

# Антисимметричный обмен в А-подсистеме $\text{CuV}_2\text{O}_4$

С. Н. Мартынов<sup>1)</sup>

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 1 июня 2009 г.

Симметричным анализом получено пространственное распределение компонент микроскопического гамильтониана антисимметричного обмена Дзялошинского-Мория по парам обменных связей А-подсистемы ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллографических 4b-позициях  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . Показана возможность сосуществования двух различных типов пространственного распределения обмена. Компонента вектора антисимметричного обмена  $\mathbf{D}$ , параллельная тетрагональной оси, имеет слабоферромагнитное распределение для всех направлений связей между ближайшими магнитными соседями. Каждая обменная связь имеет дополнительно одну компоненту антисимметричного обмена, направленную параллельно проекции связи на тетрагональную плоскость. Пространственное распределение этих компонент является геликоидальным с вектором модуляции, лежащим в тетрагональной плоскости кристалла.

PACS: 75.25.+z, 75.30.-m, 75.50.Ee

Метаборат меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в течение последнего десятилетия является одним из наиболее интенсивно исследуемых магнетиков с несоизмеримой магнитной структурой (НМС) [1–10]. Недавние исследования показали существование в этом кристалле ряда интересных магнитоэлектрических эффектов [11–14]. Это позволяет прогнозировать и дальнейшее интенсивное изучение физических свойств  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , связанных с его разнообразными магнитными фазами. Однако обилие публикуемых работ с “качественными” интерпретациям НМС без количественного анализа совокупности экспериментальных данных не добавляет ясности в понимании вида различных магнитных структур в этом магнетике и механизмов их формирования.

Разнообразие магнитных фаз в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  (и, соответственно, сложность их описания) определяется прежде всего существованием в нем двух магнитных подсистем с магнитными взаимодействиями, сильно различающимися по величине и виду. Подсистема А ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллографических 4b-позициях, связанных самым сильным антиферромагнитным обменом, переходит в магнитоупорядоченное состояние при  $T_N = 20$  К. Исследования [6] позволили выдвинуть предположение о длиннопериодическом модулированном характере магнитного упорядочения при  $T < T_N$ . Однако вид (направления векторов модуляции и поляризации) и механизм этой модуляции до настоящего времени не определены. В сравнительно небольших полях  $h_{c1}$  это состояние переходит в слабоферромагнитное с вектором ферромагнетиз-

ма, лежащим в тетрагональной плоскости [1, 8, 11–14]. Ненулевой магнитный момент на ионах в 8d-позициях второй магнитной подсистемы В удается обнаружить при значительно более низких температурах  $T \sim 10$  К. Намагниченность этой подсистемы остается далекой от насыщения и при  $T = 1.8$  К, что позволяет сделать вывод о малости и, вероятно, квазиодномерности обменных взаимодействий между спинами этой подсистемы. В то же время межподсистемные обменные связи геометрически фрустрированы – каждый спин В-подсистемы по одинаковым обменным путям взаимодействует со спинами обеих антиферромагнитных подрешеток А-подсистемы. При  $T_S = 9.5$  К в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  возникает поперечная геликоидальная НМС с вектором модуляции, направленном вдоль тетрагональной оси  $c$ , который быстро нарастает и достигает при  $T = 1.8$  К величины  $k = 0.15$  *rlu*. Критические поля  $h_{c2}$ , разрушающие эту НМС, достигают десятков килоэрстед, что на два порядка превышает критическое поле  $h_{c1}$  высокотемпературной НМС при  $9.5 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$ .

Интерес к изучению магнитных свойств  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в значительной степени определялся первоначально выдвинутым предположением о релятивистском механизме формирования геликоидальной магнитной структуры при  $T < T_S$  [2, 3, 5]. Необходимым условием существования в магнетиках однородного (“uniform”) антисимметричного обмена Дзялошинского-Мория (UDM) [15–17]

$$H_U = \sum_i \mathbf{D}[\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}], \quad (1)$$

формирующего геликоидальную структуру, является отсутствие среди элементов симметрии кристалла

<sup>1)</sup>e-mail: unonav@iph.krasn.ru

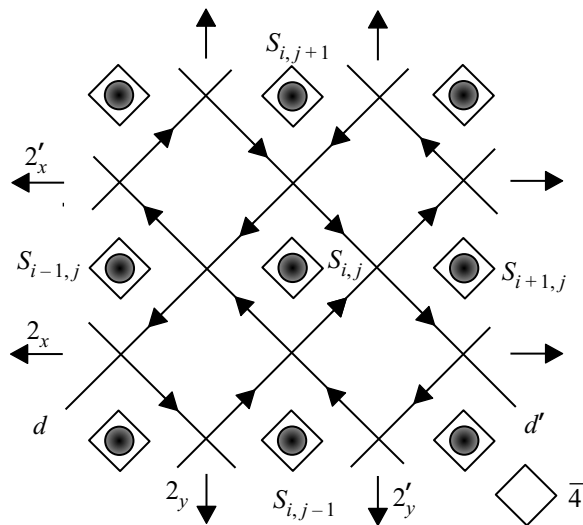
операции инверсии. Однако данное условие не является достаточным. Даже при его выполнении комбинации других элементов симметрии могут приводить к формированию иного (“staggered”) пространственного распределения антисимметричного обмена Дзялошинского-Мория (SDM) по парам обменных связей, вызывающего слабощеромагнитный скос антиферромагнитных подрешеток [18, 19]

$$H_S = \sum_i (-1)^i \mathbf{D} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}]. \quad (2)$$

Одновременное присутствие операций симметрии, преобразующих отдельные компоненты векторного произведения магнитных моментов по обоим правилам (1) и (2) означает, что эти компоненты вектора  $\mathbf{D}$  должны быть равны нулю. Таким образом, хотя центр инверсии в кристалле отсутствует довольно часто, формирование НМС этим механизмом встречается гораздо реже, чем конкуренцией симметричных гейзенберговских обменов. Более поздний симметричный анализ феноменологического разложения свободной энергии (функционала Гинзбурга-Ландау) показал, что инвариант Лифшица, описывающий появление геликоидальной структуры при  $T_S$  с  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$  не может быть построен на параметре порядка только А-подсистемы [7] – механизм формирования этой НМС основан на межподсистемном взаимодействии. В работе [9] было показано, что таким механизмом является геометрически фрустрированный межподсистемный изотропный обмен. Соответствующий инвариант был получен в работе [10]. Однако до настоящего времени отсутствует понимание механизма формирования высокотемпературной НМС. Кроме того, формирование НМС при  $T < T_S$  по-прежнему объясняется присутствием взаимодействия Дзялошинского-Мория в А-подсистеме или его сочетанием с конкуренцией изотропных обменов в ней [20–22]. В работе [23] ошибочный симметричный анализ, основанный на отсутствующей в системе зеркальной плоскости между спинами А-подсистемы, привел к выводу о возможности одновременного существования в квазиантиферромагнитных подрешетках этой подсистемы двух геликоидальных НМС с различной хиральностью – правой и левой спиралей. Другой крайностью является утверждение об отсутствии взаимодействия Дзялошинского-Мория в А-подсистеме, выдвинутое в работе [24]. Причиной такого расхождения представлений о возможных взаимодействиях в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  и вызываемых ими фазах является отсутствие в литературе симметричного анализа допустимого пространственного распределения вектора  $\mathbf{D}$  по парам обменных связей в решетке

магнитных ионов, позволяющего записать микроскопический гамильтониан антисимметричного обмена в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . Целью настоящей работы является проведение такого анализа в А-подсистеме ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

При симметричном анализе возможных антисимметричных комбинаций компонент магнитных инвариантов второго порядка удобно разделить все элементы симметрии точечной группы кристалла на ограничивающие возможные парные комбинации – “лимитирующие” и на переводящие одни парные комбинации в другие – “генерирующие” пространственное распределение. В обозначениях Турова для антиферромагнетика это соответствует нечетным и четным элементам симметрии [25]. Пространственная группа  $\text{CuV}_2\text{O}_4$   $I\bar{4}2d$  содержит лимитирующие оси второго порядка  $2_x$  и  $2_y$ , параллельные тетрагональной плоскости и связывающие ближайших магнитных соседей А-подсистемы (см. рисунок). Инвариантные антисимметричные комбинации маг-



Элементы симметрии  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ : оси второго порядка  $2_x$  и  $2_y$ , инверсионные оси четвертого порядка  $\bar{4}$  и клиноплоскости  $d$ . Винтовые оси второго порядка не показаны

нитных компонент второго порядка для них имеют вид [25]

$$\begin{aligned} 2_x : \text{a) } m_x l_y - m_y l_x, \quad \text{b) } m_x l_z - m_z l_x; \\ 2_y : \text{a) } m_x l_y - m_y l_x, \quad \text{b) } m_y l_z - m_z l_y, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $m_\alpha$  и  $l_\alpha$  – локальные компоненты векторов ферро- и антиферромагнетизма, построенные на магнитных моментах, связанных каждой отдельной осью. Так, в обозначениях рисунка:

$$\begin{aligned}
2_x : \quad \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \mathbf{S}_{ij} + \mathbf{S}_{ij-1}; \quad \mathbf{l}(\mathbf{r}) = \mathbf{S}_{ij} - \mathbf{S}_{ij-1}, \\
2'_x : \quad \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \mathbf{S}_{ij} + \mathbf{S}_{ij+1}; \quad \mathbf{l}(\mathbf{r}) = \mathbf{S}_{ij} - \mathbf{S}_{ij+1}, \\
2_y : \quad \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \mathbf{S}_{ij} + \mathbf{S}_{i-1j}; \quad \mathbf{l}(\mathbf{r}) = \mathbf{S}_{ij} - \mathbf{S}_{i-1j}, \\
2'_y : \quad \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \mathbf{S}_{ij} + \mathbf{S}_{i+1j}; \quad \mathbf{l}(\mathbf{r}) = \mathbf{S}_{ij} - \mathbf{S}_{i+1j}.
\end{aligned} \quad (4)$$

Спины А-подсистемы находятся в тетраэдрическом окружении ближайших магнитных соседей, попарно смещенных вдоль оси  $c$  (рисунок). В обозначениях координат спинов здесь и далее третий индекс опущен для простоты записи – спины в каждой рассматриваемой группе однозначно задаются двумя индексами.

Генерирующими элементами симметрии в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  являются оси и плоскости, параллельные тетрагональной оси  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$ : инверсионные оси четвертого порядка, проходящие через магнитные ионы, клиноплоскости  $d$  между ионами, а также винтовые оси второго порядка, параллельные и перпендикулярные тетрагональной оси. Все они оставляют инвариантной комбинацию из а-групп (3):

$$\begin{aligned}
& S_{i-1j}^x S_{ij}^y - S_{i-1j}^y S_{ij}^x + S_{i+1j}^x S_{ij}^y - S_{i+1j}^y S_{ij}^x + \\
& + S_{ij-1}^x S_{ij}^y - S_{ij-1}^y S_{ij}^x + S_{ij+1}^x S_{ij}^y - S_{ij+1}^y S_{ij}^x.
\end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом,  $z$ -компонента антисимметричного обмена является SDM-обменом:

$$\begin{aligned}
H_S = D_S^z \sum_{ij} (-1)^{i+j} \mathbf{e}_z \left( [\mathbf{S}_{ij} \times \mathbf{S}_{i+1,j}] + \right. \\
\left. + [\mathbf{S}_{ij} \times \mathbf{S}_{i,j+1}] \right).
\end{aligned} \quad (6)$$

Второй инвариант, построенный на комбинациях  $b$ -групп (3) имеет вид

$$\begin{aligned}
& S_{i-1j}^y S_{ij}^z - S_{i-1j}^z S_{ij}^y - S_{i+1j}^y S_{ij}^z + S_{i+1j}^z S_{ij}^y + \\
& + S_{ij-1}^x S_{ij}^z - S_{ij-1}^z S_{ij}^x - S_{ij+1}^x S_{ij}^z + S_{ij+1}^z S_{ij}^x,
\end{aligned} \quad (7)$$

что приводит к записи  $x$ - и  $y$ -компонент антисимметричного обмена в виде UDM-обмена:

$$H_U = D_U^{xy} \sum_{ij} \left( \mathbf{e}_x [\mathbf{S}_{ij} \times \mathbf{S}_{i+1,j}] - \mathbf{e}_y [\mathbf{S}_{ij} \times \mathbf{S}_{i,j+1}] \right). \quad (8)$$

Эквивалентная общая запись гамильтониана в виде смешанного произведения

$$H_D = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathbf{D}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} [\mathbf{S}_{\mathbf{r}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{r}'}] \quad (9)$$

позволяет, с учетом перестановочных свойств координатных индексов, провести аналогичный анализ распределения самого аксиального вектора  $\mathbf{D}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}$  [26]

с тем же результатом – антисимметричный обмен Дзялошинского-Мория в 4b-подсистеме магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  имеет слабоферромагнитную (SDM) компоненту вектора  $\mathbf{D}_S^z$  вдоль тетрагональной оси для всех обменных связей между ближайшими магнитными соседями и двумерное распределение геликоидальных (UDM) компонент  $D_U^{xy}$  и  $-D_U^{xy}$  по парам обменных связей. Каждая пара обменных связей с проекциями вдоль  $a$ - и  $b$ -направлений в тетрагональной плоскости имеет либо  $x$ -, либо  $y$ -компоненту  $\mathbf{D}_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}$ , соответственно.

Тетрагональным антиферромагнетиком с релятивистской НМС, в котором лимитирующий элемент симметрии – зеркальная плоскость, является  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  [27]. Этот элемент симметрии оставляет инвариантной другую антисимметричную комбинацию спиновых компонент и в сочетании с такой же, как и в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ , генерирующей осью  $\bar{4}$  также приводит к соответствующему двумерному распределению UDM-обмена в тетрагональной плоскости [28]. Следствием такого распределения является геликоидальная структура с волновым вектором, лежащим в тетрагональной плоскости.

Вывод о релятивистском механизме формирования НМС можно делать только после исключения обменного механизма конкуренции симметричных обменов между различными магнитными соседями. Прямым способом определения присутствия такой конкуренции является анализ спектра спиновых волн, как это было сделано для  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  [27]. Снятая для различных направлений волнового вектора дисперсионная кривая спиновых волн содержит полную информацию о пространственном распределении главных обменных взаимодействий и их анизотропии. Обмен со вторыми соседями  $J_2 > 0.25J_1$ , с которого начинается формирование НМС, оказывает сильное влияние на спектр спиновых волн, особенно если направление этого обмена отличается от направления  $J_1$ -обмена между ближайшими соседями. Проведенный нами ранее анализ спектра спиновых волн для А-подсистемы при  $T > T_S$  показал, что для всех направлений волнового вектора спектр с высокой точностью описывается моделью с единственным обменным взаимодействием между ближайшими соседями [4]. Таким образом, попытка использовать для описания низкотемпературной НМС в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  сочетание релятивистского механизма с основным вкладом конкурирующего обмена со вторыми соседями [22] противоречит вышеупомянутому анализу – НМС при  $T \leq 9.5 \text{ K}$  не может быть вызвана конкуренцией обменов между спинами А-подсистемы.

Возникающая при сосуществовании разных типов антисимметричного обмена сложная несоизмеримая структура в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  принципиально отлична от геликоида с волновым вектором вдоль тетрагональной оси. Ее подробный анализ будет представлен позднее, отметим только, что полученное распределение антисимметричного обмена дает, помимо слабоферромагнитного инварианта

$$I_S \sim m_x l_y - l_x m_y,$$

также инвариант

$$I_U \sim m_y \frac{\partial m_z}{\partial x} - m_z \frac{\partial m_y}{\partial x} - m_x \frac{\partial m_z}{\partial y} + m_z \frac{\partial m_x}{\partial y} - l_y \frac{\partial l_z}{\partial x} + l_z \frac{\partial l_y}{\partial x} + l_x \frac{\partial l_z}{\partial y} - l_z \frac{\partial l_x}{\partial y}, \quad (10)$$

являющийся частным случаем обобщенного инварианта Лифшица [29]. Эта длиннопериодическая НМС возникает, как это и происходит в классических несоизмеримых магнетиках с релятивистским механизмом [27, 28, 30, 31], сразу с возникновением магнитного порядка при  $T_N$ . При температуре  $T_S$  с появлением необходимой намагниченности в В-подсистеме ионов  $\text{Cu}^{2+}$  реализуется НМС, снимающая фрустрацию по симметричному обмену между подсистемами, с волновым вектором  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$  [9, 10]. Промежуточная смешанная структура в окрестности  $T_S$  дает сателлитные пики нейтронного рассеяния [3], идентифицируемые как признаки солитонной решетки.

Автор благодарит А.И. Панкраца, В.И. Зиненко и М.С. Молокеева за полезные обсуждения и консультации.

1. G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov et al., J. Magn. Magn. Mater. **205**, 105 (1999).
2. Г. А. Петраковский, М. А. Попов, Б. Росли, Б. Улади-аф, ЖЭТФ **120**, 926 (2001).
3. B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1885 (2001).
4. M. Boehm, S. Martynov, B. Roessli et al., J. Magn. Magn. Mater. **250**, 313 (2002).
5. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **68**, 024405 (2003).
6. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, М. А. Попов и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 1058 (2003).
7. М. А. Попов, Г. А. Петраковский, В. И. Зиненко, ФТТ **46**, 478 (2004).

8. A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Tugarinov et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, e388 (2006).
9. С. Н. Мартынов, А. Д. Балаев, Письма в ЖЭТФ **85**, 649 (2007).
10. С. Н. Мартынов, ЖЭТФ **135**, 82 (2009).
11. M. Saito, K. Taniguchi, and T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 013705 (2008).
12. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **101**, 117402 (2008).
13. T. Arima, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434211 (2008).
14. S. W. Lovesey and U. Staub, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 142201 (2009).
15. U. Schotte, A. Kelnberger, and N. Stusser, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 6391 (1998).
16. A. E. Jacobs and T. Nikuni, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 6405 (1998).
17. D. N. Aristov and S. V. Maleev, Phys. Rev. B **62**, R751 (2000).
18. M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **79**, 2883 (1997).
19. I. Affleck and M. Oshikawa, Phys. Rev. B **60**, 1038 (1999).
20. T. Fujita, Y. Fujimoto, S. Mitsudo et al., J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1389 (2007).
21. Y. Kousaka, S. Yano, M. Nishi et al., J. Phys. Chem. Sol. **68**, 2170 (2007).
22. T. Fujita, Y. Fujimoto, S. Mitsudo et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053702 (2008).
23. Y. Kousaka, S. Yano, J. Kishine et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 123709 (2007).
24. Y. Yasuda, H. Nakamura, Y. Fujii et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 145277 (2007).
25. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, М.: Изд. АН СССР, 1963, с. 94.
26. Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин и др., *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, М.: Физматлит, 2001, с. 104.
27. A. Zheludev, G. Shirane, Y. Sasago et al., Phys. Rev. B **54**, 15163 (1996).
28. A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane et al., Phys. Rev. B **59**, 11432 (1999).
29. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, М.: Наука, 1984, с. 208.
30. O. Nakanashi, A. Yanase, A. Hasegawa, and M. Kataoka, Sol. St. Commun. **35**, 995 (1980).
31. Per Bak and M. H. Jensen, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, L881 (1980).