

Об устойчивости кулоновской фазы в спиновом льде при конечной температуре

И. А. Рыжкин¹⁾, А. В. Клюев⁺, М. И. Рыжкин*, И. В. Цыбулин*

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

⁺Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Н.Новгород, Россия

*Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 12 января 2012 г.

После переработки 3 февраля 2012 г.

Изучена зависимость концентрации магнитных монополей от температуры. Показано, что с ростом температуры магнитное кулоновское взаимодействие между монополями может привести к скачкообразному росту их концентрации на несколько порядков. Этот фазовый переход I рода сопровождается также уменьшением на несколько порядков времен релаксации и может рассматриваться как плавление кулоновской фазы спинового льда. Приведена фазовая диаграмма, и найдена критическая точка.

Спиновым льдом называют класс перхлоратных оксидов редкоземельных металлов типа $Dy_2Ti_2O_7$, $Ho_2Ti_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$. Магнитные ионы в этих материалах расположены в вершинах правильных тетраэдров, связанных в трехмерную пирохлорную решетку (рис. 1). В работе [1] было показано, что подоб-

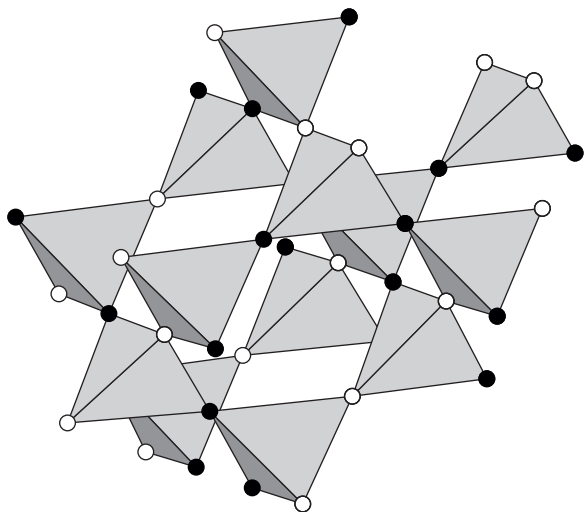


Рис. 1. Пирохлорная решетка: магнитные атомы находятся в вершинах правильных тетраэдров, связанных в трехмерную сеть. Центры тетраэдров образуют решетку типа алмаза, состоящую из двух гранецентрированных подрешеток (одна из них выбирается в качестве базисной). Магнитные моменты направлены в центры тетраэдров базисной подрешетки (темные кружки) и от центров (светлые кружки)

ная система спинов с исходно ферромагнитным обменным взаимодействием Гейзенберга эквивалентна

антиферромагнитной модели Изинга на геометрически фрустрированной решетке. Причина этого заключается в сильной магнитной анизотропии, в результате которой спины магнитных ионов могут быть направлены либо только в центры, либо только из центров каждого тетраэдра. Основное состояние такой магнитной системы характеризуется правилом льда: два спина каждого тетраэдра направлены в его центр, а два других – из центра. Ввиду близкой аналогии с распределением протонов на водородных связях в обычном льде подобные материалы получили название “спиновый лед” [1, 2]. В работах [3, 4] была предложена альтернативная модель спинового льда, основанная на магнитном диполь-дипольном взаимодействии, приводящая к аналогичной структуре основного состояния. Отметим также, что модель структуры протонной подрешетки в обычном льде, основанная на диполь-дипольном взаимодействии электрических диполей водородных связей, была предложена в работе [5].

Основное состояние спинового льда удобно описывать с помощью бездивергентного векторного поля [6–8], которое можно определить через спиновые переменные:

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{r}) = \lim_{V \rightarrow 0} \left[\frac{a}{2} \frac{\sum_i \sigma_i \mathbf{e}_i}{V} \right]. \quad (1)$$

Здесь суммирование идет по всем спинам внутри физически бесконечно малого объема V вблизи точки \mathbf{r} , $\sigma_i = \pm 1$ – спиновые переменные, \mathbf{e}_i – единичные векторы, идущие из центров тетраэдров (одной из двух подрешеток, взятой в качестве базисной) в их вершины (см. [9] и рис. 1). При этом правило льда

¹⁾ e-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

превращается в макроскопическое условие бездивергентности поля $\Omega(\mathbf{r})$:

$$\operatorname{div}\Omega(\mathbf{r}) = 0. \quad (2)$$

Свободная энергия системы в основном состоянии, характеризуемом полем $\Omega(\mathbf{r})$, оказывается полностью энтропийного происхождения (все состояния с выполнением правила льда обладают одинаковой энергией):

$$\frac{F}{kT} = \frac{K}{2} \int |\Omega|^2 d^3\mathbf{r}, \quad (3)$$

где F – свободная энергия, k – постоянная Больцмана, T – температура, $K = 8ka/\sqrt{3}$ – постоянная, расчет которой сводится к нахождению числа микроскопических конфигураций, удовлетворяющих правилам льда и дающих фиксированное значение векторного поля $\Omega(\mathbf{r})$, a – расстояние между центрами ближайших тетраэдров [9]. Теория с уравнениями (2), (3) эквивалентна электродинамике в отсутствие зарядов. По этой причине основное состояние спинового льда было названо кулоновской фазой [10]. Само поле $\Omega(\mathbf{r})$ с точностью до постоянного множителя совпадает с магнитным моментом единицы объема, $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mu\Omega(\mathbf{r})$, где μ – магнитный момент магнитных ионов.

Нетрудно видеть, что в основном состоянии невозможно перейти от одной спиновой конфигурации к другой путем переворота одного спина. Такой переход можно совершить путем коллективного переворота минимум шести спинов. Однако такие процессы обладают ничтожной вероятностью. Это означает, что основное состояние при нулевой температуре является замороженным. Любой переворот одного спина в любой конфигурации основного состояния нарушит правило льда и приведет к повышению энергии на конечную величину. На рис. 2 изображены две такие конфигурации, которые можно назвать классическими элементарными возбуждениями. Рождаясь парами, эти возбуждения увеличивают энергию системы на конечную величину. В дальнейшем они могут перемещаться по решетке и изменять спиновую конфигурацию. Именно этим обстоятельством объясняется их исключительная роль в процессах магнитной релаксации.

Другое важное свойство элементарных возбуждений следует из той же аналогии с классической электродинамикой. Действительно, нарушение правила льда, или, на макроскопическом языке, нарушение условия (2) по аналогии с электродинамикой диэлектриков эквивалентно появлению заряда. Таким образом, элементарные возбуждения указанного типа

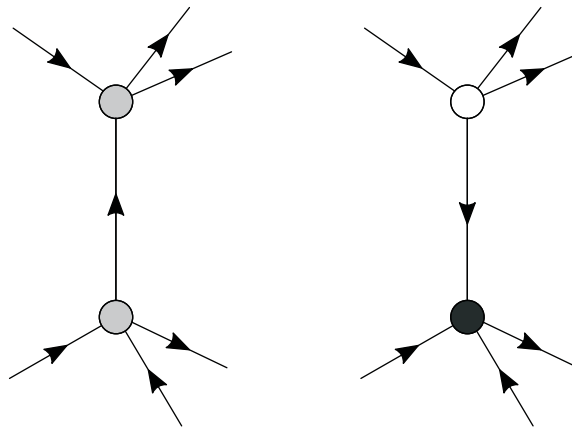


Рис. 2. Образование пары магнитных монополей, разделенных межатомным расстоянием, путем переворота магнитного момента вертикальной связи: положительный монополюль – темный кружок, отрицательный монополюль – светлый кружок

несут магнитный заряд. Они могут быть названы магнитными монополями. Магнитный заряд квазичастиц приводит к их взаимодействию с внешним магнитным полем и друг с другом (магнитное кулоновское взаимодействие). Такие квазичастицы впервые были введены в работе одного из авторов данной статьи и использованы для описания магнитной релаксации в спиновом льде [11]. Позже точно такие же частицы были введены из других соображений в работе [12]. Экспериментально они обнаружены в [13–16].

Так как энергия образования монополей конечна, при низких температурах их число экспоненциально мало. В результате хотя спиновая система и имеет возможность изменять свою конфигурацию, соответствующие времена релаксации велики. С ростом температуры концентрация магнитных монополей будет возрастать, а времена релаксации будут убывать. Цель данной работы заключается в том, чтобы вычислить равновесную концентрацию магнитных монополей как функцию температуры. При этом мы рассмотрим два случая. В первом из них энергия образования пары монополей состоит только из энергии переворота одного спина в конфигурации основного состояния, то есть она является короткодействующей по своему происхождению. Этот случай соответствует модели спинового льда из работы [1]. Во втором случае полная энергия образования пары монополей состоит из двух частей: энергии переворота одного спина (короткодействующая часть) и энергии разведения образовавшихся монополей до расстояний, на которых их взаимодействием можно пренебречь (дальнодействующая часть).

Этот случай соответствует дипольной модели спинового льда [3, 4].

Начнем с первого, более простого случая. Рождение пар монополей увеличивает не только энергию, но и энтропию системы. Равновесная концентрация монополей определяется минимумом свободной энергии. В рассматриваемом случае свободная энергия на один узел (тетраэдр) может быть записана как

$$f(x) = E_1 x - TS(x), \quad (4)$$

где E_1 – короткодействующая часть энергии образования пары монополей, $x = N_{\text{pair}}/N$ – число пар монополей на один тетраэдр, $S(x)$ – энтропия системы на один тетраэдр. Выражение для энтропии может быть получено следующим приближенным способом [17], близким к способу вычисления остаточной энтропии обыкновенного льда Полингом [18]. Каждый тетраэдр может находиться в одном из 14 состояний: 6 состояний с выполнением правила льда, 4 ориентации положительного и 4 ориентации отрицательного монополя. Далее, число способов распределения N тетраэдров по 14 состояниям N_i ($i = 1, \dots, 14$) без учета корреляций между соседними тетраэдрами равно

$$\tilde{W} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}. \quad (5)$$

При таком подсчете каждый спин рассматривается дважды, так как он одновременно принадлежит двум связанным тетраэдрам. При этом мы получаем лишние, несогласованные конфигурации, доля которых для каждого спина равна $1/2$. Поэтому для правильного подсчета конфигураций выражение (5) следует умножить на $(1/2)^{2N}$, где $2N$ – число спинов:

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^{2N} \frac{N!}{\prod_i N_i!}. \quad (6)$$

Предположим, что в формуле (6) выполняется условие статистической изотропности:

$$N_7 = \dots = N_{14} = \frac{N_{\text{pair}}}{4} = \frac{x}{4}N, \quad (7)$$

$$N_1 = \dots = N_6 = \frac{N - 2N_{\text{pair}}}{6} = \frac{1 - 2x}{6}N. \quad (8)$$

По нашим численным оценкам разность энергий различным образом ориентированных монополей, лежащая в основе предположения о статистической изотропности, определяется ориентацией окружающих спинов (следующих за ближайшими соседями) и составляет менее 0.03 от энергии образования монополя $E_1/2$. Вполне вероятно, что это верхняя граница оценки: учет более удаленных соседей может

ее уменьшить. Аналогичной является ситуация с 6 состояниями тетраэдра с выполнением правила льда (то есть свободными от монополей). Учет следующих за ближайшими соседями дает разность энергий около 0.05 от энергии образования монополя. Чем больше координационных сфер учитывается, тем меньше становится разность энергий: все конфигурации с выполнением правила льда имеют равную энергию [4].

Из формул (5)–(8) находим выражение для энтропии на один тетраэдр:

$$\frac{S(x)}{k} = -2x \ln x - (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3}. \quad (9)$$

Тогда для свободной энергии получаем

$$f = E_1 x + kT \left[2x \ln x + (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \right]. \quad (10)$$

Находя минимум выражения (10), получаем равновесную концентрацию монополей (число пар монополей на один тетраэдр) в следующем виде:

$$x = \frac{(2/3) \exp(-E_1/2kT)}{1 + (4/3) \exp(-E_1/2kT)} \approx \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{E_1}{2kT}\right). \quad (11)$$

Использованный метод расчета приближенно учитывает корреляции между ближайшими тетраэдрами и совсем не учитывает более дальнедействующие корреляции. По этой причине результат (11) является приближенным, справедливым при низкой концентрации монополей, $x \ll 1$. В рассмотренном случае концентрация монополей монотонно и без скачков возрастает с ростом температуры.

Перейдем теперь ко второму случаю. Переворот одного спина в конфигурации основного состояния порождает пару монополей, разделенных межатомным расстоянием. Так как между монополями имеется магнитное кулоновское взаимодействие, эта пара монополей является сильно связанной. Для того чтобы превратить монополи в свободные, их надо разнести на большие расстояния, на которых их взаимодействием можно пренебречь. На это необходимо потратить некоторую энергию, которую мы обозначим как E_2 . Если бы существовала только одна рассматриваемая пара монополей, то эта энергия была бы равна (q – магнитный заряд монополя)

$$E_2 = \int_a^\infty \frac{q^2}{r^2} dr. \quad (12)$$

Наличие других монополей приводит к экранированию магнитного кулоновского взаимодействия и

уменьшению энергии (12). При этом дальнедействующая часть энергии образования пары монополей тем меньше, чем выше концентрация монополей.

Для количественного рассмотрения эффекта экранирования можно использовать приближение Дебая–Хюккеля из теории электролитов [19]. Фактически надо вычислить поправки к формуле (12), вносимые экранирующими зарядами. Потенциал иона радиуса a с зарядом q с учетом экранирования определяется формулой

$$\varphi(r) = \frac{q \exp(\kappa a) \exp(-\kappa r)}{1 + \kappa a} \frac{1}{r}, \quad (13)$$

где обратная длина экранирования κ равна (n – объемная концентрация пар монополей)

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi q^2 n}{kT}} = \sqrt{\frac{8\pi q^2 N}{kT}} \sqrt{x}. \quad (14)$$

Используя для искомой энергии (13) вместо (12), получаем выражение:

$$E_2 = - \int_a^\infty q \frac{d\varphi}{dr} dr = \frac{q^2}{a} \frac{1}{1 + \kappa a} = \frac{q^2}{a} - \frac{q^2 \kappa}{1 + \kappa a}. \quad (15)$$

Второе слагаемое в правой части (15) представляет собой поправку к (12), возникающую из-за экранирования. В результате для свободной энергии на один тетраэдр получаем выражение (ср. с формулой (10))

$$f = E_1 x + \frac{q^2/a}{1 + \kappa a} x + kT \left[2x \ln x + (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \right]. \quad (16)$$

Для количественного анализа выберем следующие значения параметров [20]: $q = 4.27 \cdot 10^{-12}$ дин/Гс, $a = 4.34 \cdot 10^{-8}$ см, $N = 7.95 \cdot 10^{21}$ см³, $q^2/a = 4.2 \times 10^{-16}$ эрг. Тогда выражение (16) примет следующий вид (далее $E \equiv E_1$, свободная энергия измеряется в К):

$$f = E x + \frac{3.04 x}{1 + 7.05 \sqrt{x/T}} + T \left[2x \ln x + (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \right]. \quad (17)$$

Задача нахождения равновесной концентрации монополей заключается в нахождении абсолютного минимума выражения (17) как функции x при различных температурах. Подчеркнем, что короткодействующая часть энергии E включает в себя работу, совершаемую при создании пары монополей, разделенных межатомным расстоянием. Она определяется

двумя константами взаимодействия между ближайшими соседями: обменной и дипольной (в обозначениях работы [3] эффективной константой $J_{nn} + D_{nn}$). Мы будем рассматривать эту часть энергии пары монополей как параметр. Качественно зависимость равновесной концентрации от температуры может быть понята следующим образом. При самых низких температурах $x \ll 1$ и в сумме первых двух членов (17) можно произвести замену:

$$E x + \frac{3.04 x}{1 + 7.05 \sqrt{x/T}} \approx (E + 3.04) x. \quad (18)$$

Таким образом, мы приходим к задаче (и к минимуму в свободной энергии), рассмотренной выше. Но если выражение в скобках в (18) близко к нулю, то учет знаменателя принципиально важен: приближенное и точное выражения для двух первых слагаемых в (17) могут даже иметь разный знак (и это самый интересный случай). В этом случае при повышении температуры, то есть при росте x , равновесное значение концентрации может возрасти скачком. На формальном языке это проявляется в том, что функция (17) имеет два локальных минимума при $x_1 \ll x_2$. При самых низких температурах $f(x_1) < f(x_2)$, то есть второй минимум в x_2 соответствует метастабильному состоянию. С ростом температуры второй, метастабильный минимум понижается. При некоторой температуре T_m минимумы сравниваются, а при $T > T_m$ имеем $f(x_1) > f(x_2)$. Физически это соответствует фазовому переходу первого рода со скачком $x_1 \rightarrow x_2$, причем $x_2 \gg x_1$.

Численный расчет с использованием полученных формул полностью подтверждает данный качественный анализ. На рис. 3 приведена свободная энергия при $E = 0.8$ К и температуре, близкой к температуре фазового перехода, $T_m \approx 0.1887$ К. Из рисунка видно, что свободная энергия имеет два локальных минимума, причем при температуре фазового перехода она имеет в них одинаковые значения. При $T < T_m$ левый минимум является абсолютным, а система находится в состоянии с меньшим значением концентрации монополей x_1 . При температурах $T > T_m$ правый минимум лежит ниже, а система находится в состоянии с большим значением концентрации x_2 . В точке перехода концентрация монополей меняется скачком. Рис. 4 демонстрирует такое поведение при значении параметра $E = 0.6$ К. На рис. 5 приведена фазовая диаграмма в плоскости (ET) . Кривая $T(E)$ соответствует зависимости температуры плавления от короткодействующей части энергии образования монополей. Жирная точка на этой кривой соответствует критической точке: при этом значении параметра

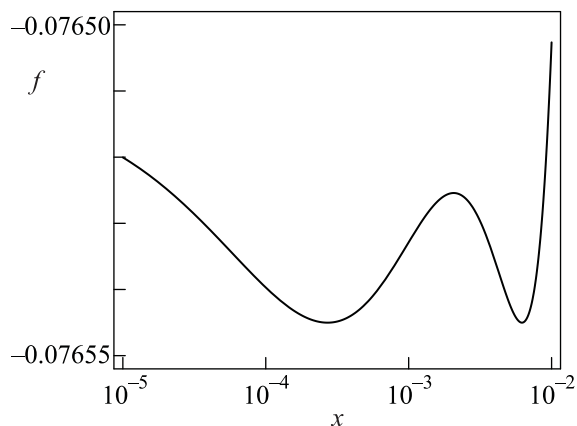


Рис. 3. Типичный вид свободной энергии с двумя локальными минимумами для значения короткодействующей части свободной энергии $E = 0.8$ К и температуры, близкой к температуре фазового перехода I рода ($T_m \approx 0.1887$ К)

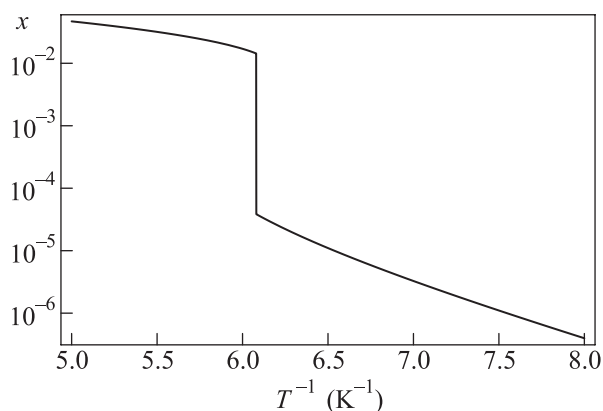


Рис. 4. Зависимость равновесной концентрации монополей x от обратной температуры $1/T$ при значении параметра $E = 0.6$ К. Резкий скачок имеет место при температуре фазового перехода I рода ($T_m \approx 0.1644$ К)

два минимума свободной энергии, изображенные на рис. 3, сливаются в один.

Следует отметить, что к низкотемпературной части этой кривой, изображенной в виде штриховой линии, следует относиться только как к качественной зависимости. Дело в том, что если в формулу для дебаевской длины экранирования подставить эти значения температуры и значения концентрации, соответствующей правому минимуму, то получатся длины, меньшие радиуса монополя. Это означает нарушение условия применимости дебаевского приближения. В то же время для концентраций для левого минимума условие дебаевского приближения, $r_D \gg a$, выполняется. На формальном языке в условиях нарушения дебаевского приближения выраже-

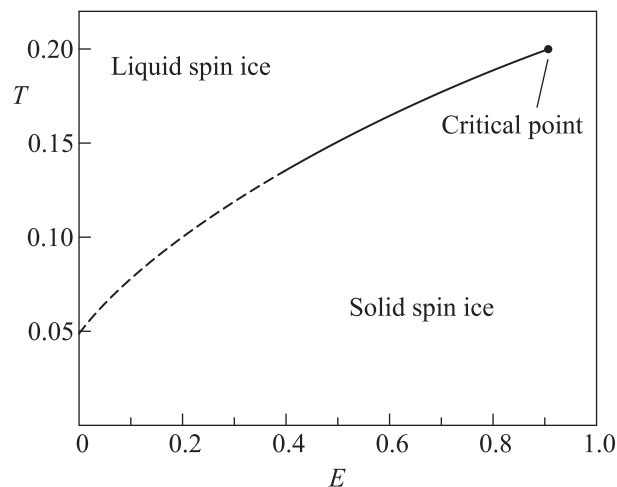


Рис. 5. Фазовая диаграмма спинового льда в плоскости (ET) . Кривая описывает зависимость температуры фазового перехода I рода от параметра E . Сплошная (штриховая) часть кривой соответствуют выполнению (нарушению) условия применимости дебаевского приближения. Жирная точка соответствует критической точке фазового перехода. При переходе через кривую концентрация монополей скачком возрастает

ние $\kappa a = 7.05\sqrt{x/T}$ в формуле (17) становится слишком большим (> 2). Это означает, что второе слагаемое в формуле (17), соответствующее дальнедействующей части энергии образования монополей, неоправданно занижается. Без этого неоправданного занижения граница раздела фаз должна пройти выше указанной штриховой линии. По этой же причине (нарушение условия применимости дебаевского приближения) тем более нельзя использовать приведенные формулы для анализа случая $E < 0$.

Экспериментально плавление кулоновской фазы должно проявляться в скачкообразном уменьшении времен релаксации спиновой системы на несколько порядков. Фактически можно говорить о том, что в высокотемпературной фазе правила льда полностью нарушены. Это означает, что степенное убывание корреляционных функций должно смениться экспоненциальным. Последнее может быть проверено в экспериментах по рассеянию нейтронов. Наконец, убывание времен релаксации на несколько порядков должно проявляться в резком уменьшении различных эффектов медленной релаксации. Выбор конкретного значения свободного параметра и его соотношения с величиной q^2/a зависит от конкретной реализации спинового льда (конкретного вещества).

1. M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 2554 (1997).

2. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
3. B. C. den Hertog and M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3430 (2000).
4. M. J. P. Gingras and B. C. den Hertog, *Canadian Journal of Physics* **79**, 1339 (2001).
5. I. A. Ryzhkin, *Solid State Commun.* **52**, 49 (1984).
6. D. A. Huse, W. Krauth, R. Moessner et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167004 (2003).
7. S. V. Isakov, K. Gregor, R. Moessner et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 167204 (2004).
8. C. L. Henley, *Phys. Rev. B* **71**, 014424 (2005).
9. I. A. Ryzhkin and R. W. Whitworth, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 395 (1997).
10. C. L. Henley, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **1**, 179 (2010).
11. I. A. Ryzhkin, *JETP* **101**, 481 (2005).
12. C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Nature* **451**, 42 (2008).
13. S. T. Bramwell, S. R. Giblin, S. Calder et al., *Nature* **461**, 956 (2009).
14. T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes et al., *Science* **326**, 415 (2009).
15. D. J. Morris, D. A. Tennant, S. A. Grigera et al., *Science* **326**, 411 (2009).
16. H. Kadowaki, N. Doi, Y. Aoki et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 103706 (2009).
17. I. A. Ryzhkin, *Solid State Commun.* **56**, 57 (1984).
18. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
19. R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959, ch. 3.
20. I. A. Ryzhkin and M. I. Ryzhkin, *JETP Lett.* **93**, 384 (2011).