

Магнитная структура и фазовая диаграмма фрустрированного изинговского магнетика $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$

Ю. Б. Кудасов¹⁾

Саровский государственный физико-технический институт, 607188 Саров, Россия

Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ, 607188 Саров, Россия

Поступила в редакцию 20 августа 2008 г.

Основу магнитной структуры $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ составляют изинговские цепочки ионов родия с переменной валентностью $\text{Rh}^{3+}\text{-Rh}^{4+}$. Упорядочение в цепочках предполагается ферромагнитным (ФМ). Показано, что магнитная структура и фазовая диаграмма $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ хорошо описываются моделью, учитывающей слабые антиферромагнитные взаимодействия ближайших и следующих за ближайшими соседями на треугольной решетке изинговских ФМ цепочек. Основным состоянием при низких температурах является двухподрешеточная страйп-фаза, которая в магнитном поле переходит в ферримагнитную, а затем в ФМ фазу. В области перехода из ферримагнитной в ФМ фазу могут наблюдаться небольшие плато.

PACS: 75.25.+z, 75.30.Kz, 75.50.Ee

В настоящее время известно несколько групп соединений, в которых изинговские спиновые цепочки формируют фрустрированную треугольную решетку. Выделение цепочки в качестве элемента магнитной структуры подразумевает тот факт, что взаимодействия вдоль цепочек являются в магнитной подсистеме наиболее сильными. Упорядочение в цепочках может быть антиферромагнитным (АФМ, CsCoCl_3 , CsCoBr_3 [1, 2]) или ферромагнитным (ФМ, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и родственные соединения [3–6]). Отметим также, что если в первой группе соединений топология магнитной подсистемы – относительно простая – стопка треугольных слоев ионов кобальта, то в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ продольные сдвиги соседних цепочек приводят к довольно сложной структуре магнитной подрешетки. В частности, в ней возникают геликоидальные пути [7], которые приводят к сложному магнитному порядку в ферроэлектрике $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [8].

Слабое АФМ взаимодействие между ближайшими цепочками на треугольной решетке приводит к фрустрированному состоянию системы цепочек и разнообразным магнитным фазовым диаграммам. Обычно спин-цепочечные соединения имеют низко- и высокотемпературные магнитные фазы. Причем, согласно правилу, предложенному в работе [6], высокотемпературная фаза универсальна – сотовая магнитная структура или частичный АФМ порядок. В низкотемпературной фазе цепочки полностью упорядочены и могут находиться в двух состояниях: спин-вверх и спин-вниз. Тогда основное состояние сис-

темы определяется сильно вырожденной двумерной моделью Изинга на треугольной решетке. Оно реализуется в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [5] и приводит, в частности, к сложной ступенчатой кривой намагниченности [4]. В CsCoCl_3 очень слабое ферромагнитное взаимодействие между соседями, следующими за ближайшими, частично снимает вырождение и приводит к ферримагнитной низкотемпературной фазе [1, 2].

Недавно было синтезировано и исследовано новое спин-цепочечное соединение $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$, обладающее рядом особенностей [9]. Во-первых, магнитная подсистема в нем образована $4d$ -ионами родия, а не $3d$ -ионами, как в других спин-цепочечных соединениях. При этом имеется ярко выраженная изинговская анизотропия. Структура $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ чрезвычайно сложна. Достаточно сказать, что ионы родия находятся в 16 неэквивалентных кристаллографических позициях. Кроме того, родий в этом соединении имеет переменную валентность $\text{Rh}^{3+}\text{-Rh}^{4+}$ и, в зависимости от окружения, может находиться как в высокоспиновом (HS), так и в низкоспиновом (LS) состояниях. В результате спиновый момент ионов родия чередуется вдоль цепочек по следующему закону: $S = 0$ ($\text{Rh}^{+3}(4d^6)$, LS), $S = 2$ ($\text{Rh}^{+3}(4d^6)$, HS), $S = \frac{1}{2}$ ($\text{Rh}^{+4}(4d^5)$, LS), $\frac{1}{2}$ ($\text{Rh}^{+4}(4d^5)$, LS). Отсюда видно, что элементами цепочки можно считать блоки, разделенные немагнитными ионами $S = 0$ (Rh^{+3}), аналогично цепочкам Co_2O_6 с чередующимися магнитным и немагнитным ионами Co^{3+} , соответственно в тригональном и октаэдрическом окружении в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Таким образом, магнитная подсистема $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ представля-

¹⁾e-mail: kudasov@ntc.vniief.ru

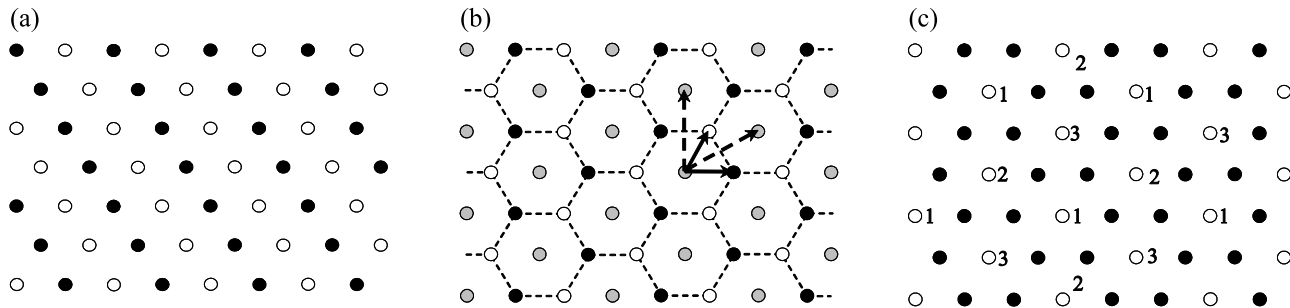


Рис.1. Страйп-структура (а), сотовая (b) и ферримагнитная (с) структуры в АФМ модели Изинга на треугольной решетке. Сплошные стрелки на рисунке (b) показывают положения ближайших, а пунктирные – следующих за ближайшими соседей. Цифры на рисунке (с) обозначают номер суперподрешетки (см. текст)

ет собой правильную треугольную решетку ФМ цепочек.

Высокотемпературная фаза $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ является сотовой магнитной структурой в соответствии с правилом, упоминавшемся выше [6]. Низкотемпературная магнитная фаза $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ имеет магнитный момент, близкий к нулю. Причем это состояние остается устойчивым вплоть до магнитных полей $\sim 2\text{Тл}$. Очевидно, что низкотемпературная фаза $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ отличается как от ферримагнитного состояния, наблюдаемого в CsCoCl_3 , так и от низкотемпературной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Целью настоящей работы является изучение природы низко-и высокотемпературной фаз в $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$, а также определение места этого соединения в ряду других спин-цепочечных соединений. При низких температурах, следуя модели жестких цепочек [5], можно предположить, что все цепочки строго упорядочены. Тогда мы приходим к АФМ модели Изинга на треугольной решетке [1, 5, 10]:

$$H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i, \quad (1)$$

где $\sigma_i = \pm 1$ – значение проекции магнитного момента цепочки на ось c , $\langle \rangle$ и $\langle\langle \rangle\rangle$ обозначают суммирование по парам ближайших соседей и парам соседей, следующих за ближайшими, J_1 и J_2 – соответствующие параметры взаимодействия, B – внешнее магнитное поле. При наличии только АФМ взаимодействия между ближайшими соседями ($J_1 > 0$, $J_2 = 0$) основное состояние оказывается сильно вырожденным, то есть энергии основного состояния соответствует несколько групп конфигураций [5, 10]. На рис.1 показаны страйп-конфигурация, сотовая и ферримагнитная структуры. Кроме того, возникают так называемые триподы [10], которые на рис.1 не показаны.

Довольно очевидно, что реализовать близкий к нулю магнитный момент в низкотемпературной фазе $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ можно только в магнитной структуре с четным числом подрешеток, то есть в АФМ фазе. На треугольной решетке ей соответствует страйп-структура. Известно, что статистический вес страйп-структур мал по сравнению с весом сотовой структуры или триподов [5, 10]. Нетрудно видеть, что при введении АФМ взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими, вырождение частично снимается, и страйп-структура становится структурой с минимальной энергией. Таким образом, при $J_1 > 0$ и $J_2 > 0$ мы получаем фазу с нулевым магнитным моментом.

Для численного моделирования кривой намагниченности при конечных температурах мы использовали модель эффективного поля для цепочек [6]. Эффективное поле представляет собой сумму внешнего магнитного поля и поля ближайших соседей i -го атома

$$h_i = J_A \sum_{\langle ij \rangle} \langle \sigma_j \rangle - B, \quad (2)$$

где $\langle \sigma_j \rangle$ – среднее значение магнитного момента j -цепочки, которое само по себе является функцией эффективного магнитного поля и температуры. Для описания этой зависимости используется известное аналитическое выражение для магнитного момента изинговской цепочки [6]. Следуя работам [5, 6], мы предполагаем, что при эволюции во внешнем магнитном поле система находится в метастабильном состоянии, определяемом локальными условиями устойчивости для каждой цепочки [11]. В магнитном поле может произойти переход из страйп-фазы в ферримагнитную и ФМ фазы, поэтому расчет выполнялся одновременно для двух-и трехподрешеточных магнитных фаз. Затем определялась фаза с минимальной энергией.

Результаты численного моделирования для двух- и трехподрешеточных фаз показаны на рис.2а. Предполагалось, что $J_1 = 2.7$ К, $J_2 = 0.3$ К, а

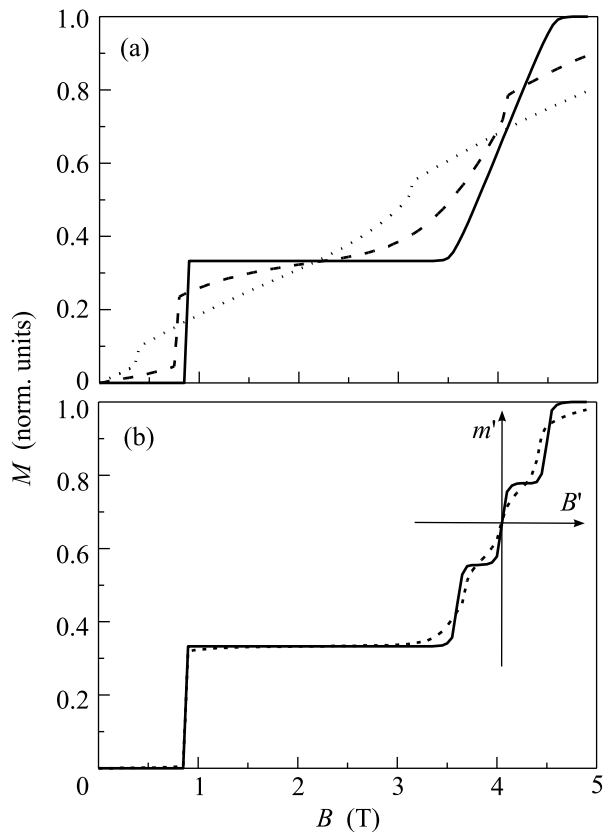


Рис. 2. (а) Кривые намагничивания при различных температурах для двух- и трехподрешеточных фаз: $T = 5$ К (сплошная линия), $T = 12$ К (штриховая) и $T = 17$ К (пунктир). (б) Кривые намагничивания для двух- и девятиподрешеточных фаз при $T = 5$ К (сплошная линия) и $T = 10$ К (штриховая)

внутрицепочечное ФМ взаимодействие составляет $J_0 = 16$ К. В целом кривая намагниченности хорошо согласуется с экспериментальными результатами работы [9]. Во внешнем поле ~ 1 Тл происходит фазовый переход первого рода из двухподрешеточной страйп-фазы в трехподрешеточную ферримагнитную фазу. При повышении температуры магнитное поле перехода постепенно уменьшается. Характерной особенностью АФМ взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими, является плавный переход от ферримагнитной к ФМ фазе, что также наблюдается в эксперименте. Система становится парамагнитной при $T = 23$ К. Теоретическое значение перехода из двухподрешеточной в трехподрешеточную фазу оказывается несколько ниже экспериментального значения [9] на ветви

нарастающего магнитного поля. Это связано с сильным гистерезисом в области фазового перехода первого рода.

Несмотря на то, что теоретическая кривая на рис.2а хорошо соответствует экспериментальным данным, решение на трех подрешетках является не вполне удовлетворительным. Каждая из подрешеток сама по себе является треугольной решеткой. При наличии взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими, подрешетку следует разделить на три суперподрешетки, как это делается для треугольной решетки при взаимодействии между ближайшими соседями. Деление подрешетки на три суперподрешетки схематично показано на рис.1с. Цифрами обозначены номера суперподрешеток для подрешетки, изображенной светлыми кружками. В результате деления каждой из подрешеток мы получаем структуру из девяти суперподрешеток.

Кривые намагниченности при моделировании на девяти суперподрешетках показаны на рис.2б. В слабых магнитных полях поведение намагниченности не отличается от результатов моделирования на трех подрешетках. При низких температурах в области перехода от ферримагнитной к ФМ фазе возникают два дополнительных плато. На рис.1с видно, что две подрешетки в ферримагнитной фазе ориентированы вдоль магнитного поля (темные кружки). Они имеют постоянный момент и создают постоянное эффективное поле для третьей подрешетки. На рис.2б схематично показаны новые оси m' и B' , сдвинутые на эти постоянные составляющие. Фактически новая система координат соответствует эффективно-му магнитному полю и магнитному моменту третьей подрешетки. Относительно этих осей кривая намагниченности становится подобной наблюдавшейся в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ – ступеньке в нулевом магнитном поле и плато на уровне $1/3$ от намагниченности насыщения. Таким образом, можно рассматривать третью подрешетку как треугольную решетку с АФМ взаимодействием в эффективном магнитном поле. Ее три суперподрешетки ведут себя так же, как подрешетки в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. При повышении температуры, как видно из рис.2б, дополнительные плато быстро исчезают, что связано со слабостью взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими.

Кривые намагниченности, изображенные на рис.2б, экспериментально еще не наблюдались. Следует обратить внимание на то, что, поскольку новые плато определяются переходами в трех из девяти суперподрешеток, для обнаружения этой структуры требуются гораздо более жесткие требования по чистоте и совершенству образца, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Скорость нарастания магнитного поля при таких измерениях, по-видимому, должна быть крайне низкой. На кривых намагниченности для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ при низких температурах на плато-1/3 появляются еще две ступеньки [4], которые связаны с формированием триподов [5]. Поскольку эффективная модель для трех суперподрешеток на рис.1с полностью эквивалентна АФМ модели Изинга на треугольной решетке, то при определенных условиях на каждом из двух плато при переходе от ферримагнитной к ФМ фазе появятся по две дополнительные ступеньки. Однако обнаружить такое поведение будет крайне сложно в связи с малой величиной изменения магнитного момента.

Итак, мы показали, что экспериментальные кривые намагниченности $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ хорошо описываются моделью треугольной решетки ФМ цепочек с АФМ взаимодействиями между ближайшими и следующими за ближайшими соседями. Основным состоянием при низкой температуре является двух подрешеточная страйп-фаза. Ее, по-видимому, можно идентифицировать экспериментально по рассеянию нейтронов. При тщательном измерении кривых намагниченности в области перехода от ферримагнитной к ФМ фазе могут быть обнаружены небольшие плато. Магнитные фазовые диаграммы в спинцепочечных соединениях можно классифицировать по взаимодействию цепочек, следующих за ближайшими, поскольку оно частично снимает вырождение. В $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$, оно имеет АФМ характер, в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ отсутствует, а в

CsCoCl_3 оказывается ФМ типа. Таким образом, эти три группы соединений охватывают все возможные типы фазовых диаграмм треугольной решетки изинговских цепочек.

Автор признателен А.С. Коршунову и В.В. Платонову за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 08-02-00508-а и # 08-02-97018-р-поволжье) и Международного научно-технического центра (проект 3501).

1. M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 76 (1977).
2. M. Mekata and K. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 806 (1978).
3. H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge et al., J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3996 (1997).
4. V. Hardy, M. R. Lees, O. A. Petrenko et al., Phys. Rev. B **70**, 64424 (2004).
5. Yu. B. Kudasov, Phys. Rev. Lett. **96**, 27212 (2006).
6. Yu. B. Kudasov, EPL **78**, 57005 (2007).
7. R. Fresard, C. Laschinger, T. Kopp, and V. Eyert, Phys. Rev. B **69**, 140405 (2004).
8. Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 47601 (2008).
9. G. Cao, V. Durairaj, S. Chikara et al., Phys. Rev. B **75**, 134402 (2007).
10. G. H. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950).
11. E. Kim, B. Kim, and S. J. Lee, Phys. Rev. E **68**, 66127 (2003).