

Об антиферромагнитном переходе в $CuCrO_2$.

В.И. Марченко

Институт физических проблем им. П.Л. Капицы, РАН
119334, Москва, Россия

Установлено, что все необычные свойства антиферромагнитного состояния $CuCrO_2$ находят естественное объяснение в теории магнитных фазовых переходов Дзялошинского-Ландау.

В $CuCrO_2$ при температуре ниже $T_N \simeq 24 K$ наблюдается спиральная, близкая к 120-ти градусной, планарная спиновая структура [1, 2, 3] (см. рис. 1). При этом в образцах сосуществуют три домена, отличающихся ориентацией волнового вектора несоизмеримости. Одновременно с магнитным упорядочением здесь возникает электрическая поляризация [4, 5]. Для выяснения природы этих особенностей антиферромагнитной фазы $CuCrO_2$ весьма полезно, как это было продемонстрировано Дзялошинским [6], рассмотреть магнитный фазовый переход в рамках общей теории фазовых переходов второго рода Ландау.

Наблюдаемая спиновая структура близка к 120-ти градусной, поэтому рассмотрим возможность перехода в эту соизмеримую структуру, предполагая, что несоизмеримость возникает благодаря наличию малого инварианта Лифшица.

В элементарной ячейке парамагнитной фазы $CuCrO_2$ имеется одна формульная единица, и, соответственно, лишь один магнитный атом Cr . Решетку $CuCrO_2$ удобно представить следующим образом. Поместим атомы хрома в узлы простой кубической решётки, а атомы меди - в центр элементарной ячейки. Добавим атомы кислорода в двух симметричных точках на одной из диагоналей куба. В соответствии с потерей кубической симметрии решетка растянется вдоль выделенной диагонали. Группа симметрии такого кристалла D_{3d}^5 состоит из трансляций $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, оси $C_3 : x + iy \rightarrow (x + iy)e^{-i\frac{2\pi}{3}}$ (по часовой стрелке), которая делает циклическую перестановку индексов векторов \mathbf{a}_n ; инверсии $I : \mathbf{a}_n \rightarrow -\mathbf{a}_n$; и трех плоскостей симметрии σ_{vn} , например, действие $\sigma_{v1} : x \rightarrow -x$ не меняет \mathbf{a}_1 и переставляет $\mathbf{a}_2 \leftrightarrow \mathbf{a}_3$.

Следуя Дзялошинскому [6], выделим по три подрешётки в трех соседних гексагональных плоскостях (см. рис. 1). Кристаллографические преобразования осуществляют перестановки подрешёток

$$\begin{aligned} C_3 : & 1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 3, \\ & 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 4, 7 \rightarrow 8 \rightarrow 9 \rightarrow 7; \\ \sigma_v : & 1 \rightarrow 1, 2 \rightleftharpoons 3, 4 \rightarrow 4, \\ & 5 \rightleftharpoons 6, 7 \rightarrow 7, 8 \rightleftharpoons 9; \\ I : & 1 \rightarrow 1, 2 \rightleftharpoons 3, 4 \rightleftharpoons 7, 5 \rightleftharpoons 9, 6 \rightleftharpoons 8; \\ \mathbf{a}_1 : & 1 \rightarrow 4 \rightarrow 7 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 5 \rightarrow 8 \rightarrow 2, \\ & 3 \rightarrow 6 \rightarrow 9 \rightarrow 3. \end{aligned} \quad (1)$$

Введем три комплексных антиферромагнитных вектора

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\eta} &= \mathbf{s}_1 - \frac{1}{2}(\mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3) + i\frac{\sqrt{3}}{2}(\mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_3), \\ \boldsymbol{\mu} &= \mathbf{s}_4 - \frac{1}{2}(\mathbf{s}_5 + \mathbf{s}_6) + i\frac{\sqrt{3}}{2}(\mathbf{s}_5 - \mathbf{s}_6), \\ \boldsymbol{\nu} &= \mathbf{s}_7 - \frac{1}{2}(\mathbf{s}_8 + \mathbf{s}_9) + i\frac{\sqrt{3}}{2}(\mathbf{s}_8 - \mathbf{s}_9). \end{aligned} \quad (2)$$

Согласно таблице перестановок (1), эти векторы изменяются следующим образом

$$\begin{aligned} C_3 : & \boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\mu} \rightarrow e^{i\frac{4\pi}{3}}\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\nu} \rightarrow e^{-i\frac{4\pi}{3}}\boldsymbol{\nu}; \\ \sigma_v : & \boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}^*, \boldsymbol{\mu} \rightarrow \boldsymbol{\mu}^*, \boldsymbol{\nu} \rightarrow \boldsymbol{\nu}^*; \\ I : & \boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}^*, \boldsymbol{\mu} \rightarrow \boldsymbol{\nu}^* \rightarrow \boldsymbol{\mu}; \\ \mathbf{a}_1 : & \boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\mu} \rightarrow \boldsymbol{\nu} \rightarrow \boldsymbol{\eta}. \end{aligned} \quad (3)$$

Обменное приближение. Поскольку температура перехода T_N значительно превосходит характерную энергию диполь-дипольного взаимодействия $\sim 1 K$, то можно сначала рассмотреть фазовый переход в обменном приближении. Для дальнейшего существенно, что, согласно данным по неупругому рассеянию

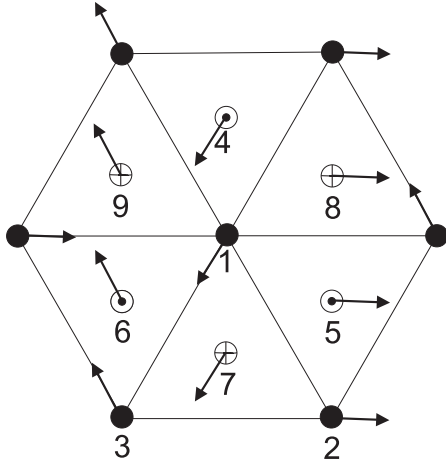


Рис. 1. Соизмеримая антиферромагнитная структура $CuCrO_2$, соответствующая обменно приближению.

нейтронов на магнонах [7], обменное взаимодействие между гексагональными кристаллическими плоскостями существенно меньше обмена внутри этих плоскостей. Поэтому основными членами разложения Дзялошинского-Ландау по компонентам параметра порядка (2) будут следующие

$$F = \tau\{(\eta\eta^*) + (\mu\mu^*) + (\nu\nu^*)\} + B_1\{(\eta\eta^*)^2 + (\mu\mu^*)^2 + (\nu\nu^*)^2\} + B_2\{\eta^2\eta^{*2} + \mu^2\mu^{*2} + \nu^2\nu^{*2}\}. \quad (4)$$

Если $B_2 > 0$, то $\eta^2 = \mu^2 = \nu^2 = 0$, что соответствует 120-ти градусной спиновой структуре

$$\eta = \eta \frac{\tilde{x} + i\tilde{y}}{\sqrt{2}}, \quad \mu = \eta \frac{\mathbf{k} + i\mathbf{l}}{\sqrt{2}}, \quad \nu = \eta \frac{\mathbf{m} + i\mathbf{p}}{\sqrt{2}}. \quad (5)$$

Взаимная ориентация комплексных векторов (5) определяется при учете малого межплоскостного обмена. Зависящие от этой взаимной ориентации члены четвертого порядка по амплитуде η имеют вид

$$F_4 = B_3\{(\eta\mu)(\eta\mu)^* + (\mu\nu)(\mu\nu)^* + (\nu\eta)(\nu\eta)^*\} + B_4\{(\eta\mu^*)(\eta^*\mu) + (\mu\nu^*)(\mu^*\nu) + (\nu\eta^*)(\nu^*\eta)\}. \quad (6)$$

Заметим, что

$$(\eta\mu)(\eta\mu)^* - (\eta\mu^*)(\eta^*\mu) = ([\eta\eta^*][\mu\mu^*]) = (\tilde{\mathbf{z}}\mathbf{n}),$$

где $\tilde{\mathbf{z}} = [\tilde{x}\tilde{y}]$, $\mathbf{n} = [\mathbf{k}\mathbf{l}]$ (общий множитель η^4 опускаем). Кроме того,

$$(\eta\mu)(\eta\mu)^* + (\eta\mu^*)(\eta^*\mu) =$$

$$\frac{(k_{\tilde{x}} - l_{\tilde{y}})^2}{2} + \frac{(k_{\tilde{y}} + l_{\tilde{x}})^2}{2} + \frac{(k_{\tilde{x}} + l_{\tilde{y}})^2}{2} + \frac{(k_{\tilde{y}} - l_{\tilde{x}})^2}{2} = k_{\tilde{x}}^2 + k_{\tilde{y}}^2 + l_{\tilde{x}}^2 + l_{\tilde{y}}^2 = 2 - k_{\tilde{z}}^2 - l_{\tilde{z}}^2 = 1 - n_{\tilde{z}}^2.$$

Проведя аналогичные преобразования с остальными членами в (6) убеждаемся, что, если $B_4 < B_3 < -B_4$, то выгодна компланарная ориентация всех спиновых плоскостей: $\eta = e^{i\chi}\mu$, $\nu = e^{i\phi}\mu$.

Углы χ, ϕ находятся лишь при учете следующих двух инвариантов шестого порядка

$$(\eta\mu^*)^3 + (\mu\nu^*)^3 + (\nu\eta^*)^3 + (\eta^*\mu)^3 + (\mu^*\nu)^3 + (\nu^*\eta)^3, \\ (\eta\mu^*)(\eta^*\nu)^2 + (\eta^*\mu)(\eta\nu^*)^2 + (\eta^*\nu)(\eta\mu^*)^2 + \\ + (\eta\nu^*)(\eta^*\mu)^2 + (\mu\nu^*)(\mu^*\eta)^2 + (\mu^*\nu)(\mu\eta^*)^2 + \\ + (\mu^*\eta)(\mu\nu^*)^2 + (\mu\eta^*)(\mu^*\nu)^2 + (\nu\eta^*)(\nu\mu^*)^2 + \\ + (\nu^*\eta)(\nu^*\mu)^2 + (\nu^*\mu)(\nu\eta^*)^2 + (\nu\mu^*)(\nu^*\eta)^2.$$

Откуда, для интересующих нас поправок 6-го порядка к свободной энергии имеем

$$F_6 = B_5\{\cos 3\chi + \cos 3\phi + \cos 3(\chi - \phi)\} + B_6\{\cos(2\phi - \chi) + \cos(2\chi - \phi) + \cos(\phi + \chi)\} \quad (7)$$

(неактуальный общий множитель η^6 опущен).

Наблюдаемой в $CuCrO_2$ антиферромагнитной структуре соответствует случай $B_5, B_6 < 0$. Имеются три возможных состояния (домена) 1) $\chi = \phi = 0$, 2) $\chi = -\phi = 2\pi/3$, 3) $\chi = -\phi = -2\pi/3$, переходящие друг в друга при перестановке подрешеток под действием поворота C_3 .

Обратим внимание на то, что взаимная ориентация спиновых плоскостей определяется членами в свободной энергии, соответствующими биквадратичному обмену между соседними кристаллическими плоскостями (6), а также обмену, описываемому шестью спиновыми операторами в двух или трех соседних плоскостях (7). То есть, здесь, так же как и в случае антиферромагнитной фазы твердого 3He [9], простой гамильтониан с квадратичным по спиновым операторам обменным взаимодействием не является адекватной микроскопической моделью.

После определения взаимной ориентации в спиновом пространстве фиксируется волновой вектор структуры. Возможны три домена, каждый из которых задается парой волновых векторов

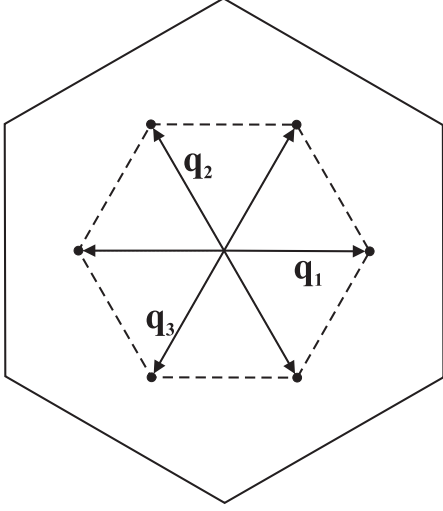


Рис. 2. Сечение $q_z = 0$ обратной ячейки $CuCrO_2$. Пунктиром указана обратная ячейка для двумерной решетки гексагональной плоскости (отметим, что её площадь равна трети площади сечения трехмерной обратной ячейки).

$(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1)$, $(\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2)$ и $(\mathbf{q}_3, -\mathbf{q}_3)$ (см. рис. 2). Эти шесть векторов представляют звезду волнового вектора шестимерного представления пространственной группы симметрии по которому происходит рассматриваемый переход. С точки зрения симметрии двумерной гексагональной кристаллической решетки эти вектора лежат на границе обратной ячейки в углах, и лишь два из них, например \mathbf{q}_1 и $-\mathbf{q}_1$, не являются эквивалентными. С точки зрения симметрии трехмерной решетки $CuCrO_2$ среди шести векторов нет эквивалентных и они занимают общее положение на осях (оси симметрии U_2), лежащих в плоскости $q_z = 0$. В таких случаях, согласно общему результату Лифшица [10], возникают несоизмеримые структуры. В рассматриваемом переходе инвариант Лифшица имеет вид

$$\begin{aligned} & \eta \nabla_{\perp} \mu^* + \mu \nabla_{\perp} \nu^* + \nu \nabla_{\perp} \eta^* - \mu^* \nabla_{\perp} \eta - \\ & - \nu^* \nabla_{\perp} \mu - \eta^* \nabla_{\perp} \nu + \eta^* \nabla_{\perp} \mu + \mu^* \nabla_{\perp} \nu + \\ & + \nu^* \nabla_{\perp} \eta - \mu \nabla_{\perp} \eta^* - \nu \nabla_{\perp} \mu^* - \eta \nabla_{\perp} \nu^*, \end{aligned}$$

где $\nabla_{\perp} = \partial_y + i\partial_x$. Так, для случая $\chi = \phi = 0$ получаем $\mathbf{k}\partial_x\mathbf{l} - \mathbf{l}\partial_x\mathbf{k}$. Обратим внимание на то, что этот инвариант возникает только при учете межплоскостного обмена, и его малость по отношению к внутриплоскостному обмену

обеспечивает близость наблюдаемой спиральной структуры к соизмеримой.

В работе [8] была обнаружена слабая деформация $u_{yy} - u_{xx} \sim 10^{-4}$ в антиферромагнитной фазе $CuCrO_2$. Этот эффект имеет обменную природу и связан с наличием следующего инварианта

$$\begin{aligned} & (u_{xx} - u_{yy} + 2iu_{xy})(\eta^* \mu + \mu^* \nu + \nu^* \eta) + \\ & + (u_{xx} - u_{yy} - 2iu_{xy})(\eta \mu^* + \mu \nu^* + \nu \eta^*). \end{aligned}$$

Релятивистские эффекты. Основной вклад в анизотропию должен вносить инвариант $\eta_z \eta_z^* + \mu_z \mu_z^* + \nu_z \nu_z^*$, возникающий при учете одноионной анизотропии и диполь-дипольного взаимодействия внутри гексагональной плоскости. Взаимодействие между плоскостями приводит ещё к двум инвариантам

$$\begin{aligned} & (\eta_x + i\eta_y)\mu_z^* + (\mu_x + i\mu_y)\nu_z^* + (\nu_x + i\nu_y)\eta_z^* + \\ & + (\eta_x^* + i\eta_y^*)\nu_z + (\nu_x^* + i\nu_y^*)\mu_z + (\mu_x^* + i\mu_y^*)\eta_z + \\ & + (\eta_x^* - i\eta_y^*)\mu_z + (\mu_x^* - i\mu_y^*)\nu_z + (\nu_x^* - i\nu_y^*)\eta_z + \\ & + (\eta_x - i\eta_y)\nu_z^* + (\nu_x - i\nu_y)\mu_z^* + (\mu_y - i\mu_x)\eta_z^*; \\ & \eta_x^* \mu_x + \mu_x^* \nu_x + \nu_x^* \eta_x + \eta_x \mu_x^* + \mu_x \nu_x^* + \nu_x \eta_x^* - \\ & - \eta_y^* \mu_y - \mu_y^* \nu_y - \nu_y^* \eta_y - \eta_y \mu_y^* - \mu_y \nu_y^* - \nu_y \eta_y^* + \\ & + i(\eta_x^* \mu_y + \mu_x^* \nu_y + \nu_x^* \eta_y - \eta_x \mu_y^* - \mu_x \nu_y^* - \nu_x \eta_y^*) + \\ & + i(\eta_y^* \mu_x + \mu_y^* \nu_x + \nu_y^* \eta_x - \eta_y \mu_x^* - \mu_y \nu_x^* - \nu_y \eta_x^*). \end{aligned}$$

При $\chi = \phi = 0$ эти инварианты сводятся к: n_z^2 , $k_x k_z + l_x l_z$ и $k_x^2 + l_x^2 - k_y^2 - l_y^2 + l_x k_y - k_x l_y$. В геликоидальной структуре второй и третий инварианты зависят от координаты x . Для нахождения их вклада в макроскопическую плотность энергии введем эйлеровы углы для задания ориентации тройки спиновых векторов $\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{n}$, относительно пространственных осей

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= (\cos \psi \cos \varphi - \sin \psi \cos \theta \sin \varphi) \mathbf{x} + \\ & + (\cos \psi \sin \varphi + \sin \psi \cos \theta \cos \varphi) \mathbf{y} + \sin \psi \sin \theta \mathbf{z}, \\ \mathbf{l} &= -(\sin \psi \cos \varphi + \cos \psi \cos \theta \sin \varphi) \mathbf{x} + \\ & + (\cos \psi \cos \theta \cos \varphi - \sin \psi \sin \varphi) \mathbf{y} + \cos \psi \sin \theta \mathbf{z}, \\ \mathbf{n} &= \sin \theta \sin \varphi \mathbf{x} - \sin \theta \cos \varphi \mathbf{y} + \cos \theta \mathbf{z}. \end{aligned} \quad (8)$$

Проведя усреднение по углу ψ , который в обменном приближении меняется линейно по

координате x , имеем $\langle \cos^2 \psi \rangle = \langle \sin^2 \psi \rangle = 1/2$, $\langle \sin 2\psi \rangle = 0$, и для энергии анизотропии получим

$$F_{an} = \frac{\beta_1}{2} n_z^2 + \frac{\beta_2}{2} n_x^2 + \beta_3 n_z n_x. \quad (9)$$

Такое усреднение вклада анизотропии по шагу спирали верно лишь в пределе сильных обменных эффектов. Поскольку здесь речь идет о конкуренции слабых межплоскостных обменных эффектов и слабых эффектов анизотропии, то картина может значительно усложниться.

Наблюдаемая в $CuCrO_2$ ориентация спиновой структуры в основном состоянии соответствует сигнатуре констант анизотропии $\beta_1 > 0$, $\beta_2 < 0$. Информации же об отклонении спиновой плоскости от вертикали нет, что связано, скорее всего, с малостью эффекта $\sim \beta_3/\beta_1$. Заметим, что, согласно результатам измерения спектра АФМР [11] в $CuCrO_2$, отношение $\beta_2/\beta_1 \sim 10^{-2}$.

Величина $[\eta\eta^*] + [\mu\mu^*] + [\nu\nu^*] \propto \mathbf{n}$ преобразуется как полярный вектор при кристаллических преобразованиях (перестановках подрешеток с одновременным поворотом спинового пространства). Поэтому, при наличии внешнего электрического поля к энергии антиферромагнетика следует учесть вклад

$$F_p = -\lambda_{\parallel} n_z E_z - \lambda_{\perp} (n_x E_x + n_y E_y), \quad (10)$$

описывающий возникновение спонтанной электрической поляризации в антиферромагнитном состоянии $p_x = \lambda_{\perp} n_x$, $p_y = \lambda_{\perp} n_y$, $p_z = \lambda_{\parallel} n_z$ (константы λ связаны, очевидно, со спинобитальными эффектами). Такой механизм возникновения несобственного сегнетоэлектричества при фазовых переходах второго рода был указан Инденбомом (см. [12]).

Наличие спонтанной электрической поляризации, отслеживающей ориентацию спинового пространства, приводит к возможности возбуждения антиферромагнитного резонанса переменным электрическим полем. Кроме того, приложение постоянного электрического поля должно приводить к изменению спектра АФМР. Воспользовавшись уравнениями низкочастотной спиновой динамики [13] нетрудно определить, что, например, в случае направления поля вдоль оси y

частота колебаний азимутального угла φ задается формулой

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{|\beta_2|}{\chi_{\perp}} - \frac{\lambda_{\perp}^2 E^2}{\chi_{\perp} |\beta_2|}.$$

При этом $\cos \varphi = -\lambda_{\perp} E / |\beta_2|$. В полях $E > |\beta_2 / \lambda_{\perp}|$, спиновая плоскость ориентируется перпендикулярно к полю, и

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{|\lambda_{\perp} E| - |\beta_2|}{\chi_{\perp}}.$$

Благодарю Л.Е. Свистова за помощь и полезное обсуждение.

1. H. Radowski, H. Kikuchi, Y. Ajiro. J. Phys.: Condens. Matter 2, 4485 (1990)
2. M. Poienar, F. Damay, C. Martin, et al. Phys. Rev. B79, 014412 (2009)
3. M. Frontzek, G. Ehlers, A. Podlesnyak, et al. J. Phys.: Condens. Matter 24, 016004 (2012)
4. S. Seki, Y. Onose, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. 101, 067204 (2008)
5. K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, et al. Phys. Rev. Lett. 103, 107201 (2009)
6. И.Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957)
7. M. Poienar, F. Damay, C. Martin, et al. Phys. Rev. B81, 104411 (2010)
8. K. Kimura, T. Otani, H. Nakamura, et al. J. Phys. Soc. Jap. 78, 113710 (2009)
9. M. Roger, J.H. Hetherington, J.M. Delrieu, Rev. Mod. Phys. 55, 1 (1983)
10. Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ 11, 255 (1941)
11. A.M. Vasiliev, L.A. Prozorova, L.E. Svistov, et. al. Phys. Rev. B88, 144403 (2013)
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Москва, Наука (1982)
13. А.Ф. Андреев, В.И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980)