

11,05

Термодинамика спинового льда на решетке антиперовскита в приближении кластеров

© В.И. Зиненко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: zvi@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 10 мая 2023 г.

Для соединений со структурой антиперовскита, содержащих редкоземельные ионы, с общей химической формулой $ReMeO$ (где Re — редкоземельный элемент, Me — двухвалентный металл), исследованы низкотемпературные термодинамические свойства спинового льда. Расчеты проведены в приближении кластеров. Обсуждаются случаи неискаженного и искаженного октаэдра ORe_6 . В случае неискаженного октаэдра в отсутствие внешнего магнитного поля основное состояние системы бесконечно вырождено. При приложении внешнего магнитного поля обнаружены аномалии в температурных зависимостях теплоемкости, энтропии и намагниченности. В случае искаженного октаэдра и в предположении, что это искажение приводит к энергетической выгоде двух из шестидесяти четырех конфигураций получено, что в системе магнитных редкоземельных ионов имеется фазовый переход.

Ключевые слова: фазовые переходы, магнетизм, конкурирующие взаимодействия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.07.55854.63

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 температуре, равной 0 К, и часто необычному поведению термодинамических величин в области низких температур. После открытия состояния спинового льда в соединениях со структурой пироклора, содержащих ионы редкоземельных металлов [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 структуре пироклора редкоземельные ионы образуют решетку соединенных вершинами тетраэдров, и состоянию спинового льда соответствуют состояния, в которых для каждого тетраэдра два магнитных момента редкоземельного иона направлены внутрь тетраэдра, а два момента направлены вне (two-in-two-out). В возбужденных состояниях возникают так называемые магнитные монополи, и такие состояния принято называть фазой Кулона. Существование фазы Кулона не ограничивается структурой пироклора: она была обнаружена, например в двумерных системах, таких как искусственный спиновый лед [5] и кагоме-лед [6].

В недавней работе [7] обсуждается возможность реализации состояния спинового льда в трехмерных системах на примере соединений с химической формулой $MeORe_3$ (где Re — редкоземельный элемент, Me —

двухвалентный металл) со структурой антиперовскита, в которой ионы редкоземельных металлов находятся в вершинах октаэдра и состоянию спинового льда соответствуют состояния three-in-three-out. Авторы [7] исследуют термодинамические свойства модели Изинга с обменным и диполь-дипольным взаимодействиями методом Монте-Карло.

В соединениях со структурой антиперовскита, содержащих редкоземельные ионы, формируется трехмерная сетка связанных вершинами октаэдров. Так как 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 октаэдра 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 для каждого октаэдра имеется восемь возможных конфигураций с одинаковой энергией, которая соответствует минимуму свободной энергии, и, таким образом, основное состояние системы магнитных моментов редкоземельных ионов является бесконечно вырожденным. Описание термодинамических свойств систем с конкурирующими взаимодействиями приближением среднего поля приводит к качественно неверным результатам, и при описании таких систем необходимо использовать приближения, в которых конкуренция взаимодействий в большей или

меньшей степени учитывается явно. Одним из таких приближений является приближение кластеров.

Исследование термодинамических свойств в системе магнитных редкоземельных ионов в структуре антиперовскита, а также возможности магнитного упорядочения в этой системе в случае искаженного октаэдра ORe_6 в приближении кластеров является целью настоящей работы.

2. Свободная энергия в приближении шестичастичного кластера

Ниже будет рассматриваться только магнитная система редкоземельных ионов,

На рис. 1 показана структура антиперовскита в высокосимметричной кубической фазе $Pm\bar{3}m$ с редкоземельными ионами в вершинах октаэдра (обозначенными цифрами 1–6) и векторами направления изинговского дублета в элементарной ячейке. Для описания термодинамических свойств модели мы используем вариационный метод кластеров [8,9] и рассмотрим простейший кластер из шести спинов. Основное состояние системы магнитных ионов редкоземельного элемента можно рассматривать как вершину с одной из возможных шестидесяти четырех конфигураций спинов октаэдра. В кристалле с кубической симметрией $Pm\bar{3}m$ двадцать конфигураций, „разрешенных правилом льда“, то есть three-in-three-out разбиваются на две группы (восемь и двенадцать конфигураций) с одинаковой энергией конфигураций внутри группы. Тридцать конфигураций (пятнадцать four-in-two-out с положительным магнитным зарядом и пятнадцать two-in-four-out с отрицательным) разбиваются на три группы с одинаковой энергией внутри группы. Одинаковую энергию имеют двенадцать конфигураций (шесть five-in-one-out с положительным магнитным зарядом +2 и шесть one-in-five-out с отрицательным –2). И наконец, две конфигурации (одна all-in

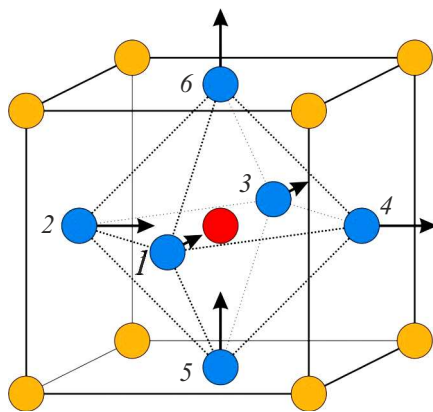


Рис. 1. Структура антиперовскита $MeORe_3$. В вершинах куба — Me , в центре — кислород, в центрах граней — редкая земля Re .

с положительным магнитным зарядом +3 и одна all-out с отрицательным –3).

В случае искаженного октаэдра в кристалле с симметрией, отличной от кубической, вырождение снимается, и в системе магнитных ионов возможен фазовый переход в упорядоченное состояние.

Положим $\sigma^z = \pm 1$ для двух возможных направлений магнитного момента редкоземельного иона внутрь или наружу октаэдра. Тогда гамильтониан модели может быть записан как гамильтониан модели Изинга:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{i,j} \sigma_i^z \sigma_j^z - H \sum_i \sigma_i^z. \quad (1)$$

Положим $\sigma_1^z = \sigma_2^z = \sigma_3^z = \sigma_4^z = \sigma_5^z = \sigma_6^z = 1$ для конфигурации на рис. 1. Тогда в приближении кластеров с учетом внешнего поля кластерный и одночастичный гамильтонианы имеют вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_6 = & J_1(\sigma_1^z \sigma_2^z - \sigma_1^z \sigma_4^z + \sigma_1^z \sigma_5^z - \sigma_1^z \sigma_6^z - \sigma_2^z \sigma_3^z + \sigma_2^z \sigma_5^z \\ & - \sigma_2^z \sigma_6^z + \sigma_3^z \sigma_4^z - \sigma_3^z \sigma_5^z + \sigma_3^z \sigma_6^z - \sigma_4^z \sigma_5^z + \sigma_4^z \sigma_6^z) \\ & - J_2(\sigma_1^z \sigma_3^z + \sigma_2^z \sigma_4^z + \sigma_5^z \sigma_6^z) \\ & - \left(\frac{\varphi}{2} + h\right)(\sigma_1^z + \sigma_2^z + \sigma_3^z + \sigma_4^z + \sigma_5^z + \sigma_6^z); \\ \mathcal{H}_1 = & (\varphi + h)\sigma_1^z. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражение (2) включено внешнее магнитное поле, направленное вдоль пространственной диагонали кубической ячейки $h = g\mu_B s H$ (g — g-фактор, μ_B — магнетон Бора, s — величина спина редкоземельного иона, и одинаковые в этом случае направляющие косинусы магнитных моментов ионов кластера включены в h). Средняя энергия на одну вершину имеет вид

$$E = \langle \mathcal{H}_6 \rangle - 3\langle \mathcal{H}_1 \rangle. \quad (3)$$

В (2) φ — самосогласованное поле, действующее на спин в решетке. В структуре антиперовскита октаэдры редкоземельных ионов соединены вершинами, и каждый ион окружен десятью ионами соединенных октаэдров. В одночастичном гамильтониане на ион действует полное поле со стороны ионов двух соединенных октаэдров. В гамильтониане кластера взаимодействие каждого редкоземельного иона с четырьмя ионами с константой J_1 и с одним ионом с константой J_2 учитывается точно; взаимодействие с оставшимися ионами окружения учитывается самосогласованным полем, которое в данном случае ослаблено в два раза.

Для вычисления среднего значения энергии (3) в приближении кластеров матрицы плотности ρ_k k -го кластера описываются выражением $\rho_k = \text{const} \cdot \exp(-\beta \mathcal{H}_k)$, где \mathcal{H}_k — кластерный \mathcal{H}_6 и одночастичный \mathcal{H}_1 , гамильтонианы, определенные в (2), $\beta = 1/T$ ($k_B = 1$). Свободная энергия находится путем интегрирования по β соотношения $E = \partial(\beta F)/\partial\beta$

$$\beta F = -\ln Z_6 + 3 \ln Z_1, \quad (4)$$

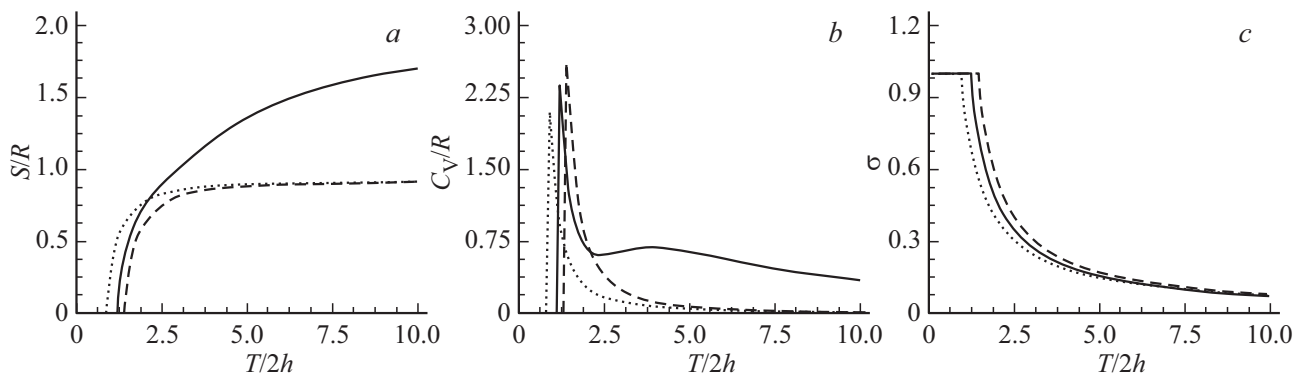


Рис. 2. Температурные зависимости *a*) энтропии, *b*) теплоемкости и *c*) среднего значения $\langle \sigma^z \rangle$ в случае кубической симметрии в приложенном внешнем поле; точки — $w/2h \rightarrow \infty, v/2h = 0$; штриховая линия — $w/2h \rightarrow \infty, v/2h = 0.5$; сплошная кривая — $w/2h = 4.5, v/2h = 0.5$.

где Z_6 и Z_1 — кластерная и одночастичные статистические суммы. В случае кубической симметрии Z_6 с точностью до общего множителя $\exp(3\beta J_2)$ и Z_1 имеют вид

$$\begin{aligned}
 Z_6 &= 2(\cosh(3\beta\varphi + 6\beta h) + 3 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) \\
 &+ 6K^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + 6LK \cosh(2\beta\varphi + 4\beta h) \\
 &+ 6LK + 3LK^5 + 6L^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + L^9 K^{-3}); \\
 Z_1 &= 2 \cosh(\beta\varphi + \beta h); \\
 K &= \exp\left(-\frac{\beta v}{4}\right), \quad L = \exp\left(-\frac{\beta w}{4}\right), \\
 v &= 4J_2 - 4J_1, \quad w = 4J_2 + 4J_1. \tag{5}
 \end{aligned}$$

Поле φ находится из условия минимума свободной энергии $\partial F/\partial \varphi = 0$ и определяется уравнением

$$\begin{aligned}
 &(\sinh(3\beta(\varphi + 2h)) + \sinh(\beta(\varphi + 2h)) \\
 &+ 2K^4 \sinh(\beta(\varphi + 2h)) + 2LK \sinh(2\beta(\varphi + 2h)) \\
 &+ 2L^4 \sinh(\beta(\varphi + 2h))) / (\cosh(3\beta\varphi + 6\beta h) \\
 &+ 3 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + 6K^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) \\
 &+ 6LK \cosh(2\beta\varphi + 4\beta h) + 6LK + 3LK^5 \\
 &+ 6L^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + L^9 K^{-3}) \\
 &= \sinh(\varphi + h) / \cosh(\varphi + h). \tag{6}
 \end{aligned}$$

Среднее значение $\langle \sigma^z \rangle$ определяется выражением

$$\langle \sigma^z \rangle = \tanh \beta(\varphi + h). \tag{7}$$

Энтропия и удельная теплоемкость определяются выражениями

$$S = (-\partial F/\partial T); \quad C_V = -T(\partial^2 F/\partial T^2). \tag{8}$$

Выражения (4)–(8) определяют термодинамику системы.

В случае симметрии кристалла ниже кубической октаэдр ORe_6 искажен, вырождение снимается, и в системе магнитных ионов возможен фазовый переход в упорядоченное состояние. Здесь будет рассмотрен простейший случай снятия вырождения. Будем предполагать, что из-за искажения октаэдра две из двадцати „нейтральных“ конфигураций three-in-three-out имеют наиболее низкую энергию, значение которой мы примем за ноль. Для минимизации количества неизвестных параметров модели и для простоты положим, что энергии оставшихся конфигураций изменятся на одинаковую величину, и обозначим эту энергию через ε . Энергии одно-, двух- и трех- „заряженных“ конфигураций будем полагать, как и в случае кубической симметрии. Выражение (5) и уравнение (6) в этом случае принимают вид

$$\begin{aligned}
 Z_6 &= 2(\cosh(3\beta\varphi + 6\beta h) + 3G \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) \\
 &+ 6GK^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + 6LK \cosh(2\beta\varphi + 4\beta h) \\
 &+ 6LK + 3LK^5 + 6L^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + L^9 K^{-3}); \\
 &(\sinh(3\beta(\varphi + 2h)) + G \sinh(\beta(\varphi + 2h)) \\
 &+ 2GK^4 \sinh(\beta(\varphi + 2h)) + 2LK \sinh(2\beta(\varphi + 2h)) \\
 &+ 2L^4 \sinh(\beta(\varphi + 2h))) / (\cosh(3\beta\varphi + 6\beta h) \\
 &+ 3G \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + 6GK^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) \\
 &+ 6LK \cosh(2\beta\varphi + 4\beta h) + 6LK + 3LK^5 \\
 &+ 6L^4 \cosh(\beta\varphi + 2\beta h) + L^9 \cdot K^{-3}) \\
 &= \sinh(\varphi + h) / \cosh(\varphi + h), \tag{10}
 \end{aligned}$$

где $G = \exp(-\beta\varepsilon)$.

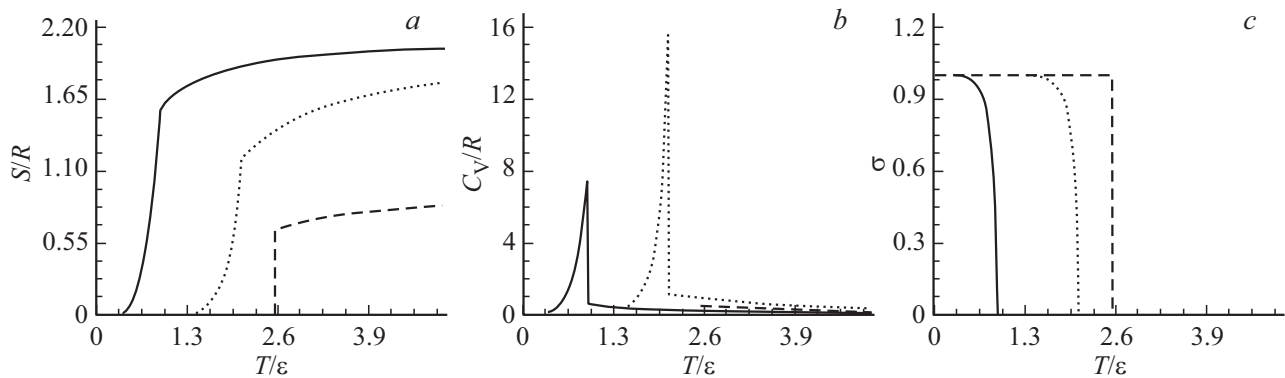


Рис. 3. Температурные зависимости *a*) энтропии, *b*) теплоемкости и *c*) параметра порядка $\langle \sigma^z \rangle$ в случае искаженного октаэдра ORe_6 ; штриховая линия — $w/\epsilon \rightarrow \infty, v/\epsilon = 0.9$; сплошная кривая — $w/\epsilon = 0.5, v/\epsilon = 0.9$; точки — $w/\epsilon = 4.5, v/\epsilon = 0.9$.

3. Результаты

Обсудим сначала случай кубической симметрии. Прежде всего отметим, что в отсутствие поля $H = 0$ уравнение (6) имеет единственное решение $\varphi = 0$ при всех температурах, то есть в отсутствие поля система магнитных моментов редкоземельных ионов бесконечно вырождена при $T = 0$ К. При равенстве констант $J_1 = J_2$ в (2), то есть при $v = 0$, все 20 конфигураций three-in-three-out имеют одинаковую энергию. Отметим также, что если в этом случае запретить возбужденные конфигурации с магнитным зарядом, то есть положить $w \rightarrow \infty$, то из (4) следует результат для остаточной энтропии Полинга: $F = -T \cdot \ln 5/2, S = \ln 5/2$.

Перейдем теперь к обсуждению результатов при ненулевом значении поля H .

В случае запрета „заряженных“ конфигураций $w \rightarrow \infty$ зависимости теплоемкости, энтропии и среднего значения $\langle \sigma^z \rangle$ от температуры T показаны на рис. 2 для двух значений параметра v .

Видно, что в зависимости теплоемкости для $v = 0$ имеется пик при температуре, примерно равной $2h$. Эта температура соответствует температуре насыщения в зависимости среднего значения $\langle \sigma^z \rangle$ от температуры. При конечном значении параметра v качественное поведение термодинамических величин остается таким же, как при $v = 0$, только пик аномального поведения сдвигается в сторону высоких температур, как это видно из рис. 2.

При конечном значении энергии „заряженных“ состояний w , кроме отмеченного аномального поведения, в зависимостях термодинамических величин появляются дополнительные аномалии, связанные с возбуждением этих „заряженных“ состояний в определенной области температур. На рис. 2 показаны температурные зависимости теплоемкости, энтропии и среднего значения $\langle \sigma^z \rangle$ для значения параметра $w/2h = 4.5$. Видно, что при температуре, примерно равной $2h$, поведение термодинамических величин не отличается от случая $w \rightarrow \infty$, однако при высоких температурах в температурной зависимости теплоемкости появляется дополни-

тельная размытая аномалия, связанная с возбуждением „заряженных“ состояний. Температура максимума этой аномалии определяется величиной параметра w .

Рассмотрим случай искаженного октаэдра и, соответственно, фазовый переход в упорядоченное состояние при нулевом значении внешнего поля. В выражениях (9) и (10) положим $h = 0$. Уравнение для температуры неустойчивости разупорядоченной фазы T_c находится из уравнения (10) путем разложения по φ с точностью до первого порядка:

$$2G_c + 4G_c K_c^4 + 4L_c K_c + 3L_c G_c K_c^5 + 4L_c^4 + L_c^9 K_c^{-3} = 2, \tag{11}$$

где G, L, K определены в (5) с $T = T_c$.

В случае запрета конфигураций с магнитным зарядом ($w \rightarrow \infty$) температура неустойчивости разупорядоченной фазы определяется из уравнения $G_c + 2G_c K_c^4 = 1$. Эта же температура является температурой фазового перехода, при которой параметр порядка $\langle \sigma^z \rangle$ скачком изменяется от нуля до единицы, а восприимчивость обращается в бесконечность. Минимуму свободной энергии системы, которая в данном случае имеет вид

$$\beta F = -\ln \left((\cosh(3\beta\varphi) + 3G \cosh(\beta\varphi)(1 + 2K^4)) / 4 \cosh(\beta\varphi) \right),$$

для $T \geq T_c$ соответствует $\varphi = 0$, а для $T \leq T_c$ $\varphi = \infty$.

При равенстве констант $J_1 = J_2$ в (2), то есть при $v = 0$, и при $w \rightarrow \infty$ температура перехода равна $T_c = \epsilon / \ln 3$.

Следует подчеркнуть, что термодинамические свойства системы в этом случае совпадают со свойствами модели Слетера [9], за исключением величины T_c , которая в модели Слетера равна $\epsilon / \ln 2$.

Температурная зависимость теплоемкости, энтропии и параметра порядка $\langle \sigma^z \rangle$ для нескольких конечных значений w показана на рис. 3.

При конечном значении энергии „заряженных“ состояний фазовый переход становится переходом второго

Зависимость температуры перехода и величины изменения энтропии $\Delta S = S(T_c) - S(0)$ (на формульную единицу) от параметров v/ε и w/ε

v/ε	$w/\varepsilon \rightarrow \infty$		$w/\varepsilon = 4.5$		$w/\varepsilon = 2.5$		$w/\varepsilon = 1.5$		$w/\varepsilon = 0.5$	
	T_c/ε	$\Delta S/R$	T_c/ε	$\Delta S/R$	T_c/ε	$\Delta S/R$	T_c/ε	$\Delta S/R$	T_c/ε	$\Delta S/R$
0	0.91	0.83	0.89	0.94	0.79	1.30	0.64	1.54	0.35	1.55
0.1	1.14	0.81	1.09	1.04	0.95	1.40	0.79	1.59	0.47	1.62
0.3	1.57	0.77	1.41	1.06	1.20	1.43	1.00	1.56	0.64	1.63
0.5	1.89	0.72	1.65	1.10	1.40	1.42	1.17	1.52	0.73	1.62
0.7	2.22	0.68	1.87	1.13	1.56	1.39	1.31	1.48	0.84	1.62
0.9	2.54	0.64	2.07	1.19	1.71	1.36	1.43	1.45	0.91	1.62

рода. В таблице приведены величины T_c , вычисленные по уравнению (7) для разных значений v/ε и w/ε .

4. Заключение

В настоящей работе в рамках простой модели исследованы термодинамические свойства спинового льда в структуре антиперовскита, в которой ионы редкоземельных металлов занимают вершины октаэдра, в центре которого находится ион кислорода. Термодинамические функции вычислены в приближении кластеров с использованием наименьшего кластера из шести частиц, учитывающего состояние спинового льда и магнитно заряженные состояния в системе магнитных моментов ионов редкой земли. Рассмотрены два случая неискаженного и искаженного октаэдра.

В результате получено следующее.

В случае неискаженного октаэдра предполагается, что наименьшей и одинаковой энергией обладают 8 состояний с конфигурацией three-in-three-out. Еще 12 состояний с конфигурацией three-in-three-out также обладают одинаковой энергией. В отсутствие внешнего магнитного поля основное состояние системы бесконечно вырождено. При приложении внешнего магнитного поля обнаружены аномалии в температурных зависимостях теплоемкости и энтропии. Аномальное поведение термодинамических величин при температуре, примерной равной удвоенной величине внешнего поля, связано с установлением полного порядка в системе магнитных ионов при этой температуре. В температурной зависимости теплоемкости при более высоких температурах наблюдается вторая аномалия, связанная с возбуждением при этих температурах „заряженных“ магнитных конфигураций.

В случае искаженного октаэдра и в предположении, что искажение приводит к энергетической выгоде двух из восьми конфигураций three-in-three-out, а остальные шесть конфигураций имеют одинаковую энергию ε , предполагается также, что энергия двенадцати оставшихся конфигураций three-in-three-out при этом увеличивается на ε . В этом случае в системе редкоземельных ионов имеется фазовый переход в упорядоченное состояние при конечной температуре. При запрете

„заряженных“ конфигураций и при условии равенства энергий восемнадцати конфигураций three-in-three-out этот переход происходит при температуре $T_c = \varepsilon / \ln 3$ с обращением восприимчивости в бесконечность и со скачком параметра порядка до максимальной величины. Следует отметить, что этот переход подобен переходу в шестивершинной модели (модели Слетера), для которой известно точное решение и для которой величины температуры перехода и скачка параметра порядка, вычисленные в приближении четырехчастичного кластера, совпадают с величинами, вычисленными точно.

При конечной энергии „заряженных“ конфигураций фазовый переход в упорядоченное состояние является переходом второго рода.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.J. Harris, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, T. Zeiske, K.W. Godfrey. Phys. Rev. Lett. **79**, 13, 2554 (1997).
- [2] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, B.S. Shastri. Nature **399**, 333 (1999).
<https://doi.org/10.1038/20619>
- [3] S.T. Bramwell, M.J.P. Gingras. Science **294**, 5546, 1495 (2001).
- [4] M.J.P. Gingras. An Introduction to Frustrated Magnetism / Eds C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila. Springer, Berlin (2011). P. 293.
- [5] C. Nisoli, R. Moessner, P. Schiffer. Rev. Mod. Phys. **85**, 4, 1473 (2013).
- [6] K. Zhao, H. Deng, H. Chen, K.A. Ross, V. Petříček, G. Günther, M. Russina, V. Hutano, P. Gegenwart. Sci. **367**, 6483, 1218 (2020).
- [7] A. Szabó, F. Orlandi, P. Manuel. arXiv:2203.08834v1[cond-mat.str-el] (2022).
- [8] Дж. Сمارт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 271 с. [J.S. Smart. Effective Field Theories of Magnetism. Saunders (1966).]
- [9] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнето-электриков. Наука, М. (1973). С. 120.

Редактор Е.В. Толстякова