

РЕЛАКСАЦИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ ФРУСТРИРОВАННЫХ СПИН-ЦЕПОЧЕЧНЫХ СИСТЕМ: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

А. С. Коршунов, Ю. Б. Кудасов, Д. А. Маслов, В. Н. Павлов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Уменьшение размерности и фрустрации приводят к сложным физическим явлениям в магнитных соединениях, к изменению их транспортных и магнитных свойств. Внимание исследователей привлекают несколько хорошо известных групп квазиодномерных магнитных соединений, в которых треугольная решетка сформирована или из антиферромагнитно (АФМ) упорядоченных изинговских спиновых цепочек, например в CsCoCl_3 , CsCoBr_3 0, или же упорядоченных ферромагнитно (ФМ), как в случае $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [2, 3]. Существуют структуры и с более сложным упорядочением, к примеру, недавно открытое соединение $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ [4] имеет магнитную структуру цепочек, которая в первом приближении может рассматриваться как ферромагнитная.

Один из хорошо известных примеров из данного «семейства» квазиодномерных соединений – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [3, 5–15, 17, 18]. Его кристаллическая структура имеет ромбоэдрическую структуру $R\bar{3}c$, состоящую из цепочек Co_2O_6 , идущих вдоль оси с гексагональной ячейки и разделенных катионами Са. Цепочки состоят из чередующихся тригональных призм CoO_6 с общими гранями и октаэдров CoO_6 . Кристаллическое электрическое поле расщепляет энергетические уровни ионов Co^{3+} на высокоспиновое ($S = 2$) и низкоспиновое ($S = 0$) состояния. В свою очередь каждая цепочка в плоскости окружена шестью равноудаленными цепочками, формируя треугольную решетку в плоскости ab , перпендикулярной оси c . В то же время, каждая из цепочек принадлежит одной из 3-х подрешеток, которые сдвинуты друг относительно друга на $1/3$ размера элементарной ячейки по оси c . ФМ взаимодействие внутри цепочек (вдоль оси c) является гораздо более сильным, чем АФМ взаимодействие между ними (в плоскости ab). Стоит заметить, что топология магнитной сетки в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ довольно сложна и включает в себя спиральные пути.

Кривая намагниченности в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ имеет ступенчатый вид, чем привлекает значительный интерес ученых. Количество ступеней на кривой определяется как скоростью нарастания магнитного поля, так и температурой [3, 8, 10]. В температурном диапазоне от 12 до 24 К наблюдаются только две [10], а при температурах ниже 12 К и умеренных скоростях нарастания магнитного поля – четыре эквидистантных ступени [3, 8]. При малых скоростях нарастания поля форма кривой намагниченности приближается к двухступенчатому виду, характерному для высоких

температур [8]. Экспериментальное исследование кривых намагниченности $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в переменных магнитных полях при различных температурах было представлено в работе [7].

К теоретическим исследованиям можно отнести расчет кривой намагниченности $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ методом Монте – Карло с использованием стандартного алгоритма Метрополис [16]. С помощью данного метода были получены четыре ступени на кривой намагниченности на разупорядоченной 2D и на идеальной 3D решетках. Однако недавние расчеты Монте – Карло по алгоритму Ванга – Ландау показали, что для равновесного состояния жестких цепочек на 2D решетке характерно наличие только двух ступеней на кривой намагниченности [17]. Результаты наших предыдущих работ [5, 6, 14, 15] так же хорошо согласуются с алгоритмом Ванга – Ландау.

В наших недавних работах мы выполнили численные расчеты эволюции намагниченности для 2D треугольной решетки в ромбической суперячейке 96×96 с периодическими граничными условиями [14], и 3D кластера с треугольной решеткой размером $24 \times 24 \times 36$. Хотелось бы заметить, что в нашей трехмерной модели, в отличие от статьи [16], магнитные ионы кобальта не лежат в одной плоскости, т. е. цепочки в трех подрешетках сдвинуты друг относительно друга вдоль оси c на $1/3$ от размера элементарной ячейки, как и в реальной структуре $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. В плоскости ab цепочки образовывали ромбическую треугольную решетку с периодическими граничными условиями. Вдоль оси c не было периодических условий, т. е. цепочки имели свободные концы. Эти модели позволили описать ступенчатое поведение кривой намагниченности при низких температурах и хорошо согласовывались с экспериментальными данными. Однако, они основывались на некоторых предположениях. В частности, мы предположили, что цепочки взаимодействуют только с ближайшими соседями и тепловым резервуаром. Вероятность переворота i -го спина в цепочке в единицу времени для 3D модели может быть записана в глауберовской форме [18]

$$W_i = \frac{\alpha}{2} \left[1 - \sigma_i \tanh \left(\frac{J_1 S^2}{kT} \sum_{il} \sigma_l + \frac{J_2 S^2}{kT} \sum_{ij} \sigma_j + \frac{\mu B}{kT} \right) \right],$$

где α – константа, описывающая взаимодействие с тепловым резервуаром, $\sigma = \pm 1$, $J_1 = 5$ К и $J_2 = -0,4$ К – параметры внутри- и межцепочечного взаимодействий

соответственно, $S = 2$ – спин иона кобальта (в высокоспиновом состоянии), k – константа Больцмана, T – температура, μ – магнитный момент иона, B – внешнее магнитное поле. Параметр внутривещного ФМ взаимодействия был получен из измерений магнитной восприимчивости при высоких температурах [11], удельной теплоемкости [9] и теоретических расчетов [12], и определяется шириной плато на кривой намагниченности ($\Delta B = 1,2$ Тл для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$). Аналогичная формула для 2D случая может быть получена, если положить $J_1 = 0$ К и $J_2 = -5$ К [14], и принять, что σ – суперспин целой цепочки.

В работе [8] проводилось экспериментальное исследование релаксации намагниченности в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Магнитное поле включалось скачком до заданного значения и выдерживалось в течение нескольких часов. При этом наблюдались различия в релаксационных кривых: при малых полях значение магнитного момента постепенно увеличивалось, при больших – кривая намагниченности стремилась вниз. Никакого объяснения данного явления предоставлено не было, поэтому мы решили на основе готовых моделей [14, 15] провести исследование релаксации намагниченности. В этой работе проводились расчеты при температурах 5 и 8 К в нарастающем и убывающем магнитных полях в 2D случае и только для 8 К в нарастающем поле в 3D. Для расчета в нарастающем поле бралась произвольная АФМ структура, затем проводилась ее релаксация при заданной температуре без магнитного поля. После этого скачком включалось магнитное поле до заданного значения, и исследовалась релаксация магнитного момента в этом поле. Для расчета в убывающем поле бралась полностью намагниченная структура (характерная для максимального магнитного поля), а затем так же скачком включалось магнитное поле до заданного значения. Релаксация магнитного момента в нарастающем и убывающем магнитных полях идет по разному из-за различного хода кривых намагниченности.

Примеры кривых релаксации намагниченности для 2D модели при 5 К и при 8 К представлены

на рис. 1. На рис. 2 представлены примеры полученных структур при значениях магнитного поля порядка 2, 4 Тл при температуре 5 К в различных временных точках. Время релаксации подбиралась таким образом, чтобы результаты наилучшим образом сочетались с экспериментальными данными из статьи [8]. Типичное количество временных точек расчета – порядка $2 \cdot 10^6$.

Заметим, что на графиках все значения намагниченностей стремятся к значению $1/3$. Это же можно наблюдать на рис. 2 в процессе релаксации: постепенно происходит разбивка на кластеры, размер которых затем постепенно уменьшается, пока наконец не получается однородная структура со средним значением намагниченности $1/3$.

Для 2D кластера исследовались различия в ходе релаксации намагниченности при ступенчатом изменении поля от нуля до заданного значения (нарастающее поле) и от максимума до заданного значения (убывающее поле). Полученные результаты представлены на рис. 3 а и находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом [8].

Примеры кривых релаксации намагниченности для 3D модели при 8 К представлены на рис. 3 б. Хотелось бы подчеркнуть их хорошее согласие с результатами двумерного моделирования. Время релаксации для 3D модели при 5 К происходит значительно медленнее, чем при 8 К, при этом каких либо качественных отличий в данном расчете не ожидалось, поэтому было решено ограничиться расчетом при 5 К только для 2D кластера. На рис. 4 представлены примеры полученных структур при значениях магнитного поля порядка 2,1 Тл при температуре 8 К в различных временных точках для трехмерной структуры. Время релаксации подбиралась таким образом, чтобы результаты наилучшим образом согласовываться с результатами двумерного моделирования. Типичное количество временных точек расчета – порядка $2 \cdot 10^7$. здесь так же видна тенденция к уменьшению «кластеризации» структуры, которая релаксирует к равновесному значению с со средней намагниченностью $1/3$.

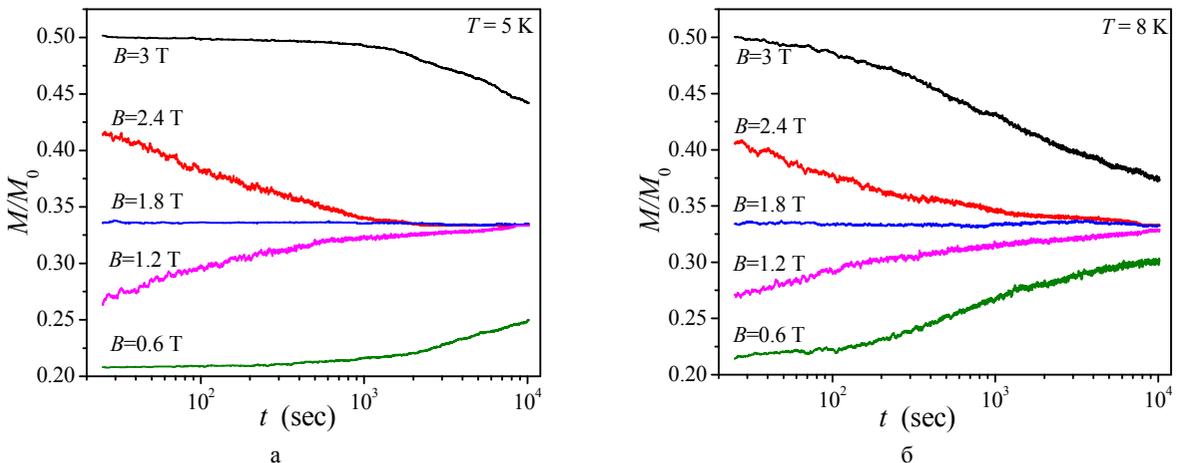


Рис. 1. Кривые релаксации намагниченности для 2D моделирования в различных нарастающих магнитных полях при $T = 5$ К (а), и $T = 8$ К (б)

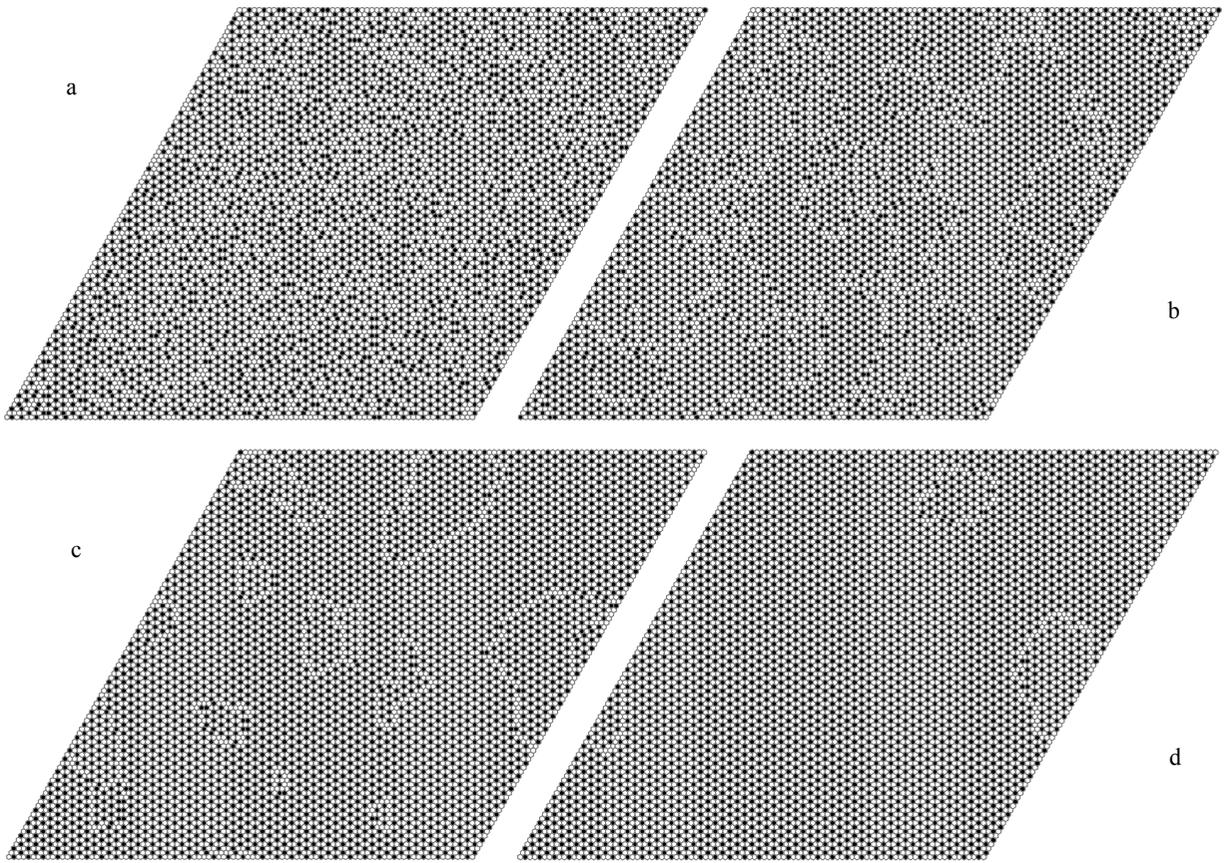


Рис. 2. Структура 2D кластера в магнитном поле 2,4 Тл для времен порядка: начало отсчета (а), 125 с (b), 500 с (c) и 2500 с (d) при температуре 5 К

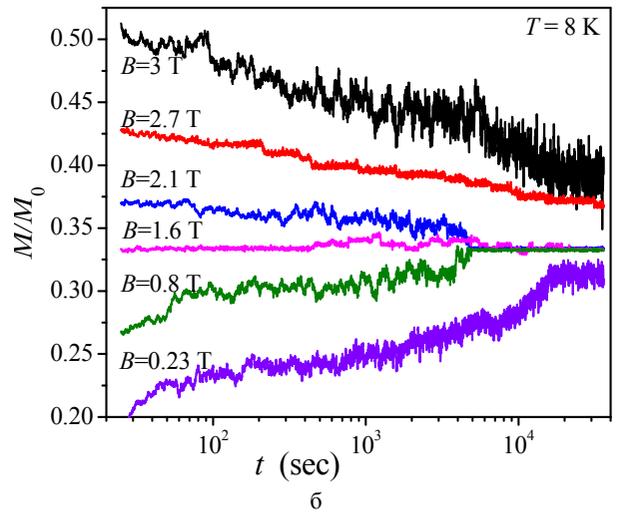
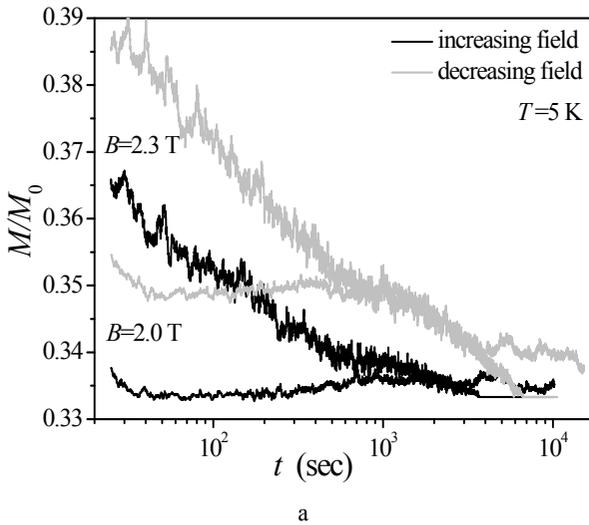


Рис. 3. Кривые релаксации намагниченности для 2D моделирования в нарастающем (черные кривые) и убывающем (серые кривые) магнитных полях при $T = 5$ К (а), и для 3D моделирования в различных нарастающих магнитных полях при $T = 8$ К (б)

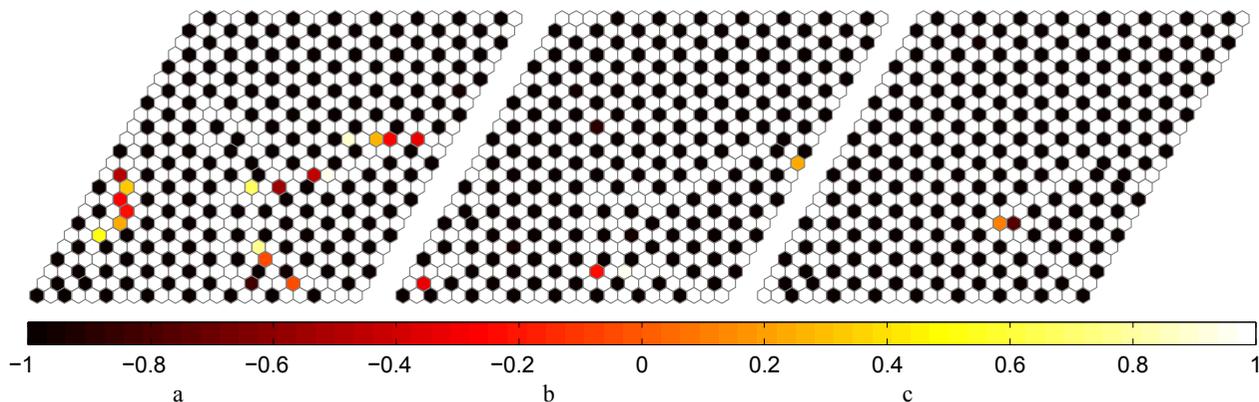


Рис. 4. Усредненные значения намагниченностей по цепочкам для 3D моделирования в магнитном поле 2,1 Тл для времен порядка: 40 с (а), 800 с (b) и 5000 с (с) при температуре 8 К

В заключении, проведен расчет релаксации намагниченности при заданных значениях магнитного поля в рамках ранее разработанных 2D и 3D моделей на треугольной решетке в соответствии с законом переворота спина, близким по форме к уравнению глауберовской динамики. Зависимость кривых намагниченности от времени находятся в качественном согласии с экспериментом. Выдвинуто предположение, что следствием релаксации является переход структуры в монокристаллическое состояние со средним значением намагниченности порядка $1/3$.

Работа частично поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований и Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».

Литература

1. Mekata M. J. Phys. Soc. Jpn. 42, 76. 1977.
2. Aasland S., Fjellvag H., Hauback B. Solid State Commun. 101, 187. 1997.
3. Maignan A., Hardy V., Hebert S., Drillon M. et. al. J. Mater. Chem. 1231, 14. 2004.
4. Cao G., Durairaj V., Chikara S., Parkin S., Schlottmann. P. Phys. Rev. B 75, 134402. 2007.

5. Kudasov Y. B. Phys. Rev. Lett. 96, 027212 (2006).
6. Kudasov Y. B. J. EPL 78, 027212. 2007.
7. Hardy V., Flahaut D., Lees M. R., Petrenko O. A. Phys. Rev. B 70, 214439. 2004.
8. Hardy V., Lees M. R., Petrenko O. A., Paul D. McK. et. al. Phys. Rev. B 70, 064424. 2004.
9. Hardy V., Lambert S., Lees M. R., Paul D. McK. Phys. Rev. B 68, 014424. 2003.
10. Maignan A., Michel C., Masset A. C., Martin C., Raveau B. Eur. Phys. J. B 15, 657. 2000.
11. Kageyama H., Yoshimura K., Kosuge K., Mitamura H., Goto T. J. Phys. Soc. Jpn. 66, 3996. 1997.
12. Fresard R., Laschinger C., Kopp T., Eyert V. Phys. Rev. B 69, 140405(R). 2004.
13. Petrenko O. A., Wooldridge J., Lees M. R., Manuel P., Hardy V. Eur. Phys. J. B 47, 79. 2005.
14. Kudasov Yu., Korshunov A., Pavlov V., Maslov D. Phys. Rev. B 78, 132407. 2008.
15. Kudasov Yu., Korshunov A., Pavlov V., Maslov D. J. Low Temp Phys 159, N 1–2, 76 (2010).
16. Yao X., Dong S., Yu H., Liu J. Phys. Rev. B 74, 134421. 2006.
17. Qin M., Wang K., Liu J. Phys. Rev. B 79, 172405. 2009.
18. Glauber R. J. Math. Phys. 4, 294. 1963.