные зависимости термодинамических функций, а именно, появление дополнительной низкотемпературной аномалии в зависимости теплоемкости при определенном значении внешнего поля H ($H_{exp} = 0.75$ Тл, $H_{calc} = 1.5$ Тл) и сдвиг этой аномалии с увеличением значения H в сторону больших значений температуры, снижение величины остаточной энтропии с увеличением значения приложенного поля H , по крайней мере, качественно очень хорошо согласуются друг с другом.

2. $S \neq 0$, $H = 0$.

В этом случае основное состояние системы не является вырожденным, так как в поле S одно из шести состояний каждого тетраэдра имеет минимальную энергию. Температурные зависимости теплоемкости и энтропии для разных значений «шатающе-

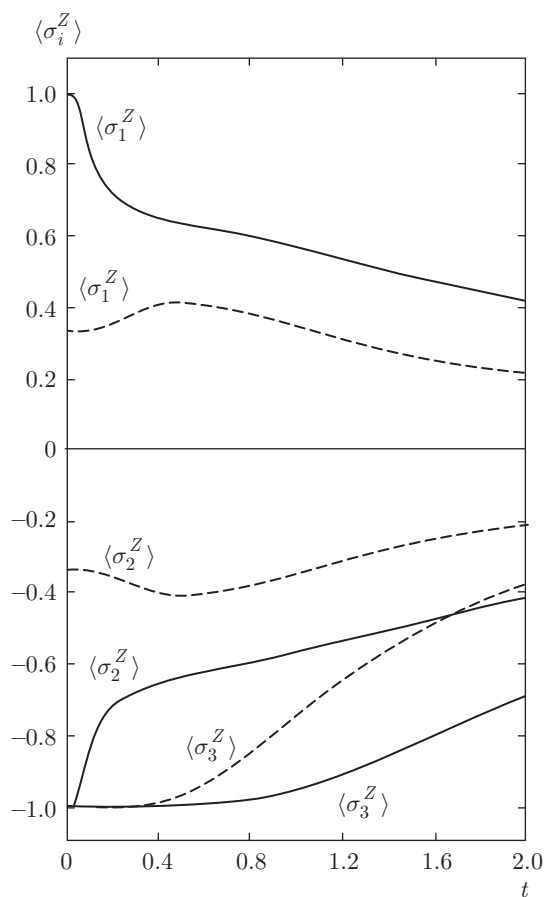


Рис. 6. Зависимости средних значений $\langle \sigma_i^z \rangle$ от температуры при значениях внешнего поля $h = 0.5$ (штриховые линии) и $h = 1.1$ (сплошные линии), $\langle \sigma_2^z \rangle = \langle \sigma_4^z \rangle$

госа» поля $s = S/\varepsilon$ приведены на рис. 9, 10. При малых значениях поля $s < 0.1$ в температурной зависимости теплоемкости имеются две аномалии. Первая аномалия связана с возбуждениями состояний спинового льда. С увеличением поля s максимум этой аномалии увеличивается и резко сдвигается в сторону больших температур и при $s \approx 0.1$ эта аномалия сливается со второй аномалией, которая связана с возбуждением магнитно-заряженных конфигураций. Вторая аномалия в температурной зависимости теплоемкости с увеличением поля s размывается и ее пик смещается в сторону больших температур, как это видно на рис. 9. Энтропия при всех значениях s , не равных нулю, при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю (рис. 10).

3. $S \neq 0, H \neq 0$.

На рис. 11 приведена температурная зависимость теплоемкости для нескольких значений s и h . Как видно из этого рисунка, с увеличением как «шагтающегося», так и прямого поля аномальная зави-

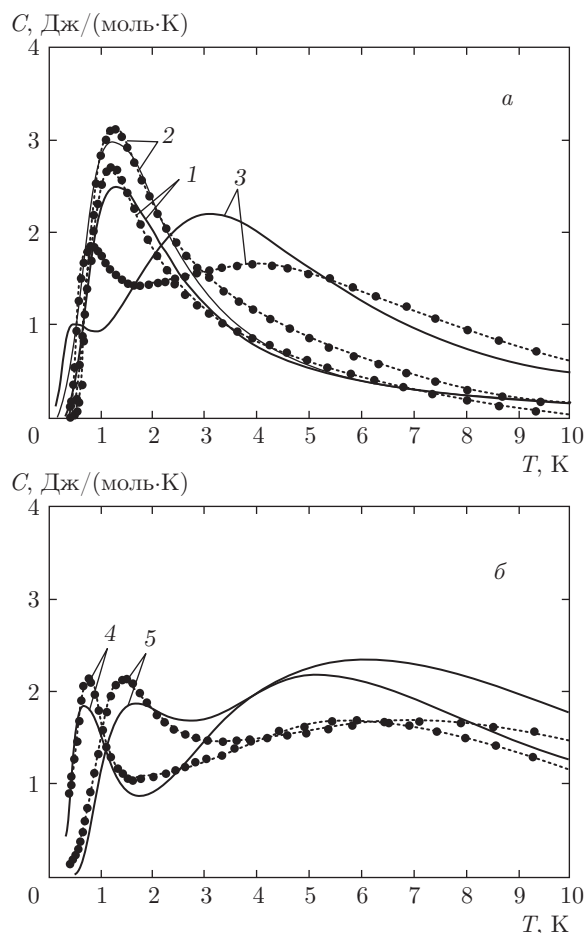


Рис. 7. Температурные зависимости теплоемкости, вычисленные в настоящей работе (сплошные линии) и полученные экспериментально для $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [13] (черные круги) для различных значений внешнего поля: а — $H = 0$ (1), 0.25 Тл (2), 1.5 Тл (3); б — $H = 3$ Тл (4), 4 Тл (5)

симость теплоемкости размывается, а ее максимум смещается в сторону больших температур.

Случай $S \neq 0, H \neq 0$, относится к соединениям окислов редкоземельных элементов со структурой пирохлора, в которых V^{4+} является магнитным ионом, в частности $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [7], $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Gd-Yb}$) [8], $\text{Ho}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ [9] и др. Поведение теплоемкости при низких температурах, в том числе и при приложении внешнего поля H , исследовано экспериментально для нескольких соединений [7–9]. Мы проведем сравнение с экспериментальными данными для соединения $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. В этом соединении при температуре $T_N = 162$ К происходит фазовый переход в антиферромагнитное состояние, связанный с упорядочением магнитных моментов рутения [7]. При низких температурах в зависимостях теплоемкости и энтропии наблюдаются аномалии.

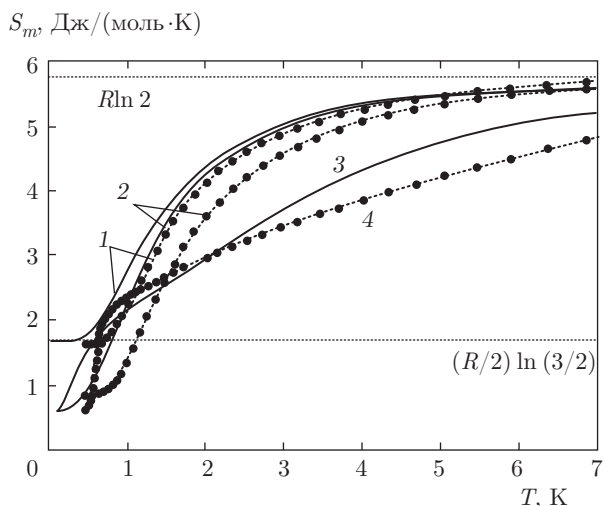


Рис. 8. Температурные зависимости энтропии, вычисленные в настоящей работе (сплошные линии) и полученные экспериментально для $Dy_2Ti_2O_7$ [13] (черные круги) при различных значениях внешнего поля: $H = 0$ (1), 0.25 Тл (2), 1.6 Тл (3), 1 Тл (4)

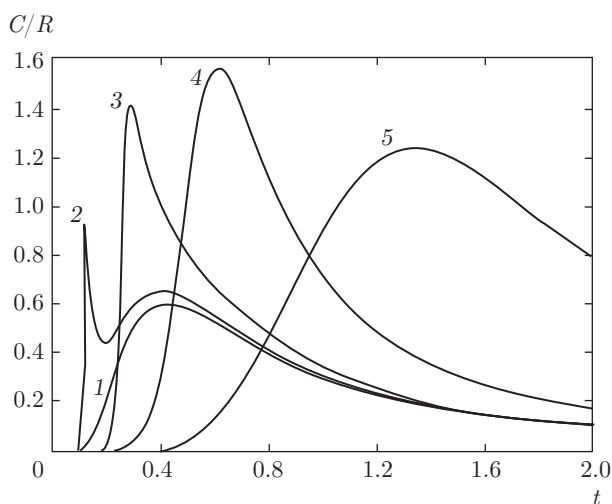


Рис. 9. Зависимости теплоемкости от температуры для различных значений «шатающегося» (staggered) поля: $s = 0$ (1), 0.04 (2), 0.1 (3), 0.3 (4), 1 (5)

На рис. 12 показаны экспериментальные [7] и вычисленные в настоящей работе температурные зависимости низкотемпературной теплоемкости для нескольких значений прямого поля H в $Pr_2Ru_2O_7$. Мы использовали то же, что и для $Dy_2Ti_2O_7$, значение энергии заряженных магнитных конфигураций $\epsilon = 3$ К и значение «шатающегося» поля S , равное 1.5 К. Как видно из рис. 12, вычисленные зависимости $C(T)$ качественно правильно описывают экспериментальные данные. Количественное расхо-

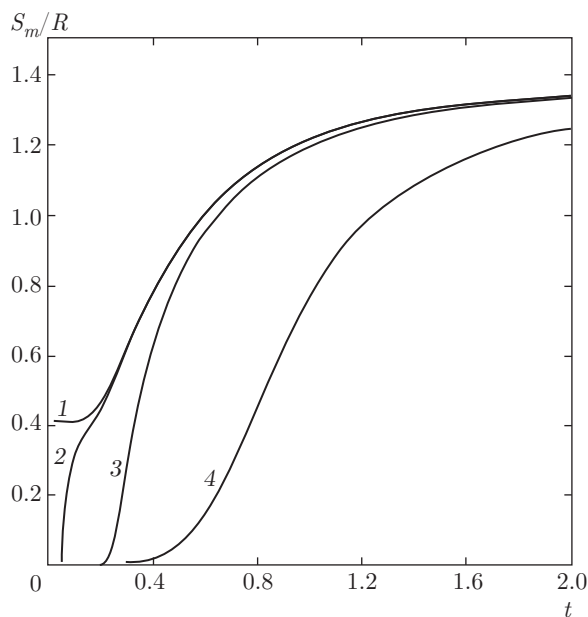


Рис. 10. Зависимости энтропии от температуры для различных значений «шатающегося» (staggered) поля: $s = 0$ (1), 0.02 (2), 0.1 (3), 0.5 (4)

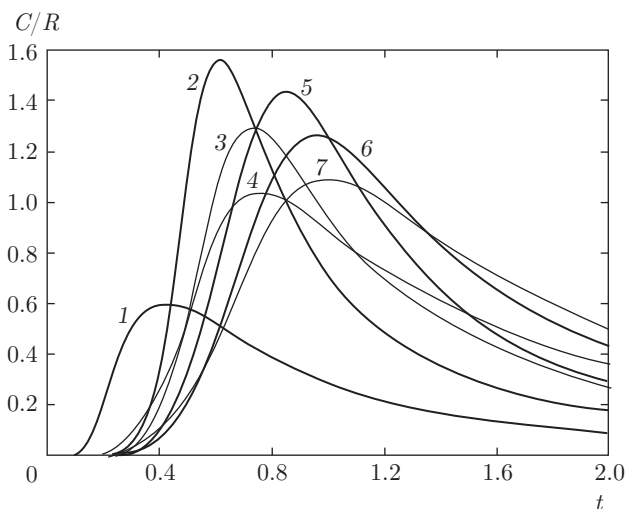


Рис. 11. Зависимости теплоемкости от температуры для различных значений «шатающегося» (staggered) и внешнего полей: 1 — $s = 0, h = 0$; 2 — $s = 0.3, h = 0$; 3 — $s = 0.3, h = 0.3$; 4 — $s = 0.3, h = 0.5$; 5 — $s = 0.5, h = 0$; 6 — $s = 0.5, h = 0.3$; 7 — $s = 0.5, h = 0.5$

ждение между вычисленными и экспериментальными данными связано с тем, что в экспериментальных данных, по-видимому, содержится решеточный вклад в теплоемкость.

К сожалению, мы не нашли в литературе экспериментальных данных по низкотемпературной эн-

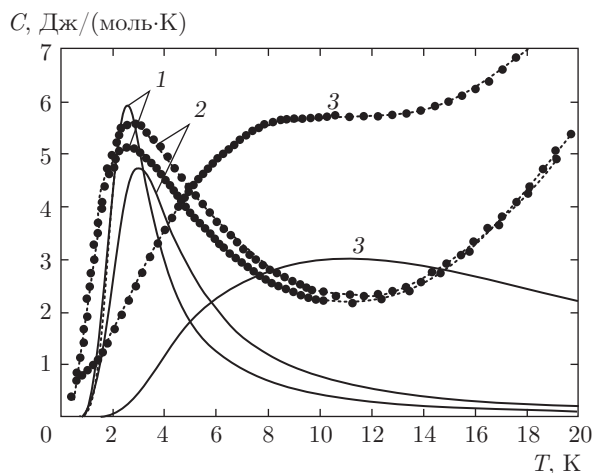


Рис. 12. Температурные зависимости теплоемкости, вычисленные в настоящей работе (сплошные линии) и полученные экспериментально для $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [7] (черные круги), при различных значениях внешнего поля: $H = 0$ (1), 1 Тл (2), 9 Тл (3)

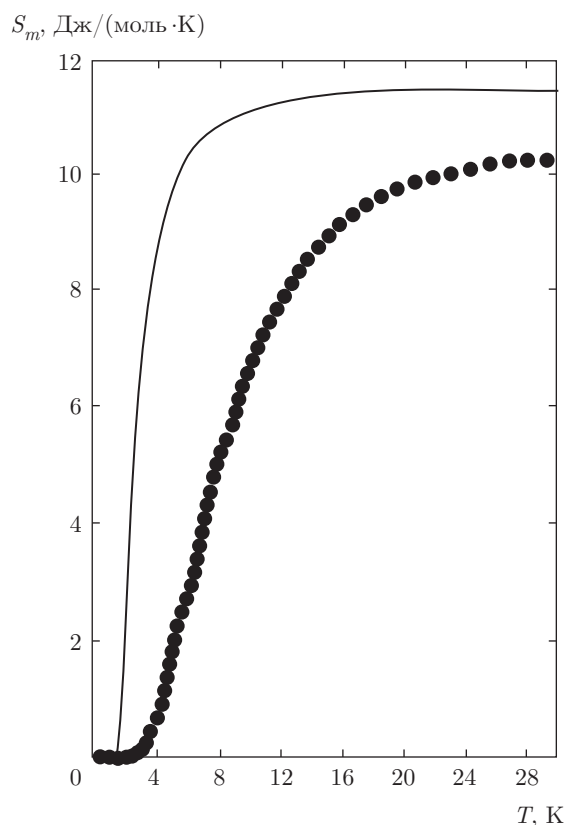


Рис. 13. Температурные зависимости энтропии: вычисленная в настоящей работе (сплошная линия) и полученная экспериментально для $\text{Yb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [8] (черные круги), при $H = 0$

ропии в $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Экспериментально низкотемпературное поведение энтропии при $H = 0$ исследовано для соединений $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Gd}-\text{Yb}$) в работе [8]. Сравнение вычисленной в настоящей работе (при значении «шатающегося» поля $S = 1.5$ К) и экспериментальной зависимостей энтропии для соединения $\text{Yb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ приведено на рис. 13. Как уже отмечалось выше, при наличии «шатающегося» поля вычисленная энтропия системы магнитных моментов редкоземельных ионов стремится к нулю, что подтверждается экспериментально.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы низкотемпературные термодинамические свойства спинового льда в «шатающемся» (staggered) и прямом [111] полях в соединениях редкоземельных окислов с общей формулой $\text{Re}_2^3+\text{Me}_2^4+\text{O}_7^{2-}$ со структурой пирохлора. Термодинамические функции вычислены в приближении кластеров с использованием наименьшего кластера из четырех частиц, учитывающего состояние спинового льда и магнитно-заряженные состояния в системе магнитных моментов ионов редкоземельных элементов. Получено, что вычисленные температурные зависимости теплоемкости и энтропии, по крайней мере качественно, хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментально. В частности, для соединений с немагнитным ионом Me^{4+} (на примере $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) при приложенном в направлении [111] внешнем магнитном поле в зависимости от величины этого поля наблюдаются одна или две аномалии в поведении теплоемкости и при $T \rightarrow 0$ имеется остаточная энтропия, величина которой уменьшается с увеличением значения внешнего поля. Для соединений, содержащих магнитный ион Me^{4+} , «шатающееся» поле, создаваемое антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов Me^{4+} на ионах редкоземельных элементов, приводит к невырожденному основному состоянию магнитной системы ионов Re_2^3+ и, как следствие, к нулевому значению энтропии при $T \rightarrow 0$. Низкотемпературное поведение теплоемкости, в меньшей степени по сравнению со случаем соединений с немагнитным ионом Me^{4+} , тоже чувствительно к величине приложенного в направлении [111] внешнего поля, как это видно из сравнения вычисленных и экспериментальных данных для соединения $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-42-243039.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997).
2. A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava et al., *Nature* **399**, 333 (1999).
3. S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001).
4. M. J. P. Gingras, in *Introduction to Frustrated Magnetism*, ed. by C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila, Springer, Berlin (2011), p. 293.
5. L. D. C. Jaubert, J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 0672007 (2008).
6. P. N. Timonin, *ЖЭТФ* **140**, 289 (2011).
7. M. Tachibana, Y. Kohama, T. Atake et al., *J. Appl. Phys.* **101**, 09D502 (2007).
8. N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *J. Mater. Chem.* **12**, 1475 (2002).
9. Z. Y. Zhao, S. Calder, and A. A. Aczel, *Phys. Rev. B* **93**, 134426 (2016).
10. E. H. Lieb and F. Y. Wu, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 1, ed. by C. Domb and M. Green, Acad. Press, New York (1972).
11. В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*, Наука, Москва (1973), с. 120.
12. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
13. Z. Hiroi, K. Matsuhira, and S. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 411 (2003).
14. H. D. Zhou, C. R. Wiebe, and J. A. Janik, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227204 (2008).
15. C. Paulsen, S. R. Giblin, and E. Lhotel, *Nature Phys.* (2016), doi:10.1038/nphys3704.