Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 9, с. 592 – 596 © 2011 г. 10 мая

К теории квантовых фазовых переходов в ван-флековских антиферромагнетиках типа DTN

В. М. Калита[1)], *В. М. Локтев*[1)] +*

Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

+*Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины, 03680 Киев, Украина*

**Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", 03056 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 30 марта 2011 г.

Рассмотрен индуцированный магнитным полем квантовый магнитный фазовый переход из синглетного состояния в антиферромагнитное. Показано, что для его описания применим подход, подобный теории Ландау фазовых переходов. Изучен случай наклонного магнитного поля и построена фазовая диаграмма в координатах критическое поле – угол. Полученная фазовая диаграмма соответствует экспериментальной, которая наблюдается в системе DTN.

1. Соединение $NiCl_2$–$4SC(NH_2)_2$ (коротко DTN) в ряде работ (см., например, [1–4]) рассматривается как объект, демонстрирующий явление бозе-энштейновской конденсации (БЭК). Дело в том, что особенностью DTN является наличие ионов Ni^{++} со спином $S = 1$, состояния которого в условиях сильной одноионной анизотропии (ОА) типа "легкая плоскость" (ЛП) расщепляются и основным оказывается одно из них с проекцией $S_Z = 0$, а само вещество – немагнитным ван-флековским антиферромагнетиком (АФМ). Приложение внешнего магнитного поля вдоль трудной оси индуцирует (при $T < 1.2\,$K) в DTN АФМ фазу с намагниченностями в подрешетках, лежащими в ЛП. Именно формирование магнитного состояния в DTN связывают с БЭК магнонов, хотя понятно, что имеющий место процесс ни что иное, как перестройка основного состояния кристалла, определяющегося из условия равенства нулю химического потенциала, когда число виртуальных (а не реальных) магнонов не может быть фиксированным.

Для описания магнитного превращения в DTN имеется альтернативный подход, опирающийся на теорию фазовых переходов (ФП) Ландау [5, 6]. Согласно ему, возникновение в ван-флековских системах магнитоупорядоченного состояния происходит благодаря магнитному квантовому ФП (КФП) типа смещения, а не ФП типа порядок – беспорядок. При этом границы фаз и критические поля находятся с помощью стандартной процедуры минимизации энергии основного состояния, рассчитанной на основе решения квантовой самосогласованной задачи, что обобщает теорию Ландау на КФП.

Отметим, что экспериментальным исследованиям магнитных свойств DTN уделено достаточно много внимания. Изучены полевые зависимости намагниченности [2, 7–9], магнитострикции [8, 10], магнитной восприимчивости [11], неупругое рассеяние нейтронов [12], прохождение и поглощение ультразвука [13, 14], измерения теплоемкости и магнитокаллорический эффект [12, 15, 16], резонансные свойства [1, 17–19]. Эти исследования проводились в магнитном поле, направленном, как правило, перпендикулярно ЛП и тем самым не понижающем симметрию в ЛП. Оно и порождает спонтанную спиновую поляризацию, которая в этой плоскости возникает пороговым образом. Однако если поле отклонить от нормали к ЛП, то оно будет поляризовать ионы Ni^{++}, начиная уже с самых малых полей. Такое поле снимает вырождение в ЛП и принципиально изменяет условия для осуществления КФП, который, как показывает эксперимент [10], сохраняется. Особенностям такого КФП и посвящено данное сообщение.

2. Следуя [5], ограничимся рассмотрением билинейных изотропных обменных взаимодействий, ОА и зеемановского слагаемого. Соответствующий гамильтониан АФМ в кристаллографической системе координат XYZ имеет вид

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\alpha,\mathbf{m}\beta} J_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}\mathbf{S}_{\mathbf{n}\alpha}\mathbf{S}_{\mathbf{m}\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta} J^Z_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta} S^Z_{\mathbf{n}\alpha} S^Z_{\mathbf{m}\beta} + D\sum_{\mathbf{n}\alpha}(S^Z_{\mathbf{n}\alpha})^2 - \mathbf{h}\sum_{\mathbf{n}\alpha}\mathbf{S}_{\mathbf{n}\alpha}, \qquad (1)$$

где $\alpha, \beta = 1,\, 2$ – номера магнитных подрешеток; векторы $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$ задают позиции спинов в подрешетках, описываемых операторами $\mathbf{S}_{\mathbf{n}\alpha}$; константа ОА $D > 0$ отвечает магнитной структуре типа ЛП; магнитное

[1)]e-mail: vmkalita@ukr.net; vloktev@bitp.kiev.ua

поле $\mathbf{h}$ определено в энергетических единицах так, что $\mathbf{h} = \mu_B g\mathbf{H}$; $\mathbf{H}$ – его напряженность, а ось Z перпендикулярна ЛП. Параметры $J_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}$ характеризуют величину изотропной части обмена, а $J^Z_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}$ – обменной анизотропии, которая, в принципе, может быть как ЛП, так и легкоосного характера. Ниже для определенности предполагается, что межионная анизотропия, как и ОА, отвечает тому же – ЛП – типу.

Энергия $E_{\rm gr}$ основного состояния с учетом ближайших внутри и между подрешетками спинов равна:

$$E_{\rm gr} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} J_{\alpha\beta} z_{\alpha\beta}\mathbf{s}_\alpha\mathbf{s}_\beta + \\ +\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} J^Z_{\alpha\beta} z_{\alpha\beta} s^Z_\alpha s^Z_\beta + D\sum_\alpha Q^{ZZ}_\alpha - \mathbf{h}\sum_\alpha \mathbf{s}_\alpha, \qquad (2)$$

где $\mathbf{s}_\alpha$ – квантовомеханическое среднее вектора спина из α-й подрешетки в своем основном состоянии; $z_{\alpha\beta}$ – число ближайших соседей в одной $(z_{\alpha\alpha})$ и в разных $(z_{\alpha\beta} \equiv z_{12})$ подрешетках, а также введены средние операторов квадрупольного спинового момента Q^{ZZ}_α [5]. Отметим, что в АФМ межподрешеточный обменный параметр $J_{12}z_{12} \equiv I > 0$; в то же время параметр $J_{11}z_{11} = J_{22}z_{22} \equiv J$ внутриподрешеточного обмена может быть любого знака, который (также ради упрощения) принимается способствующим упорядочению, $J < 0$; при этом, как говорилось, $J^Z_{12}z_{12} \equiv \Delta I > 0$, а $J^Z_{11}z_{11} = J^Z_{22}z_{22} \equiv \Delta J > 0$.

Тогда волновая функция основного состояния кристалла мультиплицируется и имеет вид прямого произведения одноузельных волновых функций. Последние эквивалентны и для $S = 1$ могут быть представлены в общем виде:

$$\psi = C_+|+1\rangle + C_0|0\rangle + C_-|-1\rangle, \qquad (3)$$

где коэффициенты C_j удовлетворяют нормировке $\sum\limits_j |C_j|^2 = 1$, а функции $|\pm 1\rangle$ и $|0\rangle$ отвечают проекциям спина в системе XYZ.

Функция (3) действительно является общей, поскольку известно, что спин $S = 1$ описывается унитарной группой $SU(3)$, содержащей 8 независимых параметров, а именно: проекции S_j спина и компоненты квадрупольного спинового тензора $Q_{jk} = (S_jS_k + S_kS_j)/2$. Однако с учетом нормировки волновая функция (3) оставляет только 4 (а не 6, как утверждается в [20]) независимые переменные, которых достаточно для полного описания поведения одной подрешетки АФМ. Очевидно также, что коэффициенты C_j позволяют определить как направление, так и величину средней спиновой поляризации магнитного иона. При этом необходимо отметить, что квантовые эффекты, в первую очередь, проявляются в изменении модуля вектора $\mathbf{s}_\alpha$, тогда как изменение его ориентации может быть следствием ориентационного ФП, протекающего с сохранением $\mathbf{s}_\alpha$ (например, классический спин-флип переход в АФМ).

Для того чтобы продемонстрировать квантовый характер ФП в DTN, введем (см. рис. 1) для спинов каждой подрешетки собственные системы координат

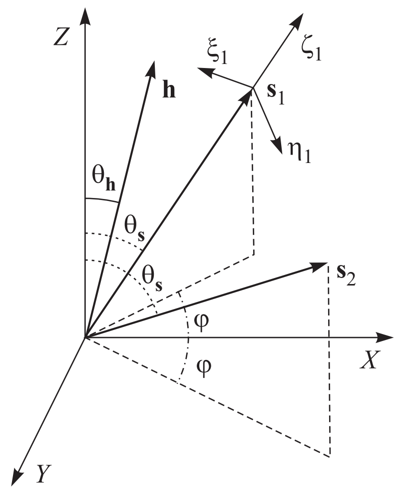

Рис. 1. Показаны направления вектора внешнего магнитного поля $\mathbf{h}$ и векторов средней спиновой поляризации подрешеток $\mathbf{s}_1$, $\mathbf{s}_2$ в АФМ состоянии. Приведены оси собственной системы координат $\xi_\alpha\eta_\alpha\zeta_\alpha$ для первой подрешетки $(\alpha = 1)$. Вектор $\mathbf{h}$ лежит в плоскости ZX

с осями $\xi_\alpha\eta_\alpha\zeta_\alpha$ так, чтобы вектор $\mathbf{s}_\alpha$ был ориентирован вдоль оси ζ_α, а ось ξ_α лежала в плоскости $Z\zeta_\alpha$. В такой системе координат волновая функция основного спинового состояния иона из α-й подрешетки, как хорошо известно, будет иметь вид [21]

$$\psi^{(0)}_\alpha = \cos\phi_\alpha|1\rangle + \sin\phi_\alpha|-1\rangle, \qquad (4)$$

где теперь $|\pm 1\rangle$ и $|0\rangle$ – собственные функции оператора $S^\zeta_{\mathbf{n}\alpha}$. С помощью (4) легко найти:

$$|\mathbf{s}| \equiv s = \cos 2\phi, \quad Q^{\zeta\zeta} = 1, \\ Q^{\xi\xi} = \frac{1}{2}(1 + \sin 2\phi), \quad Q^{\eta\eta} = \frac{1}{2}(1 - \sin 2\phi). \qquad (5)$$

В выражениях (5) опущены индексы подрешеток, поскольку в собственных системах координат подобная зависимость у приведенных величин, как отмечалось, отсутствует.

3. Использование функций (4) позволяет представить энергию (2) в расчете на один спин для произвольно направленного вектора $\mathbf{h}$ в виде

$$E_{gr} = \\ = \frac{1}{2}[I(\cos^2\theta_\mathbf{s} + \sin^2\theta_\mathbf{s}\cos 2\varphi) - |J| + J_Z\cos^2\theta_\mathbf{s}]\cos^2 2\phi +$$

$$+D\left[\cos^2\theta_{\mathbf{s}} + \frac{\sin^2\theta_{\mathbf{s}}}{2}(1+\sin 2\phi)\right] -$$

$$-h\cos 2\phi(\cos\theta_{\mathbf{h}}\cos\theta_{\mathbf{s}} + \sin\theta_{\mathbf{h}}\sin\theta_{\mathbf{s}}\cos\varphi), \quad (6)$$

где $J_Z \equiv \Delta J + \Delta I$, $\theta_{\mathbf{s}}$ – угол между вектором $\mathbf{s}$ и осью Z, φ – угол между осью X и поперечной проекцией вектора намагниченности подрешетки, $\theta_{\mathbf{h}}$ – угол между вектором $\mathbf{h}$ и осью Z (см. рис. 1).

Спиновые конфигурации определим, минимизируя E_{gr} по ϕ, φ, $\theta_{\mathbf{s}}$:

$$\frac{\partial E_{gr}}{\partial\phi} = -2[I(\cos^2\theta_{\mathbf{s}} + \sin^2\theta_{\mathbf{s}}\cos 2\varphi) -$$

$$-|J| + J_Z\cos^2\theta_{\mathbf{s}}]\cos 2\phi\sin 2\phi + D\sin^2\theta_{\mathbf{s}}\cos 2\phi +$$

$$+2h\sin 2\phi(\cos\theta_{\mathbf{h}}\cos\theta_{\mathbf{s}} + \sin\theta_{\mathbf{h}}\sin\theta_{\mathbf{s}}\cos\varphi) = 0,$$

$$\frac{\partial E_{gr}}{\partial\theta_{\mathbf{s}}} = \{[I(\cos 2\varphi - 1) - J_Z]\cos^2 2\phi +$$

$$+D(\sin 2\phi - 1)\}\cos\theta_{\mathbf{s}}\sin\theta_{\mathbf{s}} - \quad (7)$$

$$-h\cos 2\phi(\cos\theta_{\mathbf{s}}\sin\theta_{\mathbf{h}}\cos\varphi - \sin\theta_{\mathbf{s}}\cos\theta_{\mathbf{h}}) = 0,$$

$$\frac{\partial E_{gr}}{\partial\varphi} = -I\sin^2\theta_{\mathbf{s}}\cos^2 2\phi\sin 2\varphi +$$

$$+h\cos 2\phi\sin\theta_{\mathbf{h}}\sin\theta_{\mathbf{s}}\sin\varphi = 0.$$

Из последнего уравнения системы (7) имеем два решения: одно – $\sin\varphi = 0$, которому отвечает одноподрешеточное парамагнитное состояние $\varphi = 0$, а другое – АФМ состояние. При этом угол φ описывается зависимостью

$$\cos\varphi = \frac{h\sin\theta_{\mathbf{h}}}{2I\sin\theta_{\mathbf{s}}\cos 2\phi}. \quad (8)$$

Отсюда видно, что возрастание (то есть "раскрытие") угла φ при $h > h_{c1}$ происходит вследствие резкого увеличения знаменателя или величины проекции $\sin\theta_{\mathbf{s}}\cos 2\phi$ спиновой поляризации на ЛП. Поэтому ФП из парамагнитного состояния в АФМ в поле $h = h_{c1}$ можно было бы рассматривать как КФП, даже если бы он происходил при $T \neq 0$.

4. На рис. 2 приведены численно рассчитанные величины модуля среднего спина $s = \cos 2\phi$, его проекций $s_X = s\sin\theta_{\mathbf{s}}\cos\varphi$ и $s_Z = s\cos\theta_{\mathbf{s}}$ на оси X и Z, соответственно. На этом рисунке показана также полевая зависимость для модуля АФМ вектора $\mathbf{l} = (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2)/2$, который, как видно из рис. 1, равен модулю разности проекций спиновых поляризаций на ось Y: $l = |s_{Y1} - s_{Y2}|/2 = s\sin\theta_{\mathbf{s}}\sin\varphi$, и приведено поведение проекции средней намагниченности $\mathbf{m} = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)/2$ на направление магнитного поля: $m_{\mathbf{h}} = s(\cos\theta_{\mathbf{s}}\cos\theta_{\mathbf{h}} + \sin\theta_{\mathbf{s}}\sin\theta_{\mathbf{h}}\cos\varphi)$. Величины параметров модели принимались такими:

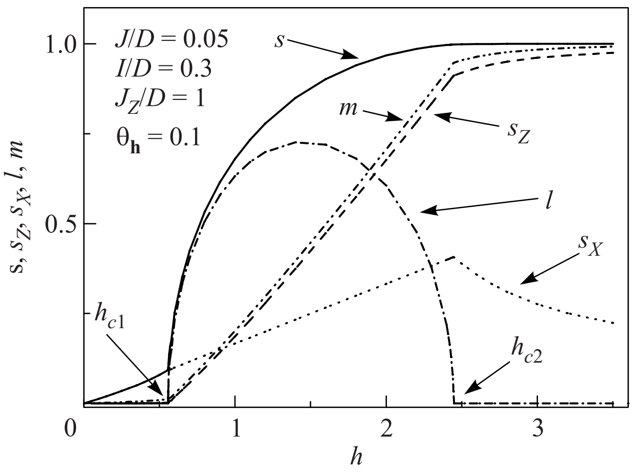

Рис. 2. Полевые зависимости для $s(h)$ среднего модуля вектора спиновой поляризации, его проекции $s_X(h)$ и $s_Z(h)$, а также для намагниченности $m(h)$ и для АФМ вектора $l(h)$

$J/D = 0.05$, $I/D = 0.3$, $J_Z/D = 1$ (этот случай при $\mathbf{h} \uparrow\uparrow Z$ рассматривался в [5]), при этом угол наклона составлял $\theta_{\mathbf{h}} = 0.1$. Несмотря на малость $\theta_{\mathbf{h}}$ (в градусах $\theta_{\mathbf{h}} \approx 5.7°$), из рис. 2 видно, что до полей $h < h_{c1}$ намагничивание системы имеет ванфлековский характер и $s(h) \approx s_X(h)$, причем АФМ вектор $l(h < h_{c1}) = 0$.

В $h = h_{c1}$ происходит изменение зависимостей $s(h)$, $s_Z(h)$, $m(h)$ и $l(h)$. Здесь АФМ вектор $l(h > > h_{c1}) \neq 0$, а средние спины подрешеток направлены под углом друг к другу. Модуль АФМ вектора сначала резко возрастает, проходит максимум и при достижении критического поля $h = h_{c2}$ снова становится равным нулю, когда происходит схлопывание подрешеток. Рис. 2 свидетельствует, что в полях $h > h_{c1}$ имеет место процесс аномального возрастания среднего спина и его проекции на ось Y (то есть в направлении, перпендикулярном $\mathbf{h}$).

Чтобы четче проиллюстрировать возникновение АФМ состояния, на рис. 3 приведены зависимости углов $\theta_{\mathbf{s}}(h)$ и $\varphi(h)$. При $h < h_{c1}$реализуется одноподрешеточное состояние, величина $\theta_{\mathbf{s}}(h)$ с ростом поля незначительно уменьшается и выполняется неравенство $s_X > s_Z$. В критическом поле h_{c1} происходит КФП II-го рода в АФМ состояние. В этой точке резко возрастает угол между векторами спиновых поляризаций подрешеток, что хорошо видно на вставке к рис. 3. Подчеркнем, что в $\mathbf{h} \uparrow\uparrow Z$ участок, на котором величина $\varphi(h)$ возрастает, отсутствует.

Из-за стремления спинов подрешеток к оси $\mathbf{h}$, величина угла $\varphi(h)$ своего предельного значения $\pi/2$ не достигает. Более того, по мере удаления от поля

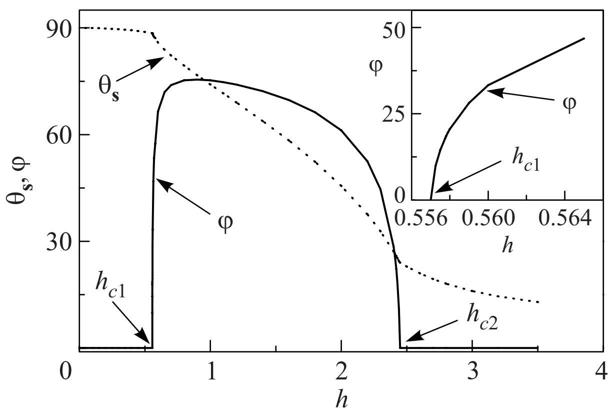

Рис. 3. Полевые зависимости углов $\theta_{\mathbf{s}}(h)$ и $\varphi(h)$. На вставке показан ход полевой зависимости $\theta_{\mathbf{s}}(h)$ вблизи критического поля $h \geq h_{c1}$

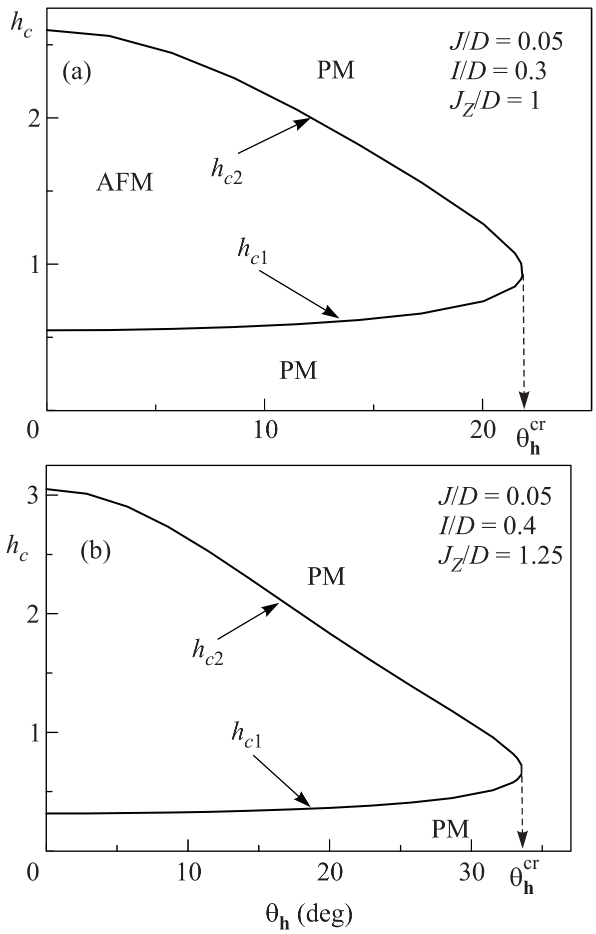

Рис. 4. Фазовая диаграмма зависимости критических полей от направления магнитного поля: (a) $J/D = 0.05$, $I/D = 0.3$, $J_Z/D = 1$; (b) $J/D = 0.05$, $I/D = 0.4$, $J_Z/D = 1.25$

$h = h_{c1}$ имеет место обратный процесс или уменьшение этого угла. Иными словами, в таких полях преобладает процесс подворота спинов подрешеток к направлению $\mathbf{h}$. В поле $h = h_{c2}$ спиновые поляризации обеих подрешеток становятся параллельными, хотя по направлению они не совпадают с $\mathbf{h}$. Тем самым в $h = h_{c2}$ происходит ориентационный спин-флип переход из АФМ состояния в парамагнитное.

5. Изменяя значения угла $\theta_{\mathbf{h}}$, можно получить зависимости критических полей КФП $h_{c1}(\theta_{\mathbf{h}})$ и ориентационного ФП $h_{c2}(\theta_{\mathbf{h}})$. На рис. 4 приведены фазовые диаграммы, построенные в координатах поле – угол. При этом на рис. 4a рассмотрен случай с параметрами, как и на рис. 2, а на рис. 4b для сравнения показана фазовая диаграмма при других параметрах. Из этих рисунков видно, что при возрастании угла $\theta_{\mathbf{h}}$ поле h_{c1} КФП в АФМ состояние умеренно возрастает, а поле h_{c2}, наоборот, уменьшается. Фазовая диаграмма характеризуется предельным критическим углом $\theta_{\mathbf{h}}^{cr}$, после которого (то есть для углов $\theta_{\mathbf{h}} > \theta_{\mathbf{h}}^{cr}$) КФП в АФМ невозможен. Именно такая – "языкоподобная" – форма фазовой диаграммы, слабо зависящая от параметров модели, наблюдалась в работе [10].

При малых углах наклона ФП легко обнаружить по особенности намагниченности $m(h)$ в точках h_{c1} и h_{c2}, как на рис. 2. Однако вблизи угла $\theta_{\mathbf{h}}^{cr}$ нахождение критических полей существенно усложняется. На рис. 5 приведены кривые $m(h)$ при $\theta_{\mathbf{h}} = 0.35 = 20^\circ < \theta_{\mathbf{h}}^{cr}$ и при $\theta_{\mathbf{h}} = 0.4 = 23^\circ > \theta_{\mathbf{h}}^{cr}$ для параметров, как на рис. 2. Несмотря на то, что в первом случае АФМ состояние возникает (полевая зависимость АФМ вектора также приведена на этом рисунке), а во втором – оно отсутствует, поведение $m(h)$ оказывается идентичным. Найти по нему величины критических полей практически невозможно. Используя, однако, зависимости $m(h)$, можно получить полевой ход магнитной восприимчивости $\chi(h) = \partial m(h) \partial h$, которая приведена на том же рис. 5. Из нее видно, что при $\theta_{\mathbf{h}} < \theta_{\mathbf{h}}^{cr}$ она имеет в критических точках изломы, которые при $\theta_{\mathbf{h}} > \theta_{\mathbf{h}}^{cr}$ отсутствуют, когда поведение $\chi(h)$ приобретает черты типичного ван-флековского парамагнетика.

6. Выше изучено влияние наклона магнитного поля на критические поля ван-флековского АФМ. Показано, что магнитное поле индуцирует в нем КФП в АФМ состояние, который происходит в результате изменения основного состояния магнитных ионов, и для его описания применим подход, аналогичный теории ФП Ландау.

Найденные зависимости для критических полей от угла направления магнитного поля качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными в [10]. Следует, однако, иметь в

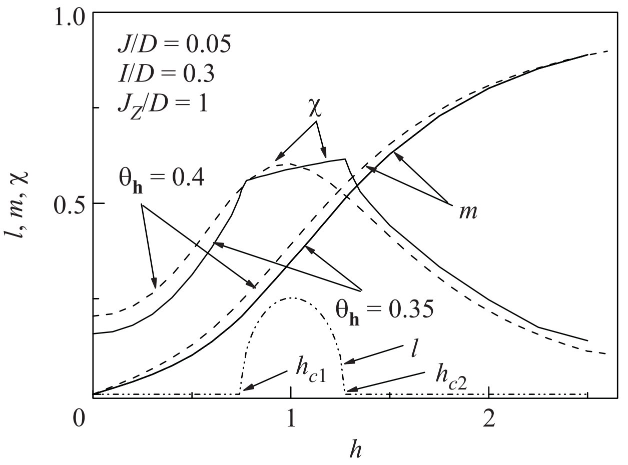

Рис. 5. Полевые зависимости $m(h)$, $l(h)$, $\chi(h)$ для параметров модели, как на рис. 2, в магнитном поле с наклоном, близким к критическому

виду, что для количественного сравнении с экспериментом полученная нами фазовая диаграмма должна зависеть от внутреннего магнитного поля, которое наряду с внешним включает размагничивающее магнитостатическое поле. Такие поля, зависящие от средней намагниченности, значительно усложняют расчет и в приведенных результатах не учитывались.

Работа частично поддержана Целевой программой фундаментальных исследований Отделения физики и астрономии НАН Украины.

1. S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, A. K. Kolezhuk et al., Phys. Rev. B **77**, 092413 (2008).
2. A. Paduan-Filho, K. A. Al-Hassanieh, P. Sengupta et al., J. Appl. Phys. **105**, 07D501 (2009).
3. H.-T. Wang and Y. Wang, Phys. Rev. B **71**, 104429 (2005).
4. D. Reyes, A. Paduan-Filho, and M. A. Continentino, Phys. Rev. B **77**, 052405 (2008).
5. V. M. Kalita, I. M. Ivanova, and V. M. Loktev, Phys. Rev. B **78**, 104415 (2008).
6. В. М. Калита, В. М. Локтев, Письма в ЖЭТФ **94**, 196 (2010).
7. A. Paduan-Filho, X. Gratens, and N. F. Oliveira, Jr., Phys. Rev. B **69**, 020405(R) (2004).
8. V. S. Zapf, V. F. Correa, P. Sengupta et al., Phys. Rev. B **77**, 020404(R) (2008).
9. A. Paduan-Filho, K. A. Al-Hassanieh, P. Sengupta, and M. Jaime, Phys. Rev. Letters **102**, 077204 (2009).
10. V. S. Zapf, V. F. Correa, C. D. Batista et al., J. Appl. Phys. **101**, 09E106 (2007).
11. L. Yin, J. S. Xia, N. S. Sullivan et al., J. Low Temp. Phys. **158**, 710 (2009).
12. V. S. Zapf, D. Zocco, B. R. Hansen et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 077204 (2006).
13. S. Zherlitsyn, O. Chiatti, A. Sytcheva et al., J. Phys. **145**, 012069 (2009).
14. O. Chiatti, S. Zherlitsyn, A. Sytcheva et al., J. Phys. **150**, 042016 (2009).
15. X. F. Sun, W. Tao, X. M. Wang, and C. Fan, Phys. Rev. Lett. **102**, 167202 (2009).
16. Y. Kohama, A. V. Sologubenko, N. R. Dilley et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 037203 (2011).
17. S. Zvyagin, J. Wosnitza, C. D. Batista et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 047205 (2007).
18. M. Matsumoto and M. Koga, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073709 (2007).
19. S. Zvyagin, J. Wosnitza, A. K. Kolezhuk et al., J. of Phys. **150**, 042244 (2009).
20. М. Ю. Ковалевский, ФНТ **36**, 1006 (2010).
21. В. М. Локтев, В. С. Островский, ФНТ **20**, 983 (1994).