Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 8, с. 667 – 673

О топологических особенностях кирального фазового перехода в MnSi

С. М. Стишов[+1)], *А. Е. Петрова*[+], *А. М. Белемук*[*]

[+]*Физический институт им. П. Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 февраля 2025 г.
После переработки 21 марта 2025 г.
Принята к публикации 22 марта 2025 г.

Десятилетия исследований выявили весьма необычные свойства кирального фазового перехода в MnSi, что описывается и иллюстрируется в настоящей работе. Одна из ярких особенностей фазового перехода в MnSi состоит в том, что точка перехода сопровождается "плечами" или дополнительными широкими максимумами или минимумами различных термодинамических и кинетических величин чуть выше температуры фазового перехода, что в некоторых случаях вызывает ассоциацию со свойствами двумерных систем. В целом всю ситуацию можно условно описать как фазовое превращение киральной или спиральной фазы MnSi в парамагнитное состояние в два этапа, сначала как фазовый переход первого рода, и затем как результат распада топологических объектов – спиновых вихрей.

DOI: 10.31857/S0370274X25040205, EDN: BKFDOV

Введение. MnSi — слабый зонный ферромагнитный 3d-металл, кристаллизующийся в нецентросимметричной кубической структуре B20 с пространственной группой $P2_13$, которая не содержит центра симметрии [1, 2]. Магнитоупорядоченное состояние в MnSi было обнаружено в работе [3]. В той же работе показано, что магнитная трансформация в MnSi происходит при температуре ≈ 29 K. Геликоидальный магнитный порядок в MnSi был установлен в работе [4]. Магнитная структура MnSi в нулевом магнитном поле может быть описана как система плоскостей, параллельных кристаллографической плоскости (111), содержащих ферромагнитно упорядоченные спины. Магнитный момент каждого слоя повернут на небольшой угол относительно магнитного момента соседних слоев за счет взаимодействия Дзялошинского–Мориа (ДМ), которое отлично от нуля в случае нецентросимметричных структур [5, 6]. В результате в магнитоупорядоченной фазе спины образуют несоизмеримую спираль с волновым вектором $\sim 0.036\,\text{Å}^{-1}$ (соответствующим периоду 180 Å) в направлении [111]. На рисунках 1–4 представлены теплоемкость, затухание звука, коэффициент теплового расширения и модуль упругости c_{11} MnSi в области фазового перехода, а также соответствующие данные для ферроэлектрического кристалла KDP (KH_2PO_4). Кристалл KDP является одним из модельных материалов со слабым фазовым переходом первого рода близким к переходу второго рода. В обоих случаях совершенно очевидно резкое различие в характере фазовых переходов. В отличие от KDP, фазовый переход в MnSi сопровождается "плечами" различных термодинамических и кинетических величин. Стоит отметить, что максимумы теплоемкости, наблюдаемые в MnSi выше точки фазового перехода, удивительно похожи на свойства двумерных систем.

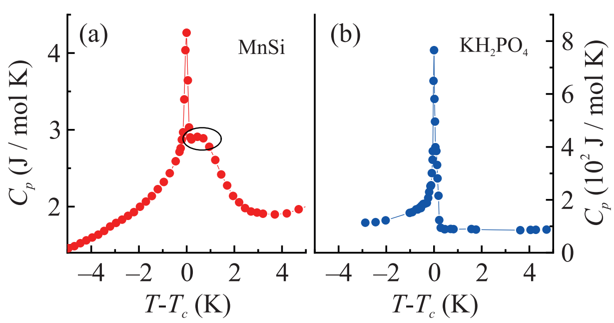

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Теплоемкость MnSi при магнитном фазовом переходе. (b) – Теплоемкость KDP при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Широкий максимум, отмеченный эллипсом в (a), показывает особенность фазового перехода в MnSi по сравнению с другими типичными фазовыми переходами первого рода, близкими ко второму (см. b). Во всех подписях к рисункам ссылки означают, что данный график построен с использованием данных из указанных источников [10–12]

[1)]e-mail: stishovsm@lebedev.ru

Теплоемкость. Первые измерения теплоемкости MnSi на образце невысокого качества были проведены Э. Фосеттом [7]. Тем не менее, экстраполируя к нулю величину C_p/T, Э. Фосетт получил правильное значение электронной теплоемкости $\gamma = 0.038$ Дж/моль K^2, подтвержденное современными измерениями.

В то же время важная особенность (острый пик) на кривой теплоемкости MnSi в области фазового перехода не был обнаружен. Позже К. Пфлейдерер увидел пик теплоемкости MnSi [8] с широким побочным максимумом. Однако при длительном отжиге образцов MnSi оказалось, что острый пик, соответствующий фазовому переходу, значительно уменьшился, что привело к выводу о его дефектном характере. В последующих работах сложная структура аномалии теплоемкости при фазовом переходе в MnSi была подтверждена [9], но не было сделано правильных выводов. Так или иначе, идея о фазовом переходе в MnSi как о фазовом переходе второго рода закрепилась в общественном сознании. Новые измерения теплоемкости на высококачественных кристаллах в магнитных полях до 4 Тл были проведены в работах [10, 11](рис. 1). Как следует из рис. 1a, кривая теплоемкости $C_p(T)$ при $B = 0$ характеризуется резким пиком при $T_c \approx 29$ K, соответствующим фазовому переходу, и отчетливым плечом на его высокотемпературной стороне, что контрастирует с поведением теплоемкости при фазовом переходе в KDP на рис. 1b [12].

Тепловое расширение. Впервые тепловое расширение MnSi было измерено в работе [7], где была обнаружена обширная отрицательная аномалия коэффициента теплового расширения в области фазового перехода. В работе [13], по-видимому, также впервые наблюдалась сложная структура аномалии (отмеченная ранее в случае теплоемкости), характеризующаяся, помимо основного острого минимума в точке фазового перехода, наличием плеча при температуре на несколько десятых градуса выше T_c. Подробные исследования теплового расширения MnSi были проведены в работах [10, 11], результаты которых представлены на рис. 2. На рисунке 2a показано поведение коэффициента линейного теплового расширения MnSi из данных, полученных с помощью емкостного дилатометра. Эти результаты сравниваются с измерениями теплового расширения KDP (рис. 2b) [14].

Упругие свойства. Упругие свойства и затухание ультразвука в MnSi были исследованы с помощью цифровой импульсной ультразвуковой техники [15]. Некоторые результаты этой работы показаны на рис. 3a и 4a. На рисунке 3b показано контрастирующее поведение модуля упругости c_{11} при фазовом переходе в KDP [16]. Как видно из рис. 3a, магнитный фазовый переход в MnSi сопровождается глубокой аномалией (смягчением) модуля упругости c_{11}. В то же время сам магнитный фазовый переход проявляется в виде небольшого скачка модуля упругости, локализованного на низкотемпературной стороне аномалии. Отметим, что обе эти особенности прекрасно коррелируют с поведением теплоемкости, коэффициента теплового расширения и температурного коэффициента электросопротивления [1, 2], за исключением того, что резкие максимумы и минимумы этих термодинамических и транспортных свойств

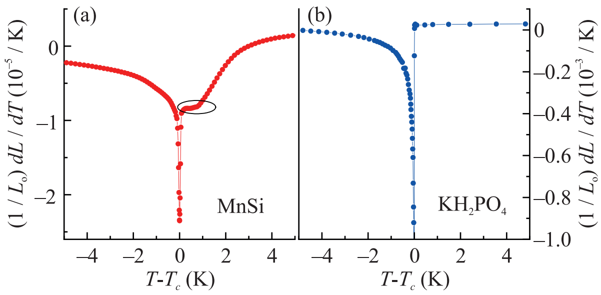

Рис. 2. (Цветной онлайн) Коэффициент теплового расширения MnSi вблизи магнитого фазового перехода (a). Коэффициент теплового расширения KDP в окрестности сегнетолектрического фазового перехода вблизи трикритической точки при давлении 2621.5 бар (b). Неглубокий минимум, обозначенный эллипсом вблизи острого минимума (a), снова является особенностью фазового перехода в MnSi по сравнению с другими типичными фазовыми переходами первого рода, близкими ко второму (см. (b)) [10, 11, 14]

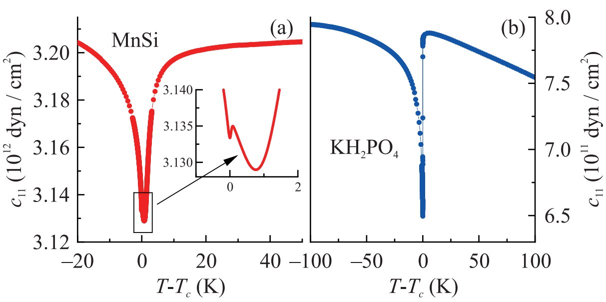

Рис. 3. (Цветной онлайн) Модуль c_{11} MnSi в окрестности магнитного фазового перехода (a). Широкий минимум c_{11} (см. на вставке) указывает на то, что едва заметный пик, соответствующий переходу первого рода, является лишь незначительной особенностью глобальной трансформации в MnSi (в этой связи см. также рис. 4). Ничего подобного не видно в KDP (рис. 3b) [15, 16]

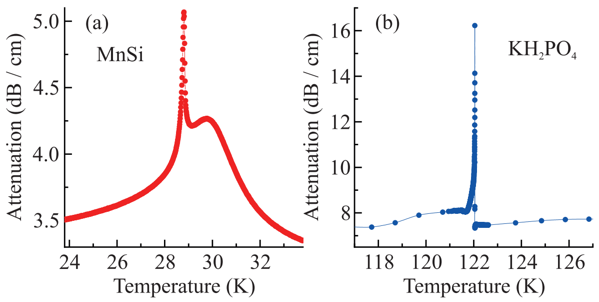

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Затухание продольных звуковых волн в MnSi показывает нетривиальный побочный максимум при фазовом переходе. (b) – Затухание продольных звуковых волн в KDP вблизи фазового перехода [15, 16]

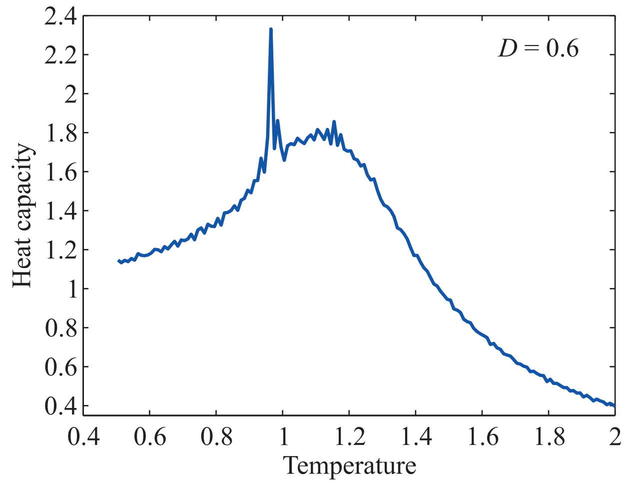

Рис. 5. (Цветной онлайн) Теплоемкость в окрестности фазового перехода в трехмерной классической гейзенберговской спиновой системе с взаимодействием ДМ по результатам расчетов Монте-Карло. Константы связи обменного и взаимодействия ДМ равны $J = 1$ и $D = 0.6$. Температура дана в единицах константы $J = 1$. Точка фазового перехода $T_c \cong 0.96$ [19]

в точке фазового перехода сменяются небольшими скачками упругих модулей. Именно такое поведение упругих модулей ожидается для слабого фазового перехода первого рода. Обратимся теперь к рис. 4, иллюстрирующему затухание ультразвуковых волн. Любопытно, что общая структура кривых затухания (главный пик и боковой максимум) практически полностью повторяет соответствующие кривые, характеризующие поведение теплоемкости и коэффициента теплового расширения (с противоположными знаками). Этот результат подтверждает данные, полученные ранее [17]. Совокупность приведенных данных выявляет очень важный факт, который ясно показывает, что магнитный фазовый переход при 28.8 K в MnSi является лишь одной из особенностей глобальной трансформации, сопровождающейся аномалиями физических величин, при температурах, несколько превышающих температуру фазового перехода.

Расчеты методом Монте-Карло. Моделирование классической киральной спиновой системы методом Монте-Карло было проведено в работах [18, 19], теплоемкость при геликоидальном фазовом переходе в такой системе показана на рис. 5. На рисунке 6 показаны спиновые конфигурации при различных температурах вблизи магнитного перехода. Видно, что спиновые конфигурации при температурах выше $T_c \cong 0.96$ имеют явную вихревую структуру и соответствуют побочному максимуму C_p. Эти вихри являются топологическими объектами, и, не исключено, что именно их разрушение дает указанную особенность в теплоемкости. Отметим, что в работах по нейтронному рассеянию [20, 21] эта особенность характеризуется как область сильных киральных флуктуаций. Как мы могли убедиться в предыдущих разделах, особенности фазового перехода в MnSi весьма уникальны и похожи на 2D XY-переход. Что же на самом деле происходит со спиновым порядком в MnSi при нагревании? Ранее было отмечено, что геликоидальный порядок в MnSi можно описать как систему плоскостей, параллельных кристаллографическим плоскостям (111), каждая из которых повернута на небольшой угол по отношению к соседним плоскостям за счет взаимодействия ДМ. Таким образом, исчезновение геликоидального порядка в точке фазового перехода означает потерю корреляции “плоскость–плоскость”, что позволяет спинам формировать структуры с меньшей корреляционной длиной. Расчеты методом Монте-Карло показывают, что при определенных условиях в MnSi могут развиваться спиновые вихри с последующим распадом или разрушением при повышении температуры, что приводит к термодинамическим аномалиям. Любопытно, что поведение теплоемкости в 3D модели Гейзенберга с взаимодействием ДМ [18, 19] в некоторой степени аналогично поведению в 2D XY-системе [22–24] (см. обсуждение ниже).

Теплоемкость в 2D *XY*-модели. Чтобы наглядно увидеть разницу между 3D и 2D моделями, мы провели расчеты Монте-Карло температурного поведения теплоемкости для 2D XY-модели на квадратной решетке линейного размера $L = 50$. Теплоемкость рассчитывается по флуктуациям полной энергии $C(T) = (\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2)/(L^2T^2)$. Мы построили график теплоемкости, полученный из измерения $N_{\mathrm{mes}} = 5\cdot 10^3$ спин-конфигураций. Использовался стандартный алгоритм Метрополиса (детали см.

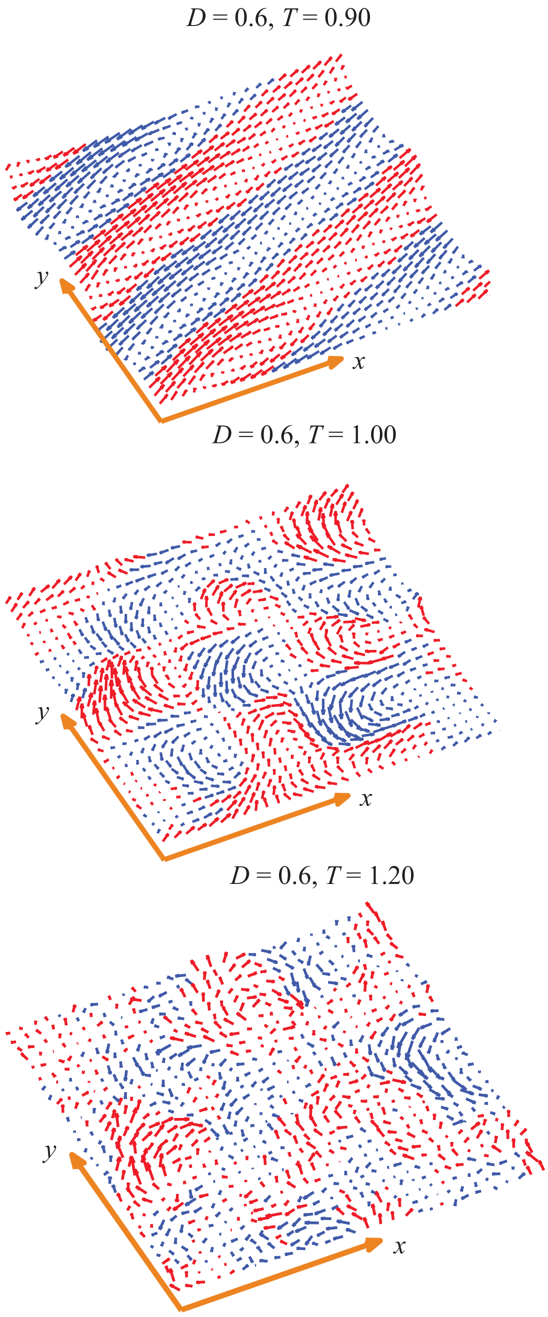

Рис. 6. (Цветной онлайн) Спиновые конфигурации при геликоидальном фазовом переходе в классической киральной спиновой системе из расчетов Монте-Карло при $J = 1$ и $D = 0.6$. Точка фазового перехода $T_c \cong \cong 0.96$. Вихревая структура спинов хорошо видна при температуре выше T_c, что соответствует плечу в C_p. Спины с положительными (отрицательными) значениями S_z представлены красным (синим) цветом [19]

в [23]). На рисунке 7 показано поведение теплоемкости в двумерной XY системе. Теплоемкость демонстрирует плавный максимум, который, как известно [25], не соответствует какому-либо фазовому переходу. Пик теплоемкости возникает при температуре $T_p \simeq 1.04$, что значительно выше температуры перехода Березинского–Костерлица–Таулеса (BKT – Berezinskii–Kosterlitz–Thouless) [25, 26] $T_c \simeq 0.89$.

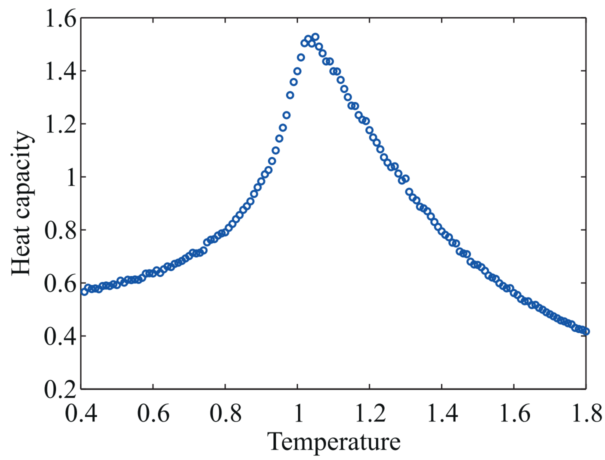

Рис. 7. (Цветной онлайн) Теплоемкость в 2D XY классической спиновой системе по расчетам Монте-Карло с константой обменного взаимодействия $J = 1$. Сравните с графиками теплоемкости на рис. 5. Температура дана в единицах константы связи $J = 1$, как и в 3D случае теплоемкость имеет размытый пик, который не соответствует фазовому переходу

Признак фазового перехода BKT в моделировании Монте-Карло проявляется в виде расходящейся магнитной восприимчивости, которая пропорциональна $L^{2-\eta}$ с зависимой от температуры экспонентой $\eta(T)$ [23], или в виде характерного увеличения модуля хелисити (*helicity*), который в низкотемпературной фазе [27] начинает прогрессивно расти с понижением температуры. Зависимость модуля хелисити от температуры проиллюстрирована на рис. 8. Для бесконечно большого образца модуль хелисити должен испытывать конечный скачок при температуре перехода $T_c \simeq 0.89$ [28]. При моделировании на конечной решетке этот скачок размывается, и наблюдается непрерывная зависимость.

Согласно теории [25] переход BKT связан с диссоциацией вихревых пар. На рисунке 9 показан результат Монте-Карло моделирования, демонстрирующий конфигурацию спинов, возникающую при температуре $T = 1.1$ выше T_c, где можно увидеть пары вихрь–антивихрь. Некоторые пары не связаны между собой, но большинство пар объединяются в кластеры. Также существует несколько отдельных вихрей (свободные вихри). Появление таких свободных вихрей возможно при температуре выше температуры перехода T_c, тогда как при температуре ниже

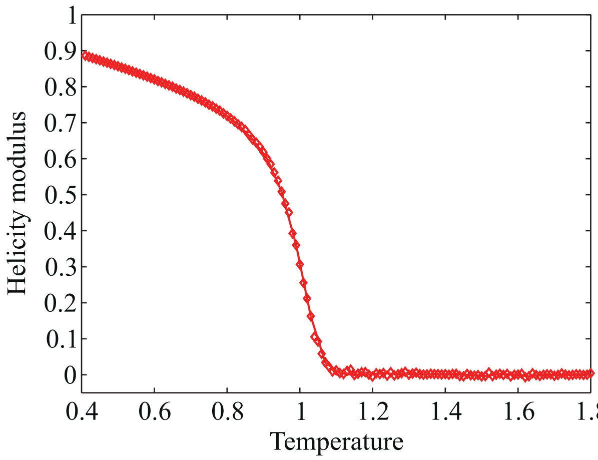

Рис. 8. (Цветной онлайн) Поведение модуля хелисити из расчетов Монте-Карло, константа обменного взаимодействия $J = 1$

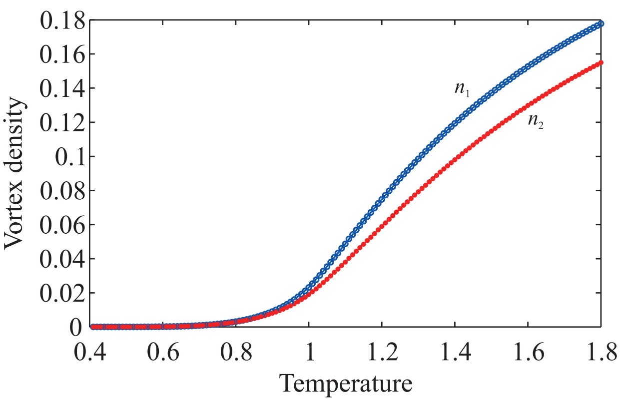

Рис. 9. (Цветной онлайн) Температурная зависимость плотности вихрей в расчетах Монте-Карло. Кривые n_1 и n_2 показывают общую плотность вихрей и тех, которые объединяются в пары или более сложные кластеры

T_c все вихри связаны в пары вихрь–антивихрь. В рассматриваемой модели можно найти температурную зависимость плотности вихрей $n_v(T)$. Эта зависимость проиллюстрирована на рис. 10, где показаны две кривые. Кривая $n_1(T)$ соответствует общей плотности вихрей при данной температуре, а кривая $n_2(T)$ учитывает только те вихри, которые либо объединены в пары, либо объединены в большие кластеры. Плотность свободных вихрей $(n_1 - n_2)$ сравнительно мала и стремится к нулю, если приближаться к T_c со стороны высоких температур. Видно, что температурный интервал с максимальным ростом плотности пар вихрей лежит вокруг максимума теплоемкости.

Обсуждения. Как видно из предыдущих разделов, в отличие от KDP, фазовый переход при $T \approx$ ≈ 29 К в MnSi сопровождается экстремумами или

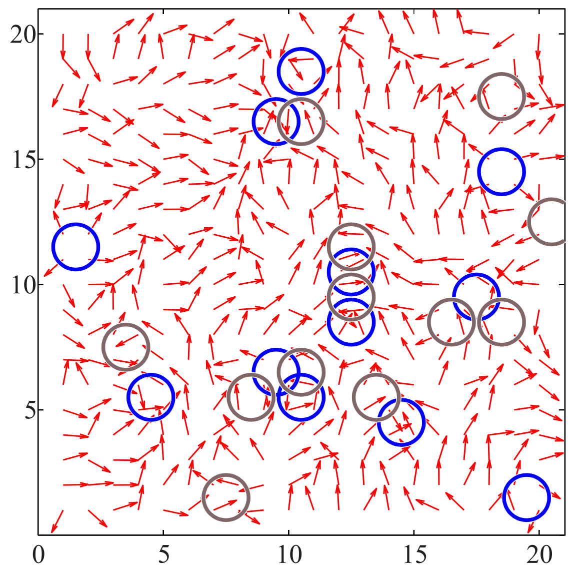

Рис. 10. (Цветной онлайн) Спиновая конфигурация при температуре $T = 1.1$ по расчетам Монте-Карло. Позиции вихрей и антивихрей обозначены синими и коричневыми кружками

“плечами” различных термодинамических и кинетических величин. В то же время очевидно, что геликоидальный фазовый переход первого рода в MnSi не сильно влияет на поведение термодинамических величин при изменении температуры. Фактически,

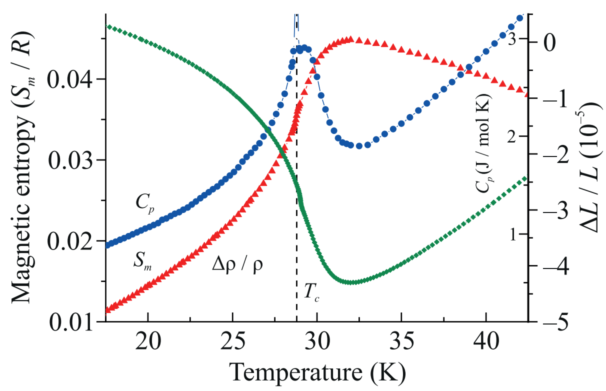

Рис. 11. (Цветной онлайн) Магнитная энтропия, теплоемкость C_p и линейное тепловое расширение MnSi вблизи фазового перехода. Пик C_p, указывающий на фазовый переход первого рода, показан схематически для лучшего представления побочного максимума [11]

как видно на рис. 11, крошечный скачок энтропии не нарушает общего поведения энтропии. То же самое справедливо для модуля упругости и теплового расширения (рис. 3, 11). Все это, вероятно, доказывает, что фазовый переход при $T \sim 29$ K, будучи незначительной особенностью большого преобразования,

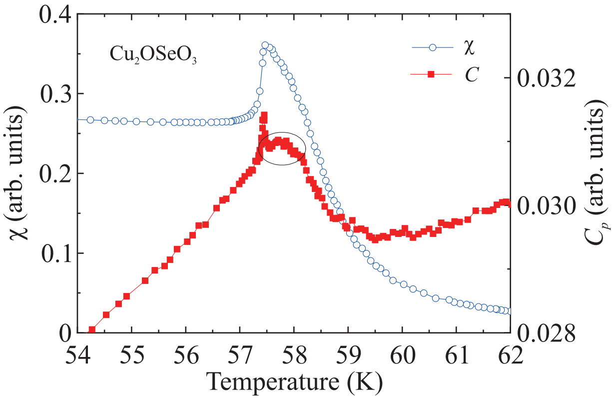

Рис. 12. (Цветной онлайн) Теплоемкость и магнитная восприимчивость Cu_2OSeO_3 при фазовом переходе. Эллипс указывает на "плечо" выше точки фазового перехода, как это впервые наблюдалось в MnSi [30]

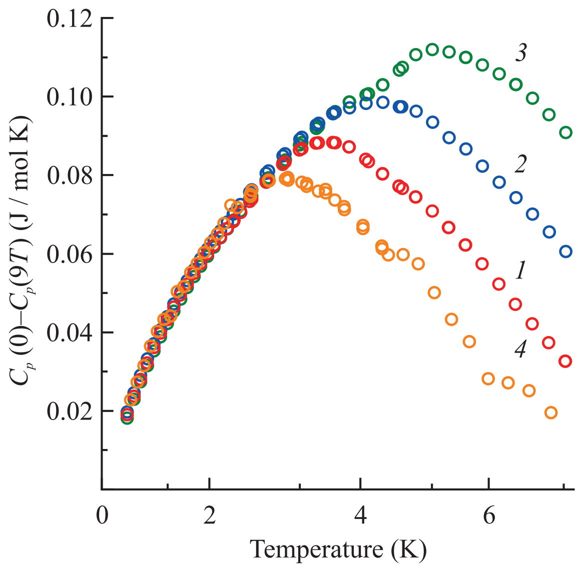

Рис. 13. (Цветной онлайн) Разница между теплоемкостью в нулевом магнитном поле $C_p(0)$ и теплоемкостью при 9 Тл ($C_p(9T)$) для образцов (Mn,Co)Si и образца (Mn,Fe)Si, показывающая странное инвариантное поведение соответствующих кривых при низких температурах. Как видно, добавление Co и Fe разрушает фазовый переход первого рода, размывает флуктуационные максимумы и сдвигает их к более низким температурам. (*1–4*: $x = 0.057$ (Co), 0.063(Co), 0.09(Co), 0.17(Fe)) [31]

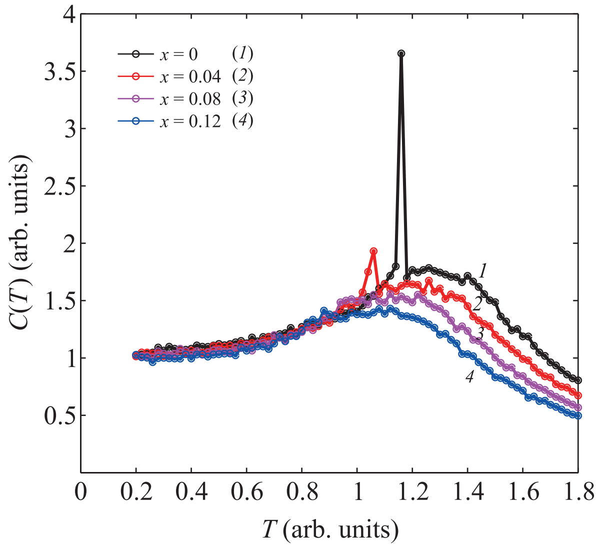

Рис. 14. (Цветной онлайн) Расчеты методом Монте-Карло теплоемкости классической спиновой системы с примесями $S_{1-x}I_x$, показывающие различное влияние примесей на теплоемкость системы в спиновой упорядоченной и неупорядоченной фазах. Значения X на графике соответствует концентрации примеси [31]

проявляется только в потере дальнего кирального порядка, но сохраняет способность спинов к образованию киральных структур практически нетронутой (ДМ-взаимодействие продолжает действовать). В то же время, как следует из данных расчетов Монте-Карло, при определенных условиях взаимодействующие спиновые вихри могут формироваться в MnSi выше T_c с последующим распадом или разрушением под действием температуры, что и приводит к термодинамическому отклику. Отметим, что в исследованиях по рассеянию нейтронов [20, 21] этот диапазон температур характеризуется как область сильных киральных флуктуаций. С другой стороны, максимум магнитной энтропии, а также минимумы теплоемкости и теплового расширения на рис. 11 означают окончательный переход спиновой системы в парамагнитное состояние. Магнитная энтропия была рассчитана путем вычитания электронного и фононного вкладов [29].

Заключение. Мы пришли к выводу, что при температурах немного выше T_c в MnSi наблюдаются топологические спиновые возбуждения, подобные возникающим в 2D XY-модели (см. рис. 7). По-видимому, всю ситуацию можно условно описать как фазовое превращение спиновой фазы MnSi в парамагнитное состояние, которое происходит в два этапа, сначала как фазовый переход первого рода, за которым следует распад топологических объектов, таких как спиновые вихри. Мы пока не уверены, можно ли назвать это преобразование топологическим фазовым переходом. Следует также отметить, что геликоидальный магнетик Cu_2OSeO_3, являющийся изолятором, также демонстрирует аналогичную аномалию теплоемкости выше точки фазового перехода [30] (рис. 12). Однако вся эта история кажется довольно запутанной. В этом контексте можно отметить работу [31], в которой наблюдаются некоторые особенности, характерные для топологической фазы в спиновой подсистеме в MnSi (см. рис. 13, 14).

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Физического института имени П. Н. Лебедева Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. S. M. Stishov and A. E. Petrova, Phys.-Uspekhi **54**, 1117 (2011).
2. S. M Stishov and A. E. Petrova, Phys.-Uspekhi **60**, 1268 (2017).
3. H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, and G. K. Wertheim, J. Appl. Phys. **37**, 1256 (1966).
4. Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, Solid State Commun. **19**, 525 (1976).
5. D. I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **3**, 241 (1958).
6. T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
7. E. Fawcett and J. P. Maita, Intern. J. Magnetism **1**, 29 (1970).
8. C. Pfleiderer, J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 21 (2001).
9. D. Lamago, R. Georgii, C. Pfleiderer, and P. Böni, Physica B, **385-386**, 385 (2006).
10. S. M. Stishov, A. E. Petrova, S. Khasanov, G. K. Panova, A. A. Shikov, J. C. Lashley, D. Wu, and T. A. Lograsso, Phys. Rev. B **76**, 052405 (2007).
11. S. M. Stishov, A. E. Petrova, S. Khasanov, G. K. Panova, A. A. Shikov, J. C. Lashley, D. Wu, and T. A. Lograsso, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 235222 (2008).
12. B. A. Strukov, M. Amin, and V. A. Kopchik, Phys. Status Solidi **27**, 741 (1968).
13. M. Matsunaga, Y. Ishikawa, and T. Nakajima, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1153, (1982).
14. A. N. Zisman, V. N. Kachinskii, and S. M. Stishov, JETP Lett. **31**, 158 (1980).
15. A. E. Petrova and S. M. Stishov, J. Phys. Condens. Matter **21**, 196001 (2009).
16. A. E. Petrova and S. M. Stishov, Solid State Commun. **171**, 26 (2013).
17. S. Kusaka, K. Yamamoto, T. Komatsubara, and Y. Ishikawa, Solid State Commun. **20**, 925 (1976).
18. S. Buhrandt and L. Fritz, Phys. Rev. B **88**, 195137 (2013).
19. A. M. Belemuk and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **95**, 224433 (2017).
20. C. Pappas, E. Lelièvre-Berna, P. Falus, P. M. Bentley, E. Moskvin, S. Grigoriev, P. Fouquet, and B. Farago, Phys. Rev. Lett. **102**, 197202 (2009).
21. S. V. Grigoriev, E. V. Moskvin, V. A. Dyadkin, D. Lamago, Th. Wolf, H. Eckerlebe, and S. V. Maleyev, Phys. Rev. B **83**, 224411 (2011).
22. J. Tobochnik and G. V. Chester, Phys. Rev. B **20**, 3761 (1979).
23. R. Gupta and C. F. Baillje, Phys. Rev. B **45**, 2883 (1992).
24. Ph. H. Nguyen and M. Boninsegni, Appl. Sci. **11**, 4931 (2021).
25. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 1181 (1973).
26. V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP **32** 3, 493 (1971).
27. H. Weber and P. Minnhagen, Phys. Rev. B **37**, 5986 (1988).
28. D. R. Nelson and J. M. Kosterlitz, Phys. Rev. Lett. **39**, 1201 (1977).
29. S. M. Stishov, A. E. Petrova, A. A. Shikov, Th. A. Lograsso, E. I. Isaev, B. Johansson, and L. L. Daemen, Phys. Rev. Lett. **105**, 236403 (2010).
30. V. A. Sidorov, A. E. Petrova, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **89**, 100403(R) (2014).
31. S. M. Stishov, A. E. Petrova, D. Menzel, and A. M. Belemuk, Physica B **675**, 415607 (2024).