

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Фрустрированные решётки изинговских цепочек

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

В обзоре обсуждаются магнитная структура и динамика намагниченности в системах с плоскими фрустрированными решётками изинговских цепочек на примере трёх групп соединений: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CsCoCl_3 и $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$. Детально анализируются и сравниваются известные экспериментальные данные. Показано, что высокотемпературная магнитная фаза на треугольной решётке, как правило, универсальна — это частично разупорядоченная антиферромагнитная (АФМ) структура (PDA — partially disordered antiferromagnetic). Разнообразие низкотемпературных фаз определяется различными слабыми взаимодействиями, снимающими вырождение двумерной АФМ-модели Изинга на треугольной решётке. Подробно обсуждаются модели среднего поля, результаты расчётов методом Монте-Карло статической кривой намагничивания, а также медленная динамика в рамках теории Глаубера.

PACS numbers: 75.10.Hk, 75.25.-j, 75.50.Gg

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201212a.1249

Содержание

1. Введение (1249).
2. Экспериментальные исследования фрустрированных решёток изинговских цепочек (1250).
 - 2.1. Изолированные изинговские цепочки. 2.2. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: электронное строение. 2.3. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: магнитная структура и фазовая диаграмма. 2.4. CsCoCl_3 , CsCoBr_3 и родственные соединения. 2.5. Магнитная структура $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$. 2.6. Общие закономерности.
3. Магнитная структура и фазовая диаграмма (1259).
 - 3.1. Модель жёстких цепочек. 3.2. Модели эффективного поля. 3.3. Модель несоизмеримого магнитного упорядочения в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.
4. Глауберова динамика в изинговских системах (1263).
 - 4.1. Динамика изолированной цепочки. 4.2. Вероятность переворота спина в глауберовой динамике. 4.3. Двумерное моделирование в модели жёстких цепочек. 4.4. Трёхмерное моделирование.
5. Моделирование методом Монте-Карло (1269).
 - 5.1. Алгоритмы Метрополиса и Ванга – Ландау. 5.2. Статистические кривые намагничивания.
6. Заключение (1271).
7. Приложение. Магнитные взаимодействия в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (1272).
Список литературы (1272).

Ю.Б. Кудасов, А.С. Коршунов, В.Н. Павлов, Д.А. Маслов.
Саровский физико-технический институт НИЯУ "МИФИ",
ул. Духова 6, 607188 г. Саров, Нижегородская обл.,
Российская Федерация,
Российский федеральный ядерный центр — ВНИИЭФ,
просп. Мира 37, 607188 г. Саров, Нижегородская обл.,
Российская Федерация
Тел. (831) 307-58-82. Факс (831) 303-48-09
E-mail: yu_kudasov@yahoo.com, raven_@pochta.ru,
kudasov@ntc.vniief.ru, maslov_dem@mail.ru

Статья поступила 21 февраля 2011 г.,
после доработки 22 февраля 2012 г.

1. Введение

Магнитные фрустрированные системы активно изучаются экспериментаторами и теоретиками уже на протяжении длительного времени [1–3]. В настоящем обзоре мы сосредоточимся на особом классе магнитных соединений, образованных фрустрированными решётками изинговских цепочек. Магнитная структура таких систем определяется сложной иерархией магнитных взаимодействий. Наиболее сильные из них действуют вдоль изинговских цепочек, которые рассматриваются как базовые элементы магнитной структуры. Когда цепочки ориентированы вдоль одной из кристаллографических осей и упакованы в двумерную, чаще всего треугольную, решётку в плоскости, перпендикулярной направлению цепочек, слабые антиферромагнитные (АФМ) взаимодействия между магнитными ионами в соседних цепочках приводят к фрустрации. Кроме того, показано, что очень слабые дальние взаимодействия также оказывают сильное влияние на фазовую диаграмму и динамику намагниченности.

Мы будем исследовать системы с треугольными решётками изинговских цепочек на примере трёх групп веществ. Соединение $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ привлекало к себе огромное внимание в последнее десятилетие, поэтому значительная часть обзора посвящена именно ему. Один из наиболее удивительных результатов, полученных в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, — это кривая намагничивания при низких температурах, на которой была обнаружена последовательность эквидистантных по магнитному полю ступенек. Причём их количество зависит как от температуры, так и от скорости изменения внешнего магнитного поля. Кроме того, в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ наблюдается необычная, крайне медленная релаксация магнитного момента: постоянная времени может достигать нескольких часов или даже суток. Для объяснения столь неожиданного поведения привлекались разнообразные теоретические модели,

включая стохастическую динамику и квантовое тунелирование магнитного момента.

Для описания динамики намагниченности в системах с сильной одноосной анизотропией приходится выходить за рамки статической модели Изинга. При очень низких температурах проявляется квантовый характер магнетизма, поэтому изинговская система рассматривается либо как сильно анизотропный гейзенберговский магнетик [4], либо как открытая квантовая система [5]. Кроме того, существует широкая область умеренных и высоких температур, в которой динамика имеет стохастический характер.

В 1963 г. Роем Глаубером (Roy J. Glauber) была предложена стохастическая теория динамики намагниченности в цепочке Изинга [6]. Позднее она была расширена на двумерные и трёхмерные системы и, в частности, была применена для объяснения динамики намагниченности в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. В 2006 г. Р. Глауберу была присуждена Нобелевская премия по физике за вклад в развитие квантовой теории оптической когерентности [7]. Как мы увидим далее, ему также удавалось изящно решать и такие "некогерентные" проблемы, как стохастическая динамика в модели Изинга.

Драматично развивались исследования основного состояния и статической кривой намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ методом Монте-Карло. Ранние работы по численному двум- и трёхмерному моделированию были выполнены при помощи стандартного алгоритма Метрополиса. Затем выяснилось, что на фрустрированной треугольной решётке он приводит к качественно неверным результатам, а для корректного расчёта следует использовать новый алгоритм Ванга – Ландау.

Помимо $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, мы обсудим ещё две группы соединений. CsCoCl_3 , CsCoBr_3 и родственные им вещества были, по-видимому, первыми исследованными фрустрированными системами с треугольными решётками изинговских цепочек. К настоящему времени их свойства подробно изучены. Кроме того, недавно было синтезировано и исследовано новое сложное соединение $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$, которое можно отнести к третьей группе. Следует отметить, что магнитное поведение веществ, относящихся к этим трём группам, имеет как общие черты, так и существенные отличия. Поэтому одной из основных целей обзора была разработка единой теоретической модели магнитной фазовой диаграммы.

Рассматривается несколько возможных практических применений соединений с треугольной решёткой изинговских цепочек. В частности, тонкая нанотекстурированная плёнка $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ рассматривается как возможная среда для сверхплотной магнитной записи [8]. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и родственные соединения обладают очень высоким коэффициентом Зеебека, а также хорошей теплопроводностью [9, 10] и рассматриваются как перспективные вещества для термоэлементов [11]. Единственным фактором, сдерживающим их применение в этом направлении, является слишком высокое удельное сопротивление [10]. В твёрдом растворе $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ обнаружен магнитоэлектрический эффект [12], применение которого широко обсуждается в настоящее время [13].

Обзор построен следующим образом. Раздел 2 посвящён результатам экспериментальных исследований. В начале раздела очень кратко обсуждаются магнитные системы с изолированными цепочками Изинга. Затем подробно анализируются статические и динамические

свойства систем с треугольными решётками изинговских цепочек. В разделе 3 рассматриваются модели жёстких цепочек и эффективного поля для магнитной структуры. Раздел 4.1 посвящён введению в теорию Глаубера динамики изинговских цепочек. Далее глауберова динамика используется для численного двум- и трёхмерного моделирования динамики намагниченности в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. В разделе 5 обсуждаются результаты моделирования статических кривых намагничивания методом Монте-Карло. В заключении сформулированы выводы и нерешённые проблемы.

2. Экспериментальные исследования фрустрированных решёток изинговских цепочек

2.1. Изолированные изинговские цепочки

Прежде чем перейти к анализу свойств фрустрированных решёток изинговских цепочек, полезно кратко обсудить поведение отдельной цепочки. Недавний прогресс в области синтеза органических магнитных соединений открыл возможность детального экспериментального исследования магнитных свойств изолированных низкоразмерных элементов, включая изинговские цепочки. Изучение молекулярного магнетизма началось в 1980-е годы [14], после того как были разработаны теоретически подходы к изготовлению магнетиков на основе органических соединений [15]. Примечательно, что присутствие в соединении органических лигандов часто ведёт к образованию изолированных олигомеров, колесовидных структур и молекулярных кластеров. Роль органических компонентов в этом случае сводится к экранированию взаимодействий между магнитными центрами.

Реальность молекулярного магнетизма была осознана в начале 1990-х годов, когда в соединении $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ удалось наблюдать гистерезис намагниченности молекулярного происхождения, туннелирование магнитного момента и другие интереснейшие явления [16, 17]. Было выяснено, что причиной особенного поведения данного соединения является сочетание сильной анизотропии типа "лёгкая ось" и слабых межмолекулярных взаимодействий [18], препятствующее переходу нульмерной системы к 3D-упорядочению. В связи с этим был предложен термин "молекулярный магнетик" (single molecule magnet).

Позднее на основе органических соединений были созданы изолированные магнитные структуры различной размерности, включая одномерные (1D) системы. В 2001 г. группа Д. Гаттечи (D. Gatteschi) впервые сообщила о наблюдении медленной релаксации намагниченности в 1D-соединении $\{\text{Co}(\text{hfac})_2[\text{NIT}(\text{C}_6\text{H}_4\text{p}-\text{OMe})]\}$ (сокращённо CoPhOMe) [19]. По своей структуре отдельная цепочка данного соединения является ферриманитной и, в целом, ведёт себя как суперпарамагнитный нанопровод. Годом позднее было синтезировано вещество $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{saltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$, состоящее из ферромагнитных цепочек [20]. На сегодняшний день существует несколько десятков соединений [21], которые могут быть объединены термином "одноцепочечный магнетик" (single chain magnet — SCM). Ввиду того что в этих веществах цепочки практически не взаимодействуют друг с другом и имеет место сильная одноосная

анизотропия, термин "изолированная изинговская цепочка" также применим.

Медленная релаксация намагниченности наблюдается в ферромагнитных (ФМ) [20, 22], ферримагнитных [19], а также неколлинеарных антиферромагнитных [21] изинговских цепочках. В отсутствие неколлинеарной структуры релаксация в АФМ-цепочках также возможна, если цепочка содержит нечётное количество спинов [23]. Следует, однако, учитывать, что SCM-материалы в общем случае состоят из нерегулярных цепочек, т.е. для их описания может потребоваться несколько параметров обменного взаимодействия и несколько подрешёток. Релаксация намагниченности в изинговских SCM успешно интерпретируется в терминах глауберовой динамики [23].

Характерные особенности магнитной структуры уединённой цепочки можно выяснить из анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [21]. Так, например, для изотропной гейзенберговской цепочки классических спинов с ферромагнитным обменным взаимодействием между ближайшими соседями ожидается, что $\chi \propto T^{-2}$. В случае модели Изинга или анизотропной модели Гейзенберга продольная восприимчивость с понижением температуры расходится экспоненциально: $\exp(\Delta_\xi/k_B T)/T$, в то время как поперечная восприимчивость при низких температурах остаётся постоянной и много меньшей продольной. Величина Δ_ξ имеет физический смысл энергии доменной стенки. В зависимости от соотношения между параметрами анизотропии D и обменного взаимодействия J доменную стенку подразделяют на резкую ($|D/J| \gg 1$) и протяжённую.

Причина столь разительного отличия в поведении вышеупомянутых моделей кроется в природе магнитных возбуждений, допустимых в каждой из них. В модели Гейзенберга спектр возбуждений является сплошным, в то время как низкоэнергетичные возбуждения в 1D-модели Изинга представляют собой протяжённые упорядоченные домены, разграниченные резкими доменными стенками, и имеют дискретный энергетический спектр.

При температурах, близких к абсолютному нулю, время релаксации намагниченности может достигать нескольких часов. Температурная зависимость времени релаксации носит активационный характер и подчиняется формуле Аррениуса [21] $\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta_\tau/k_B T)$. Значение энергии Δ_τ определяется энергиями доменной стенки Δ_ξ и анизотропии Δ_a , а также соотношением между корреляционной длиной ξ и размером сегмента цепочки L : при достаточно больших температурах $\Delta_\tau = \Delta_a + 2\Delta_\xi$, сегмент разделён на домены, а зарождение новых доменов происходит внутри старых; в пределе низких температур происходит упорядочение внутри целого сегмента, а зарождение новых доменов смещается на его границы, $\Delta_\tau = \Delta_a + \Delta_\xi$. Таким образом, наличие дефектов в системе приводит к появлению излома на графике температурной зависимости времени релаксации, построенном в осях $\ln(\tau)$ и $1/T$, со сменой наклона прямой. Излом соответствует кроссоверу между указанными режимами образования новых доменов. По анализу температурных зависимостей восприимчивости и времени релаксации могут быть произведены численные оценки характерных взаимодействий внутри системы (параметры обменного взаимодействия и анизо-

тропии), а также оценка длины сегмента цепочки, заключённого между двумя дефектами.

Критерием единственности механизма релаксации намагниченности служат графики Коула–Коула [21], которые представляют собой зависимость мнимой части магнитной восприимчивости χ'' от действительной χ' . Экспериментально установлено, что в определённых SCM глауберова динамика, о которой речь пойдёт ниже, является единственным процессом релаксации.

В ферромагнитных одноцепочечных системах [21, 24] в случае приложения внешнего магнитного поля вдоль направления анизотропии наблюдаются широкие петли гистерезиса с большой коэрцитивной силой (до 2,75 Тл при температуре ниже 0,4 К). Площадь петель гистерезиса увеличивается при понижении температуры и увеличении скорости изменения поля. В отдельных случаях на петлях гистерезиса могут наблюдаться ступеньки [19].

Детальную информацию, а также подробную библиографию можно найти в обзорах, посвящённых стратегиям синтеза данных соединений [25], настройке межмолекулярного взаимодействия [23], теоретическому и экспериментальному описанию динамики намагниченности [21], обзору продвижению исследований в данной области [14].

2.2. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: электронное строение

Соединение $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ известно довольно давно [26], однако систематические исследования низкотемпературных магнитных свойств начались с середины 1990-х годов [27–30]. Кристаллическая структура этого соединения образована цепочками Co_2O_6 , ориентированными вдоль кристаллографической оси c (рис. 1). Ионы кальция расположены между цепочками и в магнитных взаимодействиях участия не принимают. Ионы кобальта в цепочках находятся в двух чередующихся позициях: в центрах октаэдров (CoI) и тригональных призм (CoII), образованных ионами кислорода и имеющих общие грани. Цепочки Co_2O_6 упакованы в правильную треугольную решётку в плоскости ab . Здесь следует отметить, что соседние цепочки сдвинуты относительно друг друга вдоль оси c на $2/3$ размера ячейки (рис. 1б), что приводит к сложной топологии магнитной подсистемы $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Наиболее сильные связи между ионами кобальта в соседних цепочках реализуются через кислородные мостики с минимальной длиной связи между ионами кислорода, как показано на рис. 1б. Такие межцепочечные связи образуют двойные спиральные пути вдоль оси c в магнитной подсистеме.

Длительное время обсуждалось валентное и спиновое состояние ионов кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Так, например, предполагалось, что в позициях CoI и CoII кобальт может быть четырёх- и двухвалентным соответственно [27]. Однако в настоящее время по результатам рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [31], рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) и поглощения (XAS) [32], ядерного магнитного резонанса (NMR, ЯМР) [33] надёжно установлено, что ион кобальта является трёхвалентным (Co^{3+}) в обеих позициях.

Исследования дифракции нейтронов [27] на поликристаллическом образце показали, что спиновое состояние ионов кобальта разное: магнитный момент составляет $0,08 \pm 0,04 \mu_B$ и $3,00 \pm 0,05 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) в позициях CoI и CoII соответственно. В дальнейшем факт наличия магнитного и немагнитного кобальта был под-

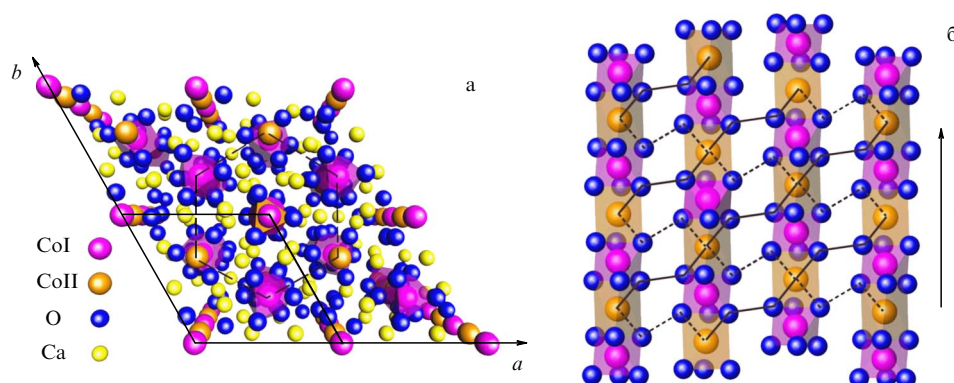


Рис. 1. (См. в цвете онлайн.) Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: (а) перспектива вдоль оси c (сплошной линией показана ромбическая ячейка, штриховой — гексагональная), (б) соседние цепочки Co_2O_6 (разрез вдоль длинной диагонали ромбической ячейки), сплошными и штриховыми линиями показаны два типа взаимодействий между ионами CoII в соседних цепочках.

тверждён данными XMCD, XAS [32] и NMR [33], однако детальный анализ XMCD и XAS дал более высокую оценку полного момента в позиции CoII , составляющую $5,3 \mu_B$. При этом удалось также выделить и орбитальную часть момента, которая оказалась аномально большой: $1,7 \mu_B$.

Удельное сопротивление $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ имеет полупроводниковый характер и падает от 5×10^3 Ом см при $T = 4,2$ К [34] до 8×10^{-3} Ом см при $T = 1073$ К [35] для монокристаллических образцов при протекании тока вдоль цепочек (ось c). Предполагается, что подвижные носители заряда локализованы на ионах Co^{3+} . При низких температурах ($T < 25$ К) показатель ν в температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^\nu$ составляет 0,5, что интерпретируется как следствие механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка Эфроса–Шкловского [34]. В области комнатных температур показатель увеличивается до значений порядка $\nu \approx 1$ вследствие вероятного включения различных механизмов проводимости, например, активации края подвижности, увеличения длины прыжков и т.д. [34]. Также обращалось внимание на сильное различие значений проводимости монокристаллов вдоль оси c и поликристаллов [35]. Оно достигало двух порядков при комнатной температуре. Этот эффект, по-видимому, связан с сильной анизотропией проводимости и сопротивлением на границах зёрен в поликристаллах. Измерения оптического спектра дают оценку величины запрещённой щели $1,35$ эВ [36].

Магнитная восприимчивость при высоких температурах подчиняется закону Кюри–Вейса [27], $\chi(T) = C/(T - \theta)$, с температурой $\theta = 28 \pm 3$ К, что говорит о преимущественно ферромагнитном характере взаимодействий. Отсюда была получена оценка магнитного момента иона CoII : $5,7 \pm 0,02 \mu_B$. С другой стороны, величина магнитного момента насыщения при низких температурах составляет около $5 \mu_B$ на формульную единицу [37, 38]. В целом результаты измерения магнитного момента иона CoII по насыщению намагниченности, зависимости Кюри–Вейса, XMCD и XAS хорошо согласуются между собой, а оценка из измерений дифракции нейтронов [27] представляется заниженной. Ниже 100 К наблюдается небольшое отклонение от кюри-вейсовской зависимости, и при $T_{C1} = 24$ К $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ переходит в магнитоупорядоченное состоя-

ние. В парамагнитной фазе наблюдается чрезвычайно сильная одноосная магнитная анизотропия: при температурах ниже 50 К отношение продольной и поперечной восприимчивостей достигает 100 [39]. Поэтому $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, очевидно, является ярко выраженной изинговской системой. Оценка энергии анизотропии из низкотемпературного хода магнитной восприимчивости составляет $D \approx 200$ К [39, 40].

Прежде чем переходить к обсуждению свойств $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в упорядоченной фазе, полезно обсудить теоретические модели электронной структуры этого соединения. Ранние расчёты электронной структуры проводились методами теории функционала плотности (DFT) с использованием приближений локальной спиновой плотности LSDA и градиентных разложений GGA [41–44]. Все они давали ошибочное полуметаллическое или металлическое основное состояние. В частности, утверждалось, что это вещество могло бы быть первым одномерным (1D) ферромагнитным полуметаллом. В LSDA-расчётах уровень Ферми лежал в узкой (1 эВ) зоне, образованной $3d$ -электронами иона CoII . Поэтому учёт внутриаомного кулоновского взаимодействия в рамках приближений LSDA+U и GGA+U привёл к переходу в состояние изолятора Мотта–Хаббарда с щелью примерно 1 эВ, согласующемуся с экспериментальными данными [36, 44, 45]. По данным оптических измерений было установлено, что хаббардовская энергия внутриаомного взаимодействия составляет $5,6$ эВ [36].

Наибольший интерес в модельных расчётах представляет исследование зарядового и спинового состояния ионов кобальта, а также магнитные взаимодействия между ними. Расстояние между катионом и лигандами в октаэдрической позиции CoI составляет $191,6$ пм, тогда как для CoII оно заметно больше: $206,2$ пм [27]. По этой причине кристаллическое поле на ионе CoI оказывается сильным, а для CoII — слабым [27]. Октаэдрическое поле расщепляет $3d$ -уровень на триплет t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) и дублет e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). В сильном кристаллическом поле шесть электронов заполняют t_{2g} -состояния и создают немагнитную конфигурацию иона CoI с полным спином $S = 0$, как показано на рис. 2а.

Более сложная и интересная ситуация наблюдается с тригональным окружением иона кобальта в позиции CoII . В тригональной призме следует ожидать следующей структуры $3d$ -уровней [27, 46, 47]: самым нижним

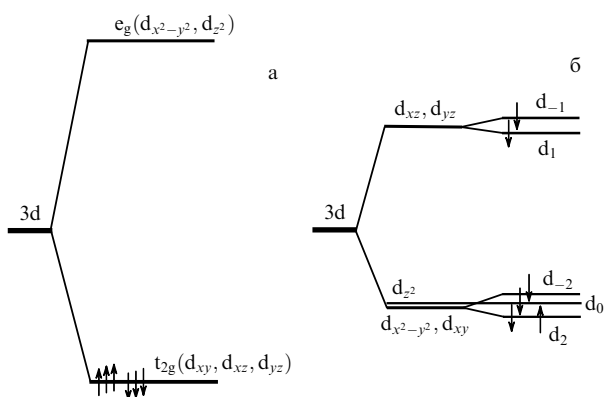


Рис. 2. Структура 3d-уровней иона Co^{3+} в соединении $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: (а) в октаэдрическом кристаллическом поле (CoI) и (б) в поле тригональной призмы (CoII).

должен быть уровень d_{z^2} , чуть выше находится дублет $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$, и, наконец, самым верхним является сильно отщеплённый дублет d_{xz}, d_{yz} . Расчёты в приближении LDA в целом подтверждают эту картину, хотя уровень d_{z^2} и дублет $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ меняются местами (рис. 2б) [46, 47]. Кристаллическое поле оказывается слабым, т.е. сначала пять электронов в соответствии с первым правилом Хунда заполняют все уровни со спином "вверх", а оставшийся шестой электрон со спином "вниз" остаётся на нижней орбитали. В работе [45] было обращено внимание на то, что эта картина хотя и согласуется с экспериментальными данными, но не отвечает на два важных вопроса: в чём причина сильной изинговской анизотропии и большого орбитального вклада? Было показано [45, 48], что включение спин-орбитального взаимодействия в расчёты LDA+U (метод LDA+U+SOC) позволяет найти объяснение. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет дублет $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ на уровни d_2 и d_{-2} , как показано на рис. 2б. Тогда шестой электрон со спином "вниз" оказывается на нижней орбитали d_2 , что приводит к полному спину CoII $S=2$ и полному орбитальному моменту $L=2$. Значение орбитального момента хорошо согласуется со значением $1,7 \mu_B$, приведённым выше. Некоторое уменьшение экспериментального значения орбитального момента объясняется гибридизацией катиона с лигандами. Важным является тот факт, что в расчётах LDA+U+SOC величина спин-орбитального расщепления (70 мэВ) оказалась много меньше щели между группой уровней $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ и дублетом d_{xz}, d_{yz} , составляющей величину порядка 1 эВ . В результате этого переходами типа $d_2 \rightarrow d_1$ можно пренебречь, а в гамильтониане спин-орбитального взаимодействия исключить члены $\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+$, что в конечном итоге приводит к сильной изинговской анизотропии [45]. Исследовались и иные теоретические схемы расщепления d-орбиталей кобальта, в частности, с учётом смешивания состояний CoI и CoII [9].

Возможны два механизма взаимодействия магнитных ионов CoII через немагнитный CoI вдоль цепочек: за счёт прямого обмена между ионами CoI и CoII или обмена между CoI и CoII через ионы кислорода. Существуют различные точки зрения на относительную силу этих взаимодействий [45–47]. В работе [45] обращено внимание на аномально сильную гибридизацию кобальта и кислорода в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, что говорит в пользу второго

механизма. В целом теоретические оценки параметра обменного взаимодействия в обоих случаях хорошо согласуются с данными по магнитной восприимчивости [28], теплоёмкости [49] и с температурой перехода в упорядоченную фазу: 17 К [45] и 23 К [46].

Совсем недавно детальные исследования ЯМР на ядре ^{59}Co [50] привели к неожиданному результату, противоречащему обсуждаемым механизмам обмена вдоль цепочек: обнаружено отсутствие в сверхтонком расщеплении ядер CoI вклада от прямого или косвенного обменного взаимодействия с ионами CoII. Это было интерпретировано авторами как свидетельство того, что ионы CoI вообще не участвуют в обмене вдоль цепочек. Следует отметить, что этот вывод был сделан из сравнения экспериментального и расчётного значений магнитного поля на ядре иона CoI. Определённая погрешность в расчёте могла возникнуть, в частности, из-за того, что магнитный момент считался сосредоточенным на ионах CoII и не учитывались слабые магнитные моменты ионов кислорода, возникающие за счёт их гибридизации с CoII.

Слабые взаимодействия ионов CoII в соседних цепочках происходят через кислородные мостики $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ [42, 46]. Существуют два типа таких связей, показанные на рис. 1б. Причём в случае связей, показанных штриховой линией, расстояние между ионами кислорода значительно больше, чем для связей, показанных сплошной линией, и ими часто пренебрегают. Межцепочечные связи образуют сложную топологию с геликоидальными путями по решётке, что будет обсуждаться в разделах 2.3 и 3.3.

2.3. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: магнитная структура и фазовая диаграмма

Наиболее интересные экспериментальные результаты в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ были получены при изучении кривых намагничивания в магнитоупорядоченной фазе [27, 30, 37–39, 51–53]. Ниже температуры перехода $T_{C1} = 24 \text{ К}$ наблюдались кривые с ярко выраженным плато на уровне $1/3$ от намагниченности насыщения. Этот факт нельзя назвать необычным для АФМ-систем с треугольной решёткой [54–56]. Такие плато возникают не только в изинговских, но и в гейзенберговских системах [54, 56]. Связано это с тем обстоятельством, что треугольную решётку можно разбить на три одинаковые, вложенные друг в друга треугольные подрешётки. Тогда в некотором или даже в нулевом магнитном поле при ФМ-взаимодействии соседей, следующих за ближайшими, может реализоваться ферримангнитная структура, в которой две подрешётки сонаправлены, а третья ориентирована в противоположном направлении (рис. 3а). Именно эта структура обладает намагниченностью, соответствующей плато на высоте $1/3$. Кривые с плато наблюдались только при достаточно медленном изменении магнитного поля, что тоже легко объяснимо, поскольку мы имеем дело с ярко выраженной изинговской системой. Заметим также, что ступенька в нулевом магнитном поле связана с так называемой частично разупорядоченной АФМ (PDA) или сотовой структурой, которая изображена на рис. 3б. Впервые PDA-упорядочение обсуждалось в работах Мекаты [57, 58].

При дальнейшем понижении температуры (ниже $T_{C2} = 12 \text{ К}$) на кривых намагничивания проявляются ещё две ступеньки (рис. 4а) [37, 38], причём ступени

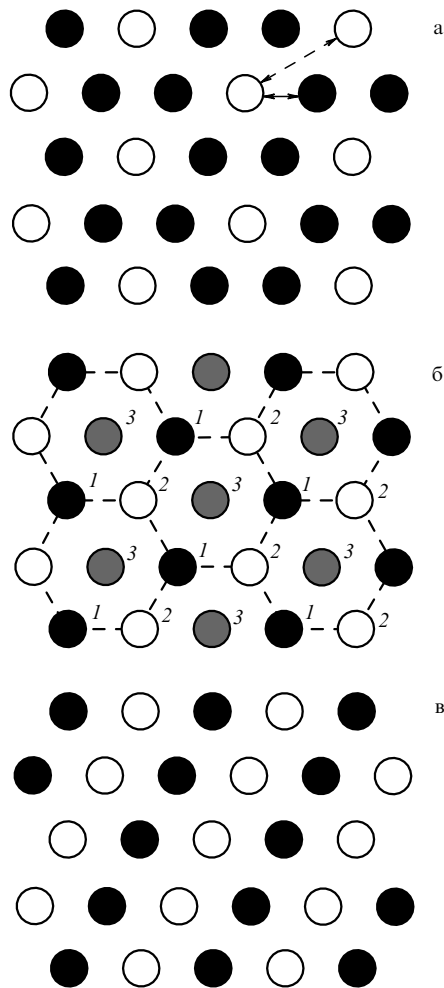


Рис. 3. Типы периодических структур, входящих в основное состояние 2D АФМ-модели Изинга на треугольной решётке: (а) ферримагнитная, (б) PDA и (в) АФМ страйп-структура. Стрелками показаны взаимодействия между ближайшими соседями (сплошная) и следующими за ближайшими (штриховая), цифрами — деление на три подрешётки. Серым цветом выделены узлы треугольной решётки, направление спина в которых произвольно: либо "спин вверх" (чёрные), либо "спин вниз" (белые).

располагаются эквидистантно по магнитному полю с шагом 1,2 Тл. Такая форма кривой намагничивания является крайне необычной для объёмной системы с дальним порядком. Особенность при 12 К проявляется и в некоторых других экспериментах. С одной стороны, резко изменяются времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации в ЯМР-экспериментах [33], что привело авторов данной работы к предположению о возможном фазовом переходе в этой области. С другой стороны, результаты тщательных измерений теплоёмкости указывают на отсутствие каких бы то ни было следов фазового перехода в области T_{C2} [49] (рис. 5).

При температуре 2 К на кривой намагничивания чётко видны четыре ступени намагничивания и широкий гистерезис (рис. 6) [37]. Более того, в полях свыше 3,6 Тл видны слабые следы ещё трёх ступеней, расположенных с тем же шагом 1,2 Тл, как показано на вставке рис. 6. Результат совершенно уникальный, однако он не исчерпывает всех странностей магнитного поведения $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. При температурах ниже T_{C2} вид кривой

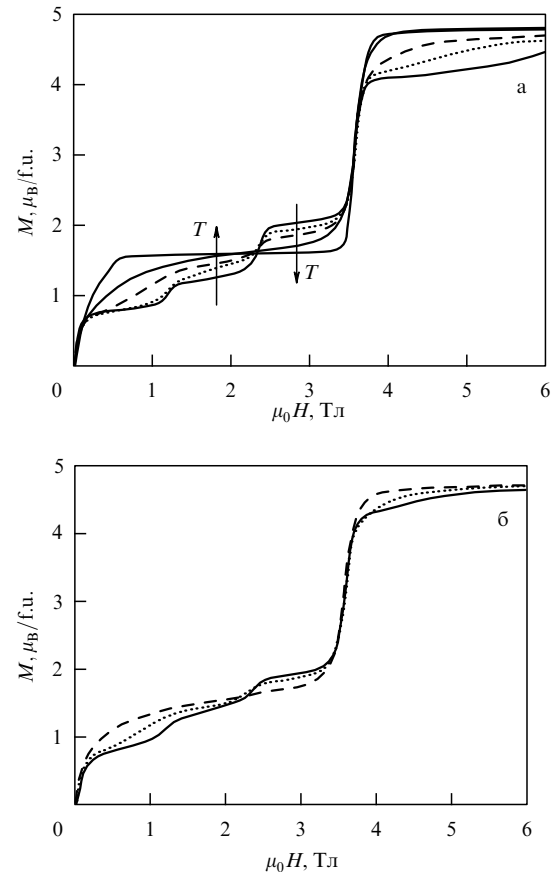


Рис. 4. Изменение формы кривой намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (а) при изменении температуры (2, 3, 4, 5, 10 К; стрелки показывают порядок кривых) и постоянной скорости нарастания поля 0,1 Тл мин⁻¹, (б) при постоянной температуре 4 К при изменении скорости нарастания (1 Тл мин⁻¹ — сплошная, 0,1 Тл мин⁻¹ — штриховая, 0,01 Тл мин⁻¹ — пунктирная) [38]. (f.u. — формульная единица.)

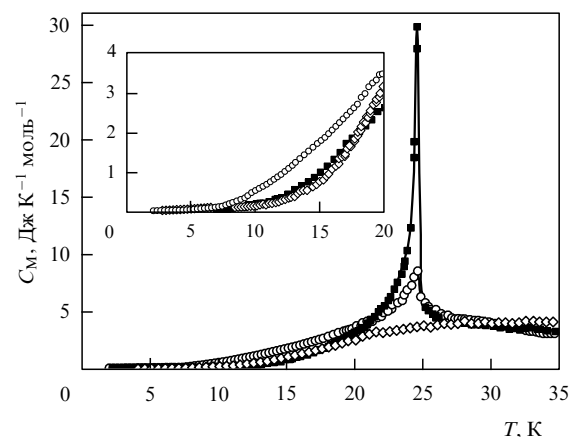


Рис. 5. Магнитная составляющая теплоёмкости $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в магнитном поле 0 Тл (кружок), 2 Тл (квадрат) и 5 Тл (ромб), ориентированном вдоль кристаллографической оси c [49]; на вставке показан увеличенный фрагмент графиков.

намагничивания зависит от скорости изменения магнитного поля (рис. 4б). При "больших" темпах изменения магнитного поля (а для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ это значения порядка 1 Тл мин⁻¹) наблюдается структура с четырьмя ступенями на кривой намагничивания. При снижении темпов изменения поля до 0,01 Тл мин⁻¹ две дополнительные

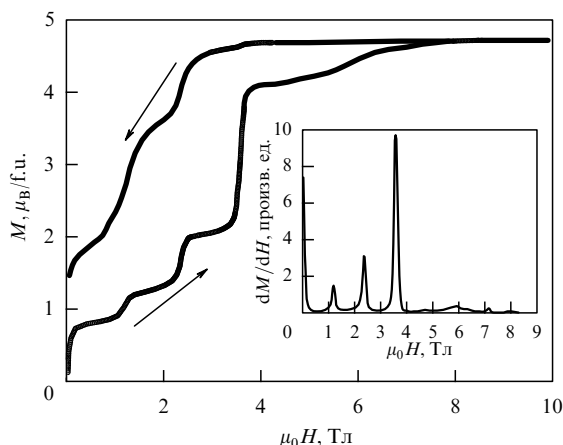


Рис. 6. Кривые намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ при $T = 2$ К и скорости изменения магнитного поля $0,1$ Тл мин^{-1} (f.u. — формульная единица). На вставке показана производная намагниченности по магнитному полю, стрелками — следы ступеней в сильных магнитных полях (см. текст) [38].

ступени на плато $1/3$ постепенно уменьшаются практически до полного исчезновения, и кривая принимает вид, характерный для высокотемпературной магнитной фазы ($T_{C2} < T < T_{C1}$).

Зависимость кривой намагничивания от темпов изменения магнитного поля говорит о существовании медленных динамических процессов в магнитной структуре, поэтому была тщательно исследована частотная зависимость динамической магнитной восприимчивости [59]. В мнимой части восприимчивости наблюдается широкий пик, который по виду напоминает отклик изолированной цепочки, обсуждавшийся в разделе 2.1.

Некоторые результаты работы [59] представлены на рис. 7. В частности, видно, что при понижении температуры пик быстро смещается в сторону низких частот. В работе [59] был также отмечен интересный факт: при температуре 10 К амплитуда и положение пика зависят от времени выдержки образца при данной температуре: пик заметно увеличивается и смещается в сторону низких частот после нескольких часов выдержки при 10 К. Результаты измерения динамической восприимчивости интерпретировались в рамках модели с двумя характерными временами релаксации (τ_1 и τ_2). При $T > 10$ К оба времени совпадали, $\tau_1 = \tau_2 = \tau$, причём $\ln \tau$ пропорционален обратной температуре (T^{-1}). При понижении температуры ($T < 10$ К) одно из времён релаксации продолжало расти линейно как $\ln \tau \propto T^{-1}$, а другое выходило на насыщение при значении примерно $0,4$ с.

Для более детального анализа динамики намагниченности были исследованы процессы релаксации на очень больших временных интервалах (до 10^4 с) в постоянном магнитном поле [38, 60]. Для этого внешнее магнитное поле на образце быстро изменялось до необходимого значения, а затем измерялась намагниченность образца при длительной выдержке в постоянном внешнем поле. При температуре выше 10 К релаксация протекала быстро (в течение нескольких секунд). При низкой температуре ($T = 4$ К) медленная динамика намагниченности была довольно сложной: знак релаксации менялся при увеличении магнитного поля выше $2,3$ Тл, как показано на рис. 8а. Из этих графиков видно, что существуют, как минимум, два механизма медленной

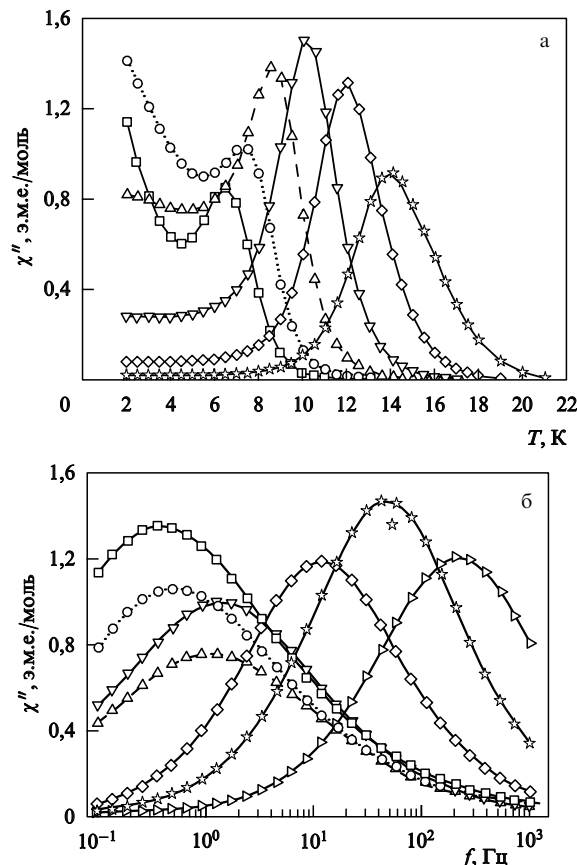


Рис. 7. Мнимая часть динамической магнитной восприимчивости $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (в электромагнитных единицах на моль) как функция (а) температуры на частоте $0,01$ Гц (квадрат), $0,1$ Гц (кружок), 1 Гц (треугольник вверх), 10 Гц (треугольник вниз), 100 Гц (ромб), 1000 Гц (звезда) и (б) частоты при температуре $2,25$ К (квадрат), $3,5$ К (круг), 6 К (треугольник вверх), 8 К (треугольник вниз), 10 К (ромб), $11,5$ К (звезда), 13 К (треугольник вправо) [59].

релаксации, имеющих различное направление и постоянные времена.

Магнитная структура изучалась с использованием дифракции нейтронов [27, 29, 61, 62]. Как в старых [27, 29], так и в более поздних работах [61, 62] отмечалась следующая особенность: интенсивность АФМ-пика с понижением температуры ниже T_{C2} падала. Таким образом, низкотемпературная магнитная фаза $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ должна быть более разупорядоченной, чем высокотемпературная. Отношение интенсивностей пиков, наблюдаемых вблизи $T = 0$ К при охлаждении в магнитном поле (FC) и при его отсутствии (ZFC), составляет $1,7$, что значительно больше, чем ожидаемое значение для PDA-структуры ($1,3$). Отсюда следует важный вывод: магнитная структура низкотемпературной фазы отличается от PDA-порядка, наблюдаемого при $T_{C2} < T < T_{C1}$. В недавней работе [62] на монокристаллах большого размера удалось детально исследовать изменения интенсивностей АФМ- и ФМ-пигов в магнитном поле при $T = 2$ К. Все четыре ступеньки намагниченности хорошо прослеживались в изменениях интенсивностей пиков. Следует также отметить, что и здесь наблюдалась слабая особенность в поле примерно $4,8$ Тл, что должно соответствовать пятой ступени.

В работах [52, 53] были проведены исследования спиновой релаксации мюонов (μSR) в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. При

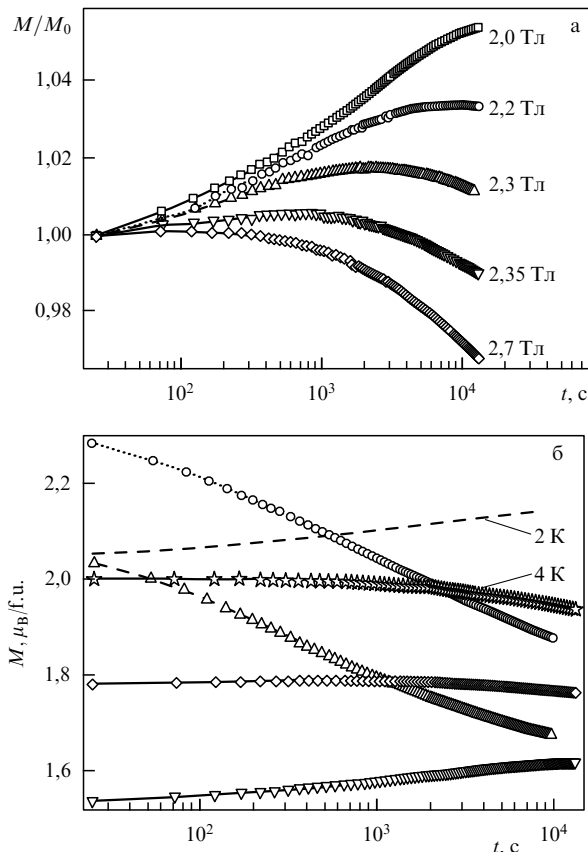


Рис. 8. Релаксация намагниченности $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в постоянном магнитном поле при $T = 4$ К: (а) в различных магнитных полях на восходящей кривой намагниченности и (б) при 2,0, 2,3 и 2,7 Тл на восходящей (треугольник вниз, ромб, звезда) и при 2,0 и 2,3 Тл (треугольник вверх, кружок) нисходящей ветвях [38].

температурах ниже T_{C2} наблюдался длинный "хвост" в функции асимметрии распада мюонов от времени, а при температурах $T_{C2} < T < T_{C1}$ асимметрия в микросекундном диапазоне времён практически отсутствовала. Скорее всего, это означает, что в первом случае распад происходил в стационарных магнитных полях, а во втором — существовали быстро флуктуирующие микроскопические магнитные поля и соответственно происходила флуктуация магнитных моментов. Характерное время магнитных флуктуаций было оценено как 21 нс. Недавние измерения ЯМР обнаружили выше температуры перехода в упорядоченное состояние широкую флуктуационную область, где, по-видимому, существует ближний порядок [63].

При помощи частичного замещения ионов кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ можно получить семейство стехиометрических соединений Ca_3CoBO_6 , где $B = \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Mn}$ [31, 61, 64–69]. В соединениях $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$, $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$ позиции CoI в октаэдрах занимают ионы родия и иридия, в позициях CoII остаются ионы кобальта. Обсуждалось зарядовое и спиновое состояние ионов кобальта, родия и иридия в этих соединениях [64, 65, 67–69]. В настоящее время можно считать установленным, что ионы Co^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$), а ионы Rh^{4+} и Ir^{4+} — в низкоспиновом ($S = 1/2$), причём оба типа ионов упорядочены в цепочках ферромагнитно [31, 67, 68].

Измерения XMCD указывают на значительную роль спин-орбитального расщепления и anomalно большое

значение орбитального вклада в Co^{2+} , аналогично ионам CoII в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Эта модель магнитной структуры удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми полными магнитными моментами [65, 68]. Критические температуры были значительно выше, чем в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: $T_{C1} = 90$ К ($\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$) [66, 67, 69] и $T_{C1} = 30$ К ($\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$) [68]. При $T_{C2} = 30$ К в $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ наблюдается переход из PDA-структуры в низкотемпературную фазу [70], а в $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$ предположительно $T_{C2} \approx T_{C1}$, т.е. PDA-фаза отсутствует [68], что согласуется с результатами μSR [71]. Эта особенность $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$ была интерпретирована авторами работы [68] как следствие заметного удлинения элементарной ячейки вдоль оси c в этом соединении, что нарушает соотношение между внутри- и междоочечными магнитными взаимодействиями.

Магнитное поведение обоих соединений имеет много общих черт с $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: плато на высоте $1/3$ от намагниченности насыщения и ступень в нулевом поле, а также очень медленная релаксация намагниченности [65, 67, 68]. Главным же отличием является отсутствие дополнительных двух ступеней на плато $1/3$. Совсем недавно удалось получить соединение $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, которое также демонстрирует поведение, аналогичное $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [72].

При дальнейшем замещении ионов кобальта и кальция можно получать новые соединения со структурой $A_3BB'O_6$. Таким примером может служить $\text{Sr}_3\text{NiRhO}_6$ [64, 73]. Ионы Ni^{2+} ($3d^8$) находятся в позициях CoII в высокоспиновом (HS) состоянии ($S = 1$), а Rh^{4+} остаются в октаэдрах (CoI) в низкоспиновом (LS) состоянии ($S = 1/2$). В отличие от примеров, рассмотренных выше, в отдельной цепочке реализуется ферримагнитное состояние: подрешётки никеля и родия ориентированы в противоположных направлениях [73]. Температура T_{C1} составляет примерно 45 К, выше этого значения, так же как и в $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$, наблюдается широкая флуктуационная область с ближним порядком. В $\text{Sr}_3\text{NiRhO}_6$ также обнаружены ступенька в нулевом магнитном поле и плато $1/3$ [73].

В разнообразных нестехиометрических твёрдых растворах замещения $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_6$, где $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ [74–76], или $\text{Ca}_{3-x}\text{R}_x\text{Co}_2\text{O}_6$, где R — ион стронция или редкоземельного элемента [77, 78], происходит размывание ступеней на кривых намагничивания. При этом высота ступеней и их положение могут изменяться. Как обнаружено в $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$, замещение может привести к изменению характера магнитного упорядочения [75].

Особый интерес представляют растворы замещения $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ ($x \approx 0,96$ [12, 79–82]). Эти соединения являются мультиферроиками, сочетая магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение. В цепочках ионы Mn^{4+} ($S = 3/2$) занимают позиции CoI, а ионы Co^{2+} — CoII. При понижении температуры происходит кроссовер спинового состояния Co^{2+} из HS ($S = 3/2$) в LS ($S = 1/2$) состояние [81]. Ионы марганца смещены вдоль оси c к одному из соседних ионов кобальта, что нарушает симметрию по отношению к инверсии. Магнитное упорядочение вдоль цепочек принимает вид $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, т.е. каждый блок Co–Mn ориентирован ферромагнитно, а блоки упорядочены АФМ-образом. При низких температурах на кривых намагничивания наблюдается плато на уровне $3/4$ от намагниченности насыщения [80]. В $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ наблюдается магнитоэлектрический эффект, т.е. зависимость электрической поляризации от

магнитного поля, и это один из очень редких примеров такого рода в коллинеарных магнитных системах. К сожалению, детальное обсуждение физики магнитоэлектричества в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ выходит далеко за рамки данного обзора. Отметим лишь, что в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ также изучались магнитоэлектрические свойства [83], т.е. связь между магнитным полем и диэлектрической проницаемостью, и, что широко обсуждается, взаимосвязь магнитоэлектричества и фрустрации в различных системах [84].

Большую дискуссию, продолжающуюся и в настоящее время, вызвали сообщения о том, что в действительности в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ цепочки упорядочены не ферромагнитно, как это предполагалось выше, а в них существует длинноволновая продольная волна спиновой плотности (ВСП) вдоль цепочки [60, 85–90]. Причём длина волны, по-видимому, несоизмерима с периодом решётки. В спектрах резонансного рентгеновского рассеяния (RXS) и дифракции нейтронов ВСП проявляется в виде пиков, соответствующих магнитному рассеянию и центрированных на несоизмеримых волновых векторах [85, 86]. Вместе с геометрической фрустрацией в треугольной решётке цепочек, ВСП должна приводить к сложной несоизмеримой частично разупорядоченной АФМ-структуре, которую сейчас принято обозначать как iPDA. К настоящему времени установлены основные характеристики iPDA [87–89]. Длина ВСП составляет порядка 200 периодов решётки ($\sim 1000 \text{ \AA}$), и ВСП имеет вид, схематически представленный на рис. 9. Причём в плоскости ab корреляционная длина оказывается значительно меньше — около $180 \text{ \AA}$. При температурах выше 12 K доля ВСП-фазы составляет практически 100% [89]. При понижении температуры она постепенно уменьшается до 75% при 8 K . В диапазоне от 8 до 12 K ВСП зависит от времени выдержки и постепенно распадается, что привело авторов работы [89] к выводу о метастабильном характере ВСП-состояния. К настоящему времени также установлено, что ВСП быстро подавляется магнитным полем [87].

Исследования наноструктурированного $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ проводились на двух типах образцов. Тонкие плёнки наносились методом лазерного напыления [8, 91, 92]. В работе [8] плёнки $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ наносились на монокристаллическую кремниевую подложку, $\text{Si}(100)$. Плёнка формировалась в виде плотноупакованных монокристаллических наностержней длиной около 300 nm и диаметром 40 nm . На кривых намагничивания были обнаружены две ступени намагничивания и плато ($1/3$) при $T = 10 \text{ K}$, аналогичные таковым в объёмном материале при этой температуре. Для получения второго типа образцов эпитаксиальные плёнки толщиной от 50 до 300 nm с низкой шероховатостью выращивались на подложке $\text{SrTiO}_3(001)$ [91]. Следует отметить, что условия эпитаксиальности были таковы, что направление

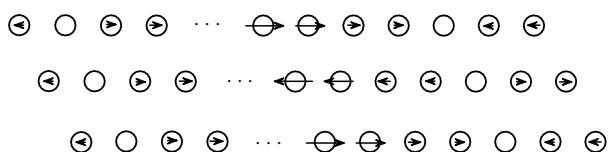


Рис. 9. Схематический вид волны спиновой плотности вдоль цепочек Co_2O_6 (показаны только ионы в позициях CoII).

кристаллографической оси c плёнки лежало вдоль поверхности подложки. Несмотря на высокое качество плёнок, ступеней на кривых намагничивания зарегистрировано не было, а наблюдался лишь широкий гистерезис.

Нанокристаллические частицы $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ длиной в несколько сотен нанометров и около 50 nm в поперечнике были получены разломом объёмного образца в планетарной шаровой мельнице [93]. Было показано, что частицы являются поликристаллическими, а не аморфными, с параметрами решётки, очень близкими к объёмным. При $T = 15 \text{ K}$ наблюдались две ступени намагниченности, характерные для структуры PDA. При низкой температуре ступени отсутствовали. Следует обратить внимание на то, что как для плёнок $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [8, 91], так и для наночастиц [93] температура магнитного упорядочения, определённая по кривым намагничивания ZFC–FC, составляла от 40 до 50 K , что заметно выше объёмного значения T_{C1} .

2.4. CsCoCl_3 , CsCoBr_3 и родственные соединения

Структура соединения CsCoCl_3 образована цепочками CoCl_3 , ориентированными вдоль кристаллографической оси c и образующими правильную треугольную решётку в плоскости ab (рис. 10). Ионы Co^{2+} в октаэдрическом окружении ионов Cl^- находятся в высокоспиновом "изинговском" состоянии, которое формируется под действием спин-орбитального взаимодействия и тригонального искажения октаэдра [94]. В отличие от $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ионы кобальта уложены в плоские гексагональные слои. Вдоль цепочек CoCl_3 происходит сильное АФМ-взаимодействие ближайших ионов кобальта через ионы хлора, величина константы внутрицепочечного обмена оценивается как 80 K (для модели с фиктивным спином $1/2$) [58]. Межцепочечные взаимодействия оказываются значительно слабее из-за большого расстояния между цепочками. При температуре $T_{C1} = 21 \text{ K}$ в CsCoCl_3 возникает дальний магнитный порядок.

Магнитная структура в упорядоченной фазе была исследована методом дифракции нейтронов [58]. При её анализе удобно разделить треугольную решётку одного из слоёв кобальта на три вложенные друг в друга треугольные подрешётки с магнитными моментами M_1 , M_2 и M_3 . При температурах чуть ниже T_{C1} наблюдалась структура с $M_1 = -M_2$, $M_3 = 0$. Таким образом, впервые была обнаружена PDA-фаза, уже упоминавшаяся в разделе 2.3 (рис. 3б). Чуть раньше существование PDA-

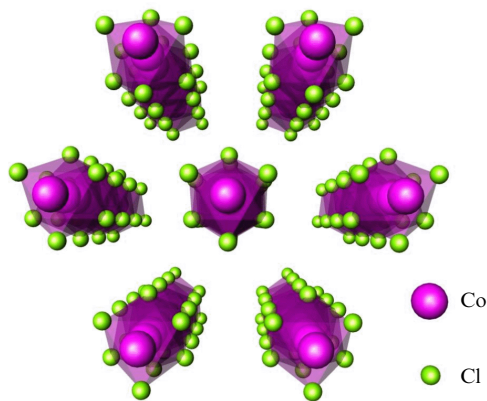


Рис. 10. (См. в цвете онлайн.) Вид цепочек CoCl_3 в CsCoCl_3 вдоль кристаллографической оси c .

структуры было теоретически предсказано и исследовано в работе М. Мекаты [57]. Ниже 13,5 К PDA-структура плавно трансформируется в трёхподрешёточную ферри-магнитную структуру¹ [58], и ниже 5 К наблюдается чистая фаза ($M_1 = M_2 = -M_3$). Этот переход хорошо описывается в рамках модели среднего поля [57, 58] и в численных моделях [96] в предположении, что существуют два типа межцепочечных взаимодействий: АФМ для ближайших соседей (J_1) и ФМ для соседей, следующих за ближайшими (J_2), при соотношении между константами взаимодействий $|J_2/J_1| = 0,4$.

Позднее возник значительный интерес к CsCoCl_3 как модельной системе для исследования спиновых возбуждений в цепочках Изинга спина $1/2$ [94, 97–99]. Эти возбуждения представляют собой солитоны (или доменные стенки) в одномерной системе. Для детального изучения их природы проводились исследования дифракции нейтронов [100], NMR [101] и спектров комбинационного рассеяния [102].

Нетрудно убедиться, что, несмотря на АФМ-упорядочение цепочек в CsCoCl_3 , в нулевом внешнем магнитном поле структура магнитного упорядочения должна быть полностью эквивалентна модели для ФМ-цепочек на треугольной решётке с точностью до смены направления намагниченности в нечётных слоях. Поведение же во внешнем магнитном поле становится радикально иным. Полный магнитный момент каждой цепочки равен нулю, поэтому в слабых магнитных полях намагниченность остаётся близкой к нулю. В сильных магнитных полях наблюдаются две ступеньки намагниченности при $H_{C1} = 33$ Тл и $H_{C2} = 43,9$ Тл, соответствующие перевороту части магнитных моментов ионов кобальта [103]. В целом результат описывается теорией среднего поля. Тем не менее, как отмечали авторы работы [103], до сих пор осталось необъяснённым несколько фактов. Во-первых, при низкой температуре в магнитном поле чуть ниже H_{C1} наблюдается ещё одна небольшая ступень, причём эта особенность сохраняется при различных температурах ниже 4,2 К и при проведении исследований на различных импульсных системах сильных магнитных полей. Во-вторых, между переходами наблюдается плавный рост магнитного момента, как этого можно было бы ожидать для угловой фазы. Однако такое объяснение вряд ли подходит для сильной изинговской системы CsCoCl_3 . И, наконец, пики на временной зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости, соответствующие этим ступеням, оказались сильно асимметричными.

Существует альтернативный подход к объяснению природы фазового перехода в CsCoCl_3 в сильном магнитном поле [103, 104], в рамках которого он рассматривается с точки зрения намагничивания почти изолированной сильно анизотропной гейзенберговской цепочки.

В основном аналогичные результаты были получены на родственных соединениях CsCoBr_3 , RbCoCl_3 [58]. Для нас представляют интерес другие вещества этого класса — RbCoBr_3 , TlCoCl_3 [95, 105–107], в которых в результате структурного перехода происходят относительные

смещения цепочек вдоль направления оси c . Важным следствием смещений является появление структурирования взаимодействий даже между ближайшими цепочками, что, в свою очередь, ведёт к формированию сложного магнитного упорядочения. В TlCoCl_3 структурный переход происходит² при $T_S = 68$ К, а температура перехода в магнитоупорядоченное состояние $T_{C1} = 29,5$ К [106, 107]. Ранее считалось, что в RbCoBr_3 оба перехода происходят одновременно при $T_S = T_{C1} = 37$ К [105]. Позднее тщательные измерения выявили [108], что в действительности происходит ещё один переход, при котором изменяется и структура смещений цепочек вдоль оси c , и магнитная структура, при $T_{S2} = T_{C2} = 31$ К. Кроме того, низкотемпературная фаза RbCoBr_3 и фаза выше T_S в TlCoCl_3 оказываются сегнетоэлектрическими [106].

В соединении TlCoCl_3 отсутствует PDA-фаза. Недавно было установлено, что в RbCoBr_3 PDA-фаза существует в узком диапазоне температур между T_{C1} и T_{C2} [108, 109]. Низкотемпературной фазой RbCoBr_3 является трёхподрешёточная ферримагнитная структура, аналогичная CsCoCl_3 . В TlCoCl_3 во всём диапазоне ниже T_{C1} реализуется магнитное упорядочение типа $\uparrow\uparrow\downarrow$, где стрелки показывают чередование направлений магнитных моментов ионов кобальта в плоскости вдоль направления a [107].

2.5. Магнитная структура $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$

Теперь перейдём к обсуждению нового соединения с треугольной решёткой, $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ [110–112]. Среди его особенностей обратим внимание прежде всего на то, что магнитная подсистема в нём образована 4d-ионами родия, а не 3d-ионами, как в соединениях, рассмотренных выше. При этом наблюдается ярко выраженная изинговская анизотропия. Структура $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ чрезвычайно сложна. Достаточно сказать, что ионы родия находятся в двенадцати неэквивалентных кристаллографических позициях [110]. Кроме того, родий в этом соединении имеет переменную валентность $\text{Rh}^{3+} - \text{Rh}^{4+}$ и в зависимости от кислородного окружения (октаэдр О и тригональная призма Р) может находиться как в высокоспиновом (HS), так и в низкоспиновом (LS) состоянии. Вдоль каждой из цепочек спиновые моменты ионов родия чередуются по следующему закону [110]: $S = 0$ (Rh^{3+} , $4d^6$, О, LS), $S = 2$ (Rh^{3+} , $4d^6$, Р, HS), $S = 1/2$ (Rh^{4+} , $4d^5$, О, LS), $S = 1/2$ (Rh^{4+} , $4d^5$, О, LS). При этом в каждой элементарной ячейке находится по шесть цепочек.

Следуя работе [113], мы будем считать, что цепочка разделена немагнитными ионами ($S = 0$, Rh^{3+}) на блоки, которые рассматриваются в качестве элементов изинговской цепочки. Цепочки находятся на равном расстоянии друг от друга (560 пм), и межцепочечные связи $\text{Rh}-\text{O}-\text{Sr}-\text{O}-\text{Rh}$ являются, по всей видимости, слабыми. Таким образом, магнитную подсистему $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ можно рассматривать как треугольную решётку ферромагнитных слабо связанных цепочек, аналогичную цепочкам Co_2O_6 в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Кривые намагничивания $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ представлены на рис. 11. Намагниченность насыщения $5,3 \mu_B$ оказывается

¹ Как показано в [57], могут реализоваться два типа трёхподрешёточной ферримагнитной структуры: $M_1 \neq M_2 \neq M_3 \neq 0$ и $M_1 = M_2 > 0$, $M_3 < 0$. В некоторых работах (см., например, [95]) для них используются обозначения соответственно 3FI и 2FI, которые, на наш взгляд, представляются не совсем удачными.

² В действительности в TlCoCl_3 происходит серия структурных переходов [106, 107]. Здесь мы говорим о самом низкотемпературном из них.

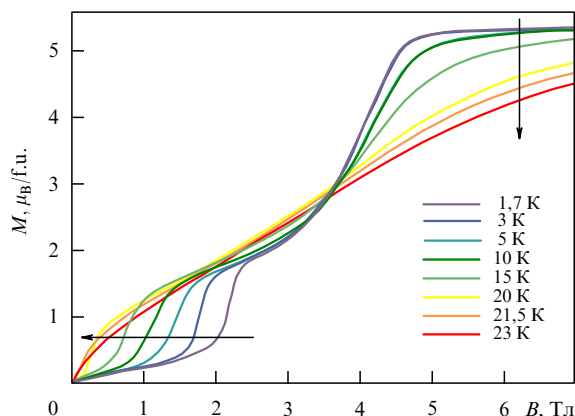


Рис. 11. (См. в цвете онлайн.) Кривые намагничивания (восходящая ветвь) $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ при различных температурах [110]. Стрелки показывают порядок следования кривых при повышении температуры.

чуть ниже теоретической оценки ($6\mu_B$) для последовательности спинов в цепочке $S = 0, 2, 1/2, 1/2$ при g -факторе, равном 2. Из графиков на рис. 11 видно, что существуют два типа кривых. При высокой температуре мы наблюдаем типичную для PDA структуру с двумя ступенями и плато на высоте примерно $1/3$ от намагниченности насыщения. Хотя, в отличие от соединений с треугольными решётками кобальтовых цепочек, наклон на плато в $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ оказывается довольно значительным. Низкотемпературное поведение отличается от всех систем, рассмотренных выше: начиная с нулевого магнитного поля имеется участок с очень малым магнитным моментом. Затем кривая возвращается на плато $1/3$. Таким образом, можно считать, что в $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ реализуется особая низкотемпературная фаза.

2.6. Общие закономерности

В заключение этого раздела выделим основные закономерности, наблюдаемые экспериментально в треугольных решётках изинговских цепочек. Как правило, в этих соединениях существуют низко- и высокотемпературные магнитоупорядоченные фазы. Высокотемпературная фаза универсальна — PDA-структура, а низкотемпературные фазы довольно разнообразны по своему строению. Исключение составляют лишь сильно искажённые треугольные решётки в RbCoBr_3 , TlCoCl_3 , где сразу же реализуется низкотемпературная фаза, и $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$, в котором, по-видимому, PDA-фаза также отсутствует. Сложная медленная динамика намагниченности проявляется в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и родственных соединениях.

3. Магнитная структура и фазовая диаграмма

3.1. Модель жёстких цепочек

Во всех соединениях, обсуждавшихся выше, наиболее сильные магнитные взаимодействия происходят вдоль цепочек, что позволяет рассматривать их как элементы магнитной структуры. Тогда при нулевой температуре можно считать цепочки полностью упорядоченными, т.е. рассматривать их как отдельные изинговские суперспины с двумя возможными состояниями: намагниченность ориентирована вдоль оси c в двух противополож-

ных направлениях. Приняв во внимание слабые взаимодействия между соседними цепочками, мы приходим к двумерной (2D) АФМ-модели Изинга (спин $1/2$) на треугольной решётке с гамильтонианом

$$\hat{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i, \quad (1)$$

где $\sigma_i = \pm 1$ — проекция спина i -й цепочки на ось c , символ $\langle \dots \rangle$ обозначает суммирование по ближайшим соседям треугольной решётки, B — внешнее магнитное поле, ориентированное вдоль оси c . Следует заметить, что, поскольку здесь $J > 0$ — константа взаимодействия между цепочками, а не между отдельными ионами, то эффективная температура оказывается всегда очень низкой (относительно J).

Модель (1) в нулевом магнитном поле была тщательно исследована Ванье [114]. Он показал, что основное состояние модели сильно вырождено и образовано несколькими типами конфигураций: страйп-структурами (полосковыми), образованными чередующимися полосами "спин вверх" и "спин вниз", упоминавшейся выше PDA-структурой (рис. 3б), особым классом конфигураций, названных Ванье триподами (рис. 12а), а также более сложными структурами. Появление трипов можно проиллюстрировать следующим образом. Пусть три соседних спина PDA-структуры в подрешётке, которая разупорядочена, оказались ориентированными вниз (белые кружки на рис. 12а). Тогда спин, находящийся в середине образованного ими треугольника, может перевернуться, т.е. возникает дополнительное состояние. Таким образом, триподы увеличивают энтропию.

Представить структуру основного состояния в явном виде оказалось невозможным, однако Ванье удалось вычислить плотность энтропии основного состояния (на один узел треугольной решётки) [114]:

$$S_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/3} \ln(2 \cos \omega) d\omega \approx 0,323. \quad (2)$$

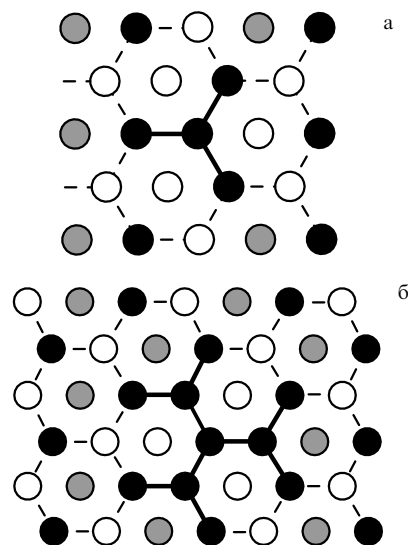


Рис. 12. Типы конфигураций: (а) изолированный трипод и (б) трипода, соединённых звездой.

Следует отметить, что статистический вес различных конфигураций основного состояния сильно различается. Например, страйп-структура имеет нулевую энтропию, что означает экспоненциально малый статистический вес. Иначе говоря, мы можем пренебречь этими конфигурациями, поскольку вероятность их возникновения стремится к нулю. Энтропия PDA-структуры легко вычисляется: каждый третий спин может принимать любое из двух возможных состояний: $S_{\text{PDA}} = (1/3) \ln 2 \approx 0,231$. Видно, что это состояние можно рассматривать как первое приближение для основного состояния. Далее вычислим энтропию PDA-структуры с триподами: $S_T = (5/12) \ln 2 \approx 0,289$. Сюда входят как изолированные триподы, так и их различные комбинации, например, тройка триподов, соединённых в виде звезды (рис. 12б). Можно отдельно рассчитать энтропии конфигураций типа "изолированный трипод" и т.д. [115]. По степени близости энтропии к точному значению (2) можно судить о качестве приближённого представления основного состояния.

Рассмотрим теперь низкотемпературное поведение $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ с точки зрения модели жёстких цепочек. Мы уже отмечали, что кривые намагничивания этого соединения сильно зависят от скорости изменения внешнего магнитного поля. Принимая во внимание сильное вырождение модели (1), предположим, что в изменяющемся магнитном поле система находится в некотором метастабильном, а не в основном состоянии. Условие метастабильности можно сформулировать следующим образом [115]:

$$\sigma_i h_i \geq 0, \quad (3)$$

где

$$h_i = B - J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j \quad (4)$$

означает эффективное поле, действующее на i -ю цепочку. Таким образом, если магнитный момент каждой цепочки ориентирован вдоль эффективного поля, то система находится в метастабильном состоянии. При этом переворот направления намагниченности любой цепочки ведёт к повышению энергии.

Для исследования эволюции системы при изменении внешнего магнитного поля мы используем технику единичного переворота (single-flip technique), которая ранее использовалась для описания неравновесных явлений в модели Изинга [116]. Вероятность переворота направления намагниченности i -й цепочки определяется как

$$W_i = \begin{cases} 0, & \text{если } \sigma_i h_i > 0, \\ 1, & \text{если } \sigma_i h_i \leq 0. \end{cases} \quad (5)$$

Отсюда видно, что в изменяющемся магнитном поле в каждый момент времени система будет находиться в метастабильном состоянии.

Теперь нам необходимо приготовить начальное (основное) состояние системы в нулевом поле. Пусть в качестве первого приближения это будет PDA-структура. При увеличении магнитного поля мы будем наблюдать скачок намагниченности в нулевом поле до $1/3$ намагниченности насыщения, поскольку цепочки, имеющие равное число соседей (показаны серыми кружками на рис. 3б), упорядочиваются вдоль направления внешнего

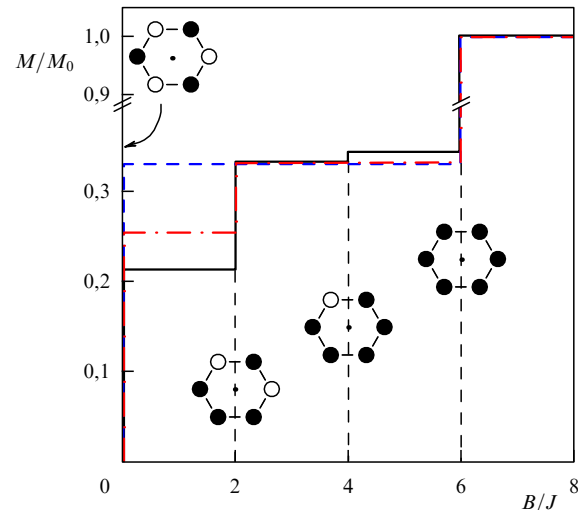


Рис. 13. Кривая намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в модели жёстких цепочек [115]: PDA (штриховая линия), с учётом одиночных триподов (штрихпунктир), с учётом одиночных, парных триподов и структур типа звезда (сплошная линия). Показаны конфигурации ближайших соседей, соответствующие ступенькам на кривой.

магнитного поля сразу же при его появлении. В результате мы получаем переход в трёхподрешёточную ферри-магнитную структуру при сколь угодно малом магнитном поле. Эта структура сохраняется до величины магнитного поля $B = 6J$, при которой происходит переход в ферромагнитную структуру. Кривая намагничивания с начальным PDA-состоянием имеет две ступени и плато на высоте $1/3$ от намагниченности насыщения (штриховая линия на рис. 13). Эта линия соответствует высокотемпературной кривой намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, поэтому можно предположить, что мы находимся на верном пути.

Далее следует уточнить основное состояние системы. Для этого включим в рассмотрение изолированные триподы. Вероятность их появления на PDA-структуре легко вычисляется [115]. Триподы содержат новую локальную конфигурацию ближайших соседей: четыре вдоль магнитного поля и два — в обратном направлении. Это, в свою очередь, приводит к появлению новой небольшой ступеньки на кривой намагничивания, $B = 2J$. Включение в рассмотрение пары соединённых триподов качественно не изменяет форму кривой, а конфигурации с тремя триподами, соединёнными звездой (рис. 12б), создают новую ступеньку при $B = 4J$. Причём дальнейшее уточнение начального состояния качественно изменить картину не может, потому что все возможные конфигурации ближайших соседей исчерпаны. Для определения высоты ступенек необходимо вычислить вероятности каждой из конфигураций. Кривая намагничивания, полученная аналитически в работе [115], представлена сплошной линией на рис. 13. Она хорошо согласуется с экспериментальной кривой намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ при низкой температуре.

Сильное вырождение 2D АФМ-модели Изинга имеет ещё одно важное следствие. Очень слабые взаимодействия соседей, следующих за ближайшими, частично снимают это вырождение и выбирают определённый тип конфигурации в качестве основного состояния. Расширим модель (1) за счёт включения таких взаимо-

действий:

$$\hat{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + J' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i, \quad (6)$$

где $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ обозначает суммирование по парам соседей, следующих за ближайшими, как показано на рис. 3а. В случае ФМ-взаимодействия ($J' < 0$) трёхподрешёточная ферромагнитная структура становится основным состоянием, как это имеет место в случае CsCoCl_3 и родственных соединений. Для $J' > 0$ основным состоянием является двухподрешёточная страйп-структура (рис. 3в). В слабых магнитных полях магнитный момент такой структуры близок к нулю (двухподрешёточный изинговский антиферромагнетик), как это наблюдается в $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ [110, 111]. Поэтому слабые АФМ-взаимодействия соседей, следующих за ближайшими, могут быть причиной особой низкотемпературной фазы в этом соединении [113].

Вырождение 2D АФМ-модели Изинга (1) может быть также частично снято путём понижения симметрии. В этом случае константы взаимодействия с ближайшими соседями различны. В RbCoBr_3 и TiCoCl_3 смещения цепочек вдоль оси c создают как раз такую ситуацию и приводят к новому основному состоянию, которое определяется видом искажений: страйп-структура в TiCoCl_3 [107] и трёхподрешёточная ферромагнитная в RbCoBr_3 [108, 109]³. В $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ цепочки, строго говоря, неэквивалентны между собой, и слабые отличия констант взаимодействия между ближайшими соседями — второй возможный сценарий появления низкотемпературной фазы $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$.

Таким образом, слабые взаимодействия соседей, следующих за ближайшими, или структурные искажения, частично снимая вырождение, формируют разнообразные типы основного состояния.

3.2. Модели эффективного поля

Полезно начать обсуждение свойств треугольной решётки изинговских цепочек при ненулевой температуре с моделей эффективного поля. Было предложено два типа моделей. Модели первого типа — чисто двумерные. Впервые 2D-модель эффективного поля была предложена Мекатой [57] для описания фазовой диаграммы CsCoCl_3 . Цепочки по-прежнему считаются жёсткими, т.е. полностью упорядоченными с двумя возможными состояниями.

Мы будем рассматривать гамильтониан (6) с АФМ-взаимодействием между ближайшими соседями ($J > 0$) и ФМ-взаимодействием между следующими за ближайшими ($J' < 0$). Разобьём всю треугольную решётку на три подрешётки, как показано на рис. 3б. Тогда в приближении молекулярного поля мы можем записать гамильтониан l -й подрешётки как [57]

$$\hat{H}_l = 3J(\langle\sigma\rangle_m + \langle\sigma\rangle_n) \sum_i \sigma_i^l + 6J'\langle\sigma\rangle_l \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \sigma_i^l - B \sum_i \sigma_i^l. \quad (7)$$

Здесь индексы l, m, n обозначают три подрешётки, а индекс i — номер элементарной ячейки, в каждую из

которых входят по три узла 2D-решётки. В выражение (7) входят средние значения намагниченности по l -й подрешётке $\langle S \rangle_l$, которые определяются из уравнения [57]:

$$\langle\sigma\rangle_l = \tanh \left\{ \beta (\alpha \langle\sigma\rangle_l + \langle\sigma\rangle_m + \langle\sigma\rangle_n + \gamma) \right\}, \quad (8)$$

где коэффициенты $\alpha = 2J'/J$, $\beta = -3J/(k_B T)$, $\gamma = -B/(3J)$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Три уравнения (8) для подрешёток образуют систему, которая определяет намагниченности подрешёток при заданной температуре. В частности, разложение правой части вблизи точки $\langle\sigma\rangle_l = \langle\sigma\rangle_m = \langle\sigma\rangle_n = 0$ при $\gamma = 0$ позволяет определить температуру магнитного упорядочения в данной системе:

$$T_{C1} = \frac{3}{k_B} (J - 2J'). \quad (9)$$

Используя гамильтониан (7) и уравнения (8), можно вычислить свободную энергию системы и все основные термодинамические характеристики [57].

Важнейшим результатом, полученным в рамках 2D-модели эффективного поля, является обнаружение фазового перехода второго рода из высокотемпературной PDA-фазы в низкотемпературную ферромагнитную фазу в отсутствие магнитного поля при температуре T_{C2} [57], что соответствует наблюдаемой фазовой диаграмме CsCoCl_3 . Природа этого перехода связана с уже упоминавшейся выше особенностью основного состояния 2D АФМ-модели Изинга — сильным её вырождением. PDA-структура, в отличие от ферромагнитной, имеет ненулевую энтропию S . При высоких температурах это даёт выигрыш в свободной энергии: $F = E - TS$. При очень низкой температуре взаимодействия соседей, следующих за ближайшими, частично снимают вырождение, а энергия ферромагнитной структуры чуть понижается по сравнению с PDA-фазой. Отметим также, что в зависимости от области фазовой диаграммы могут возникать два типа ферромагнитных структур⁴.

Рассмотренная двумерная модель обладает двумя недостатками. Во-первых, в ней предполагается деление решётки на подрешётки. Мы видели в разделе 3.1, что такое деление не всегда оправдано. Второй недостаток связан с приближением жёстких цепочек. Для того чтобы оценить ограничения, которые оно накладывает, заметим прежде всего, что в реальных материалах цепочки имеют конечную длину.

В работе [117] длина цепочки в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ оценивалась из простых соображений как величина порядка 100 периодов решётки (или 100 магнитных ионов). Как мы увидим дальше, точное значение длины цепочки несущественно. Заметим, что эта оценка согласуется с расстоянием между двумя узлами ВСП (см. раздел 2.3). Для изинговской цепочки конечной длины L в нулевом магнитном поле хорошо известно значение спин-спиновой корреляционной функции [118]:

$$G(r) = \langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle = \tanh^r(K), \quad (10)$$

где $K = |J_0/k_B T|$, J_0 — величина обменного взаимодействия между ближайшими соседями в цепочке, r — расстояние в единицах периода цепочки. Мы полагаем

³ В RbCoBr_3 реализуется сильная связь между магнитным упорядочением и деформацией решётки, поэтому его фазовая диаграмма описывается сложным спин-решёточным гамильтонианом [108, 109].

⁴ См. сноску 1.

$J_0 < 0$. Заметим, что полученный ниже результат справедлив как для ФМ-, так и для АФМ-цепочки. Если $\Gamma(L) \approx 1$, то цепочку можно считать полностью упорядоченной. При $\Gamma(L) \rightarrow 0$ цепочка, наоборот, полностью разупорядочена. Из выражения (10) можно оценить характерную температуру перехода от упорядоченного режима к разупорядоченному [117]:

$$K \approx \frac{1}{2} \ln L. \quad (11)$$

Из выражения (11) видно, что температура слабо зависит от длины цепочки и приближённой оценки достаточно. С другой стороны, корреляционная функция экспоненциально зависит от температуры, как видно из (10). Поэтому переход цепочки от упорядоченного состояния к разупорядоченному происходит в узком диапазоне температур. И, наконец, принимая $J_0 \approx 20$ К для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, мы получаем оценку температуры перехода около 11 К [117], что практически точно соответствует значению T_{C2} для этого соединения.

Из наших рассуждений вытекают два вывода. Во-первых, для высокотемпературной фазы, строго говоря, нельзя использовать модель жёстких цепочек, потому что, например, цепочки, находящиеся в нулевом эффективном поле в PDA (показаны серым на рис. 3б), окажутся разупорядоченными. Во-вторых, переход от низкотемпературного режима к высокотемпературному в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ может быть связан с разупорядочением части цепочек.

Для того чтобы выйти за пределы чисто двумерной модели, в работе [117] была сформулирована следующая модель среднего поля для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Предполагается, что каждая из цепочек находится в эффективном поле, определяемом выражением, аналогичным (4),

$$\tilde{h}_i = B - J \sum_{\langle ij \rangle} \langle \sigma \rangle_j.$$

Здесь под знаком суммы стоит среднее значение намагниченности j -й цепочки, суммирование опять производится по ближайшим соседям. Теперь мы можем записать гамильтониан для i -й цепочки в эффективном поле

$$\hat{H}_i = J_0 \sum_{\langle \lambda \mu \rangle} \sigma_{i\lambda} \sigma_{i\mu} - \tilde{h}_i \sum_{\lambda} \sigma_{i\lambda}, \quad (12)$$

где индексы λ и μ обозначают номер магнитного иона в i -й цепочке. Теперь можно легко вычислить среднее $\langle \sigma \rangle_j$ для каждой из цепочек, которое, в свою очередь, входит в выражение для эффективного поля. В работе [117] использовалось известное аналитическое решение для цепочки в магнитном поле с периодическими граничными условиями, полученное при помощи метода трансфер-матриц [118].

Как мы видели в предыдущем разделе, в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ магнитная структура, по крайней мере в нулевом магнитном поле, явно неперiodическая. Поэтому разбиение на подрешётки в данном случае невозможно. Так же как и для модели жёстких цепочек, мы должны вычислить вероятности появления различных конфигураций с учётом конечной температуры, что позволяет определить полную намагниченность [117]. Полученные результаты представлены на рис. 14. На графиках хорошо виден переход от низкотемпературного режима к высокотемпературному. Высокотемпературной фазой оказывается PDA.

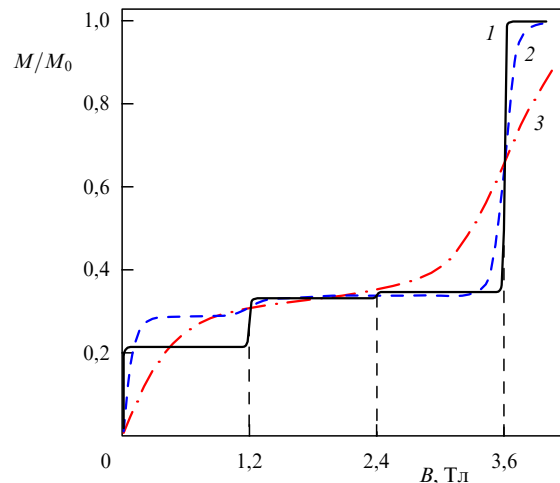


Рис. 14. Кривые намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в модели эффективного поля при $T = 2$ К (1), 10 К (2) и 16 К (3) [117].

Объяснение природы перехода несколько отличается от приведённого выше для CsCoCl_3 . При низкой температуре, как было установлено в модели жёстких цепочек, полная энтропия системы соответствует 2D АФМ-модели Изинга на треугольной решётке. При высокой температуре в нулевом магнитном поле некоторые цепочки могут находиться в нулевом эффективном поле (например, цепочки, показанные серым для PDA-фазы на рис. 3б). Нетрудно убедиться, что они разупорядочиваются при наиболее низкой температуре. Разупорядоченные цепочки вносят очень большой вклад в общую энтропию. Таким образом, чем большее число цепочек находится в нулевом эффективном поле, тем больше выигрыш в свободной энергии системы [117]. Из всех конфигураций, входящих в основное состояние 2D АФМ-модели Изинга на треугольной решётке, максимальное число разупорядоченных цепочек находится в PDA-фазе. Поэтому она должна быть универсальной высокотемпературной фазой.

3.3. Модель несоизмеримого магнитного упорядочения в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

В работе [88] была предложена модель для описания несоизмеримой магнитной структуры iPDA, обсуждавшейся в разделе 2.3. Ключевым моментом является тот факт, что в действительности имеются два типа взаимодействий между соседними цепочками $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ через кислородные мостики $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$, которые показаны на рис. 1б сплошными и штриховыми линиями. Ионы кислорода в случае взаимодействий, обозначенных штриховой линией, находятся заметно дальше друг от друга и, как правило, не принимаются во внимание. Тем не менее оценки показывают [88], что константы взаимодействий могут быть соизмеримыми. Оба типа междоцепочечных связей образуют геликоидальные пути с различной топологией, что может привести к конкуренции этих взаимодействий, если, например, они имеют АФМ-характер.

В примитивной ромбоэдрической ячейке $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ находятся два магнитных иона Co^{II} с координатами $(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(3/4, 3/4, 3/4)$. Заметим, что в такой ячейке цепочки ориентированы вдоль направления $[111]$ (ось c в рассмотренной выше гексагональной ячейке).

Тогда в решётке имеются два сорта магнитных ионов с магнитными моментами $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$. Теоретико-групповой анализ показывает, что экспериментальным данным по RXS и дифракции нейтронов [85–87, 89] соответствует магнитная структура (см. рис. 9)

$$\mathbf{M}_1(\mathbf{R}) = \mathbf{M} \cos(\mathbf{kR}), \quad (13)$$

$$\mathbf{M}_2(\mathbf{R}) = -\mathbf{M} \cos(\mathbf{kR} + \pi\Delta),$$

где $\mathbf{M}$ — вектор, ориентированный вдоль [111], $\mathbf{R}$ — вектор трансляции ячейки по отношению к начальной. Здесь $\mathbf{k} = 2\pi(\Delta/3, \Delta/3, \Delta/3)$ — волновой вектор ВСП. Если параметр Δ немного отличается от 1, то возникает ВСП.

Дальнейший анализ проводился в работе [88] в рамках модели Гейзенберга с тремя типами взаимодействий: одним вдоль цепочки и двумя другими — между ближайшими цепочками. Также в модель была включена одноосная одноионная анизотропия. В результате было показано, что существует набор параметров, которые соответствуют значению $\Delta = 1,01$, наблюдаемому в эксперименте.

Следует отметить, что в рассмотренной модели изначально заложен только очень узкий класс решений (13), что не даёт ответа, например, на вопрос об устойчивости полученной ВСП. В работе [90] методом ренормгруппы для матрицы плотности исследована модель Гейзенберга на той же решётке, что и в [88]. Там также были получены решения, соответствующие структуре iPDA. Однако усиление одноосной анизотропии полностью подавляло ВСП и приводило к соизмеримой магнитной структуре. Таким образом, вопрос о природе iPDA-состояния остаётся открытым.

4. Глауберова динамика в изинговских системах

4.1. Динамика изолированной цепочки

Как уже отмечалось, модель Изинга является статической моделью, т.е. в ней отсутствует какая-либо динамика рассматриваемой системы. Для одномерной изинговской цепочки спинов Глаубером была предложена стохастическая модель, в которой предполагается взаимодействие цепочки с тепловым резервуаром [6]. В настоящем разделе мы обсудим основополагающие идеи глауберовой динамики.

Будем рассматривать спины N фиксированных частиц в цепочке как стохастические функции времени $\sigma_i(t)$, принимающие два значения: ± 1 . Переворот спина осуществляется посредством взаимодействия с внешним агентом — тепловым резервуаром. Однако очевидно, что вероятность переворота спина должна зависеть от мгновенных значений соседних спинов.

Количество состояний системы N спинов равно 2^N . Каждая конфигурация спинов имеет вероятность $p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)$, которая подчиняется основному кинетическому уравнению (master equation):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t) = & - \left[\sum_i w_i(\sigma_i) \right] p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t) + \\ & + \sum_i w_i(-\sigma_i) p(\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N, t), \end{aligned} \quad (14)$$

где $w_i(\sigma_i)$ — вероятность переворота i -го спина в единицу времени при условии, что все остальные спины остаются фиксированными. Как видно из правой части формулы (14), вероятность состояния $\{\sigma_1, \dots, \sigma_N\}$ убывает благодаря перевороту любого из спинов, составляющих данную конфигурацию, и возрастает благодаря перевороту спина в конфигурации, отличающейся от заданной только значением этого спина. В случае контакта с термостатом основное кинетическое уравнение должно приводить систему к распределению Гиббса [119].

Наиболее интересными величинами, которые можно извлечь из системы уравнений (14), являются локальные средние магнитные моменты

$$q_i(t) = \langle \sigma_i(t) \rangle = \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)$$

и корреляционные функции

$$r_{ik}(t) = \langle \sigma_i(t) \sigma_k(t) \rangle = \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i \sigma_k p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t).$$

В приведённых обозначениях сумма по $\{\sigma\}$ означает суммирование по 2^N спиновым конфигурациям. Из (14) можно получить следующие уравнения для локальных средних магнитных моментов и корреляционных функций [6]:

$$\frac{d}{dt} q_k(t) = -2 \langle \sigma_k(t) w_k[\sigma_k(t)] \rangle, \quad (15)$$

$$\frac{d}{dt} r_{ik}(t) = -2 \langle \sigma_i(t) \sigma_k(t) \{ w_i[\sigma_i(t)] + w_k[\sigma_k(t)] \} \rangle. \quad (16)$$

Таким образом, эволюция во времени интересующих нас величин полностью определяется выбором вероятности переворота спина $w_i(\sigma_i)$, которая, в свою очередь, зависит от характера взаимодействия с тепловым резервуаром и взаимной ориентации соседних спинов. Здесь возникают следующие ограничения на вид $w_i(\sigma_i)$. Во-первых, вероятность переворота спина должна отражать реальные тенденции, имеющие место в системе, например, к ФМ- или АФМ-упорядочению. Во-вторых, для произвольной системы спинов, сообщаемой с тепловым резервуаром и находящейся в термодинамическом равновесии, должен выполняться принцип детального равновесия

$$w_i(\sigma_i) p_i(\sigma_i) = w_i(-\sigma_i) p_i(-\sigma_i), \quad (17)$$

где $p_i(\sigma_i)$ — вероятность для i -й частицы иметь спин σ_i при фиксированных значениях спинов остальных частиц.

Для ФМ изинговской цепочки спинов с гамильтонианом $H = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j$ ($J < 0$) Глаубером была предложена вероятность переворота спина в форме [6]

$$w_i(\sigma_i) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \gamma \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \right\}. \quad (18)$$

В формулу (18) входят два параметра. α задаёт временной масштаб, на котором происходит переворот спина, и является свободным в данной теории, поскольку механизм взаимодействия изинговской системы с тепловым резервуаром остаётся неопределённым. Пара-

метр γ определяется принципом детального равновесия [6]: $\gamma = \tanh(-2J/k_B T)$.

Пока мы ничего не говорили о граничных условиях — выражение (18) имеет смысл только для внутренних спинов цепочки с разомкнутыми концами или для кольца (периодические граничные условия). Для спинов на краях конечной цепочки длиной N следует учесть отсутствие одного из соседей [120]:

$$w_i(\sigma_i) = \frac{\alpha}{2} [1 - \beta \sigma_i \sigma_{i\pm 1}], \quad (19)$$

где величина $\beta = \tanh(-J/k_B T)$ определяется также из принципа детального равновесия. В этом выражении знак "+" в индексе используется при $i = 1$, знак "-" — при $i = N$.

Математические подходы к решению системы уравнений для средних локальных моментов (а также корреляционных функций) для открытой и замкнутой цепочки спинов отличаются. Так, для кольца получается система рекуррентных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d}{d(\alpha t)} q_k(t) &= -q_k(t) + \frac{1}{2} \gamma [q_{k-1}(t) + q_{k+1}(t)], \quad (20) \\ \frac{d}{d(\alpha t)} r_{ik}(t) &= \\ &= -2r_{ik}(t) + \frac{1}{2} \gamma [r_{ik-1}(t) + r_{ik+1}(t) + r_{i-1k}(t) + r_{i+1k}(t)]. \end{aligned} \quad (21)$$

Из выражений (20) и (21) видно, что константу α удобно объединить с переменной времени и считать равной единице. Следует также отметить, что в работе Глаубера [6] был предложен изящный метод изображений, позволяющий вычислять корреляционные функции как для кольца [6], так и для конечной цепочки [121].

Эволюцию средних моментов конечной цепочки с разомкнутыми концами можно описывать в матричной форме. Для вектора-столбца $\mathbf{q} = \{q_1, \dots, q_N\}$ уравнения, аналогичные (20), могут быть представлены как [120]

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{M}\mathbf{q}, \quad (22)$$

где

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -1 & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \gamma/2 & -1 & \gamma/2 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \gamma/2 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & \gamma/2 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & -1 \end{pmatrix}.$$

Пространственные корреляционные функции цепочки r_{ik} образуют симметричную матрицу $\mathbf{r}$. Уравнение временной эволюции этой матрицы имеет вид [121]

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{M}\mathbf{r} + \mathbf{r}\mathbf{M}^T. \quad (23)$$

В глауберовой динамике изинговской цепочки можно выделить два характерных времени [121]. Первое из них, τ_1 , представляет собой время релаксации среднего магнитного момента $q = 1/N \sum_i q_i$. Для изинговского кольца или бесконечной цепочки Глаубером было найдено

выражение [6]

$$\tau_1 = \frac{1}{\alpha(1-\gamma)}. \quad (24)$$

Для открытой цепочки выражение для времени релаксации среднего магнитного момента является более сложным [120, 121] и определяется размером системы. Интересно также отметить, что критическая динамика цепочки ($T \rightarrow 0$) произвольной длины отличается от динамики кольца и является аномальной [120].

При низких температурах функция распределения вероятности состояний цепочки в зависимости от величины её магнитного момента имеет два ярко выраженных пика, соответствующих двум состояниям намагниченности цепочки как целого. Таким образом, изинговская цепочка является примером бистабильной стохастической системы [122]. В частности, можно говорить о стохастическом резонансе в цепочке [123].

Описание динамики намагниченности в системе с двумя почти устойчивыми состояниями в терминах среднего момента является неполным. Строго говоря, оно справедливо для ансамбля невзаимодействующих цепочек. Тогда полезно ввести второе время релаксации, τ_2 , которое описывает переход из полностью разупорядоченного состояния цепочки в одно из почти упорядоченных состояний, т.е. динамическое спонтанное нарушение симметрии [121]. Очевидно, что этот процесс никак не отражается на среднем моменте атома. При низких температурах $\tau_1 \gg \tau_2$. В диапазоне времён $\tau_2 \ll t \ll \tau_1$ цепочка полностью упорядочена и может служить элементом памяти. Заметим также, что температурная зависимость τ_1 , полученная в теории Глаубера, хорошо описывает экспериментальные результаты в уже упоминавшемся SCM-соединении CoPhOMe [124].

Мы уже говорили о том, что α является свободным параметром (константой). Однако более детальное исследование показывает, что коэффициент α должен быть функцией температуры [21]. Данный факт описывается в рамках модели Гейзенберга с сильной одноосной анизотропией. Температурная зависимость характерного времени переворота спина в отсутствие локального поля соседей определяется параметром анизотропии и имеет активационный характер [21]:

$$\tau_0 = \alpha^{-1} = \tau_i \exp\left(\frac{A_a}{k_B T}\right), \quad (25)$$

где τ_i описывает внутреннюю динамику спина в контакте с тепловым резервуаром в отсутствие энергетического барьера. Напомним, что A_a — параметр анизотропии (см. раздел 2.1).

Процесс одновременного переворота нескольких спинов также может быть включён в рассмотрение [125]. Существуют и другие альтернативные модели для описания стохастической динамики изинговской цепочки [126, 127]. Например, в модели Кавасаки [126] происходит стохастический одновременный переворот пары противоположных соседних спинов. При этом намагниченность остаётся постоянной. Следует также отметить, что поскольку модель Глаубера является одной из немногих точно решаемых моделей неравновесной динамики, большое количество теоретических работ было посвящено исследованию различных её аспектов (см., например, [128–130]).

Введение магнитного поля в систему сказывается на изменении вероятности переворота спина. Так, например, для замкнутой изинговской цепочки, находящейся во внешнем магнитном поле, с гамильтонианом

$$\hat{H} = J_0 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i, \quad (26)$$

Глаубером была предложена следующая формула для вероятности переворота в магнитном поле:

$$w'_i(\sigma_i) = w_i(\sigma_i) \left[1 - \sigma_i \tanh \left(\frac{B}{k_B T} \right) \right], \quad (27)$$

также удовлетворяющая принципу детального равновесия. Здесь $w_i(\sigma_i)$ — вероятность переворота в отсутствие магнитного поля, $\gamma = \tanh(-2J_0/k_B T)$. Формула (27) — не единственно возможная, как это показано в следующем разделе.

4.2. Вероятность переворота спина в глауберовой динамике

Вопрос о форме выражения для вероятности переворота спина в глауберовой динамике встанет наиболее остро при её обобщении на решётки различных размерностей. Так, в работе [131] рассматривалась линеаризованная вероятность переворота спина, обобщённая на случай системы произвольной размерности:

$$w_i(\sigma) = 1 - \frac{\lambda}{2d} \sigma_i \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j, \quad (28)$$

где λ — произвольный параметр от 0 до 1, d — размерность системы, суммирование происходит по $2d$ ближайшим соседям в гиперкубической решётке. Оказалось, что данная формула для вероятности перехода удовлетворяет принципу детального равновесия только в случае одномерной модели. Если $d \geq 2$, то данный вид вероятности перехода не удовлетворяет принципу детального равновесия и не может привести систему к распределению Гиббса.

С точки зрения подхода Глаубера выбор вероятности переворота спина является неоднозначным. В самом деле, рассмотрим подробнее требование детального равновесия (17). В случае статистического равновесия вероятность того, что i -й спин примет значение σ_i , пропорциональна бoльцмановскому множителю $\exp(-E_i/k_B T)$. Для гамильтониана вида (1) любой размерности с произвольным количеством ближайших соседей получаем для i -го спина

$$\frac{w_i(\sigma_i)}{w_i(-\sigma_i)} = \frac{\exp[-\sigma_i/(k_B T)(J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j - B)]}{\exp[\sigma_i/(k_B T)(J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j - B)]}. \quad (29)$$

Поскольку индекс i фиксирован, суммирование в формуле (29) производится по его ближайшим соседям.

Отсюда видно, что функции $w_i(\sigma_i)$ определены с точностью до отношения $w_i(\sigma_i)/w_i(-\sigma_i)$, что как раз и является источником их неоднозначности. Путём алгебраических преобразований можно получить выражение для вероятности переворота спина:

$$w_i(\sigma_i) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left[\frac{1}{k_B T} \left(-J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j + B \right) \right] \right\}. \quad (30)$$

Заметим, что числитель и знаменатель в выражении (29) можно факторизовать и выполнить аналогичные преобразования над отдельными множителями. При этом будет получена новая формула, удовлетворяющая (29):

$$w_i(\sigma_i) = \frac{\alpha}{2} \left(1 - \sigma_i \tanh \frac{B}{k_B T} \right) \prod_{\langle ij \rangle} \left[1 - \sigma_i \sigma_j \tanh \left(-\frac{J}{k_B T} \right) \right]. \quad (31)$$

При моделировании стохастической динамики изинговских систем используются оба вида функций $w_i(\sigma_i)$. Для них сложились термины "жёсткая" (hard) (30) и "мягкая" (soft) (31) динамика [132, 133]. Оригинальное выражение Глаубера (27) описывает мягкую динамику цепочки. Формулами (30) и (31) возможные варианты не исчерпываются. Если в системе существуют сильные взаимодействия J_0 , как, например, вдоль цепочек Co_2O_6 в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, и слабые, например, межцепочечные J_1 , то их также можно факторизовать в экспонентах выражения (29) и получить

$$w_i(\sigma_i) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left[\frac{1}{k_B T} \left(-J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j + B \right) \right] \right\} \times \prod_{\langle ij \rangle} \left[1 - \sigma_i \sigma_j \tanh \left(-\frac{J_0}{k_B T} \right) \right]. \quad (32)$$

Здесь $\langle \rangle$ и $\langle\langle \rangle\rangle$ обозначают суммирование по парам ближайших соседей со слабыми и сильными взаимодействиями соответственно.

Все полученные выше формулы для вероятности переворота спина приводят в результате эволюции неравновесную изинговскую систему к распределению Гиббса, но только формула (30) имеет ясный физический смысл. Она описывает стохастическую динамику изолированного спина в эффективном поле $-J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j + B$. По этой причине всюду далее в численных расчётах мы использовали жёсткую стохастическую динамику, описываемую выражением (30). Обсуждение влияния формы функции $w_i(\sigma_i)$ на результаты моделирования динамики можно найти в работах [132, 133].

4.3. Двумерное моделирование в модели жёстких цепочек

В аналитической модели жёстких цепочек, представленной в разделе 3.1, спиновая динамика в явном виде отсутствует: согласно условию (5), при изменении знака эффективного поля происходит мгновенный переворот спина. В то же время, как обсуждалось выше, кривые намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ демонстрируют сильную зависимость от скорости изменения магнитного поля. Глауберова теория открывает возможность исследования стохастической динамики изинговской системы.

2D-расчёты глауберовой динамики выполнялись численно на ромбических суперъячейках (рис. 15) размером $n \times n$ с периодическими граничными условиями [134, 135]. Цепочки считались жёсткими, т.е. они имели два возможных состояния намагниченности (гамильтониан (1) на треугольной решётке). Вероятность переворота спина цепочки вычислялась по формуле жёсткой динамики (30). Пробные расчёты на ячейках 18×18 , 36×36 , 48×48 , 96×96 , 192×192 показали, что $n = 96$ обеспечивает хорошую сходимость и повторяемость вычи-

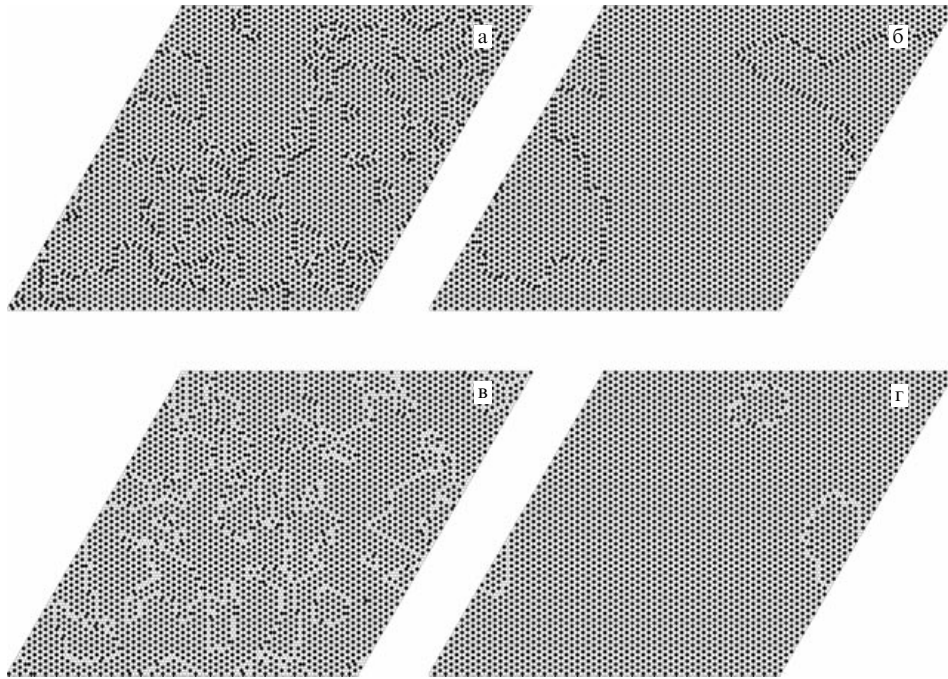


Рис. 15. Магнитная структура на ромбической суперячейке 96×96 при релаксации при температуре 5 К в магнитном поле 1,2 Тл (а, б) и 2,4 Тл (в, г) для времён 125 с (а, в) и 1250 с (б, г) соответственно [134].

слений, а также низкий шум полной намагниченности, поэтому ячейка 96×96 использовалась во всех приведённых далее 2D-расчётах. Следует обратить внимание на то, что желательно выбирать размер суперячейки кратным как минимум шести, чтобы устранить влияние граничных условий на упорядоченные структуры с периодом, равным двум (страйп-фаза) или трём (PDA-фаза) межузловым расстояниям.

Ромбическая суперячейка (см. рис. 15) отображается на квадратную матрицу C'_{ij} с элементами, равными ± 1 . Таким образом, эта матрица определяет состояние суперячейки в каждый момент времени. Операция суммирования по взаимодействующим ближайшим соседям элемента в формуле (30) может быть выполнена либо непосредственно, либо с помощью известной стандартной операции свёртки матрицы C с матрицей взаимодействия с ближайшими соседями N :

$$A_{i,j} = \sum_{k,l=1}^3 C_{i+k-2, j+l-2} N_{k,l}, \quad (33)$$

где значения $i, j = 2 \dots (n+1)$, n — линейный размер суперячейки. Для выполнения операции свёртки матрицу C' необходимо расширить до матрицы C размера $(n+2) \times (n+2)$ исходя из периодических граничных условий⁵. Матрица взаимодействия для треугольной решётки имеет вид

$$N = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (34)$$

где единице соответствуют элементы, с которыми происходит взаимодействие.

⁵ Копии первого и последнего столбцов матрицы C' становятся соответственно последним и первым столбцом матрицы C . Аналогично копируются первые и последние строки C' .

Тестовые расчёты показали, что большую часть времени расчёта динамики занимает вычисление гиперболического тангенса (из формулы (30)). Имеется возможность сократить количество таких операций. Всего существует 26 вариантов конфигураций заданного спина и ближайших соседей. Поэтому можно заранее вычислить 26 возможных значений гиперболического тангенса и затем выбирать их из таблицы в зависимости от конфигурации для заданного узла. На ячейке 96×96 такая методика даёт ускорение расчёта не менее чем в три раза.

В качестве начальной структуры для моделирования бралась либо PDA-структура, либо случайное распределение спинов. Затем проводилась её релаксация при заданной температуре без магнитного поля. Типичное количество расчётных шагов по времени составляло около 2×10^6 .

На рисунке 16 показаны кривые $M(\mu_0 H)$, полученные для различных температур и скоростей нарастания магнитного поля [134]. Очень хорошее согласие расчётных кривых с экспериментальными данными [38] достигается при $\alpha = 0,21 \text{ с}^{-1}$. Нетрудно заметить, что эквидистантные ступени на кривой намагничивания исчезают как при уменьшении скорости нарастания магнитного поля (рис. 16а), так и при увеличении температуры (рис. 16б). Расчётные кривые намагничивания воспроизводят даже довольно тонкие детали экспериментальных кривых намагничивания, такие как перехлест восходящей и нисходящей ветвей [38, 134]. Интересно, что 2D-моделирование описывает даже переход из низкотемпературной в высокотемпературную (PDA) фазу, несмотря на то что, как показано в разделе 3.2, этот переход связан с разупорядочением цепочек. Интерпретация перехода в терминах 2D-модели аналогична теории Мекаты [57] — повышение энтропии при разупорядочении одной из 2D-подрешёток в PDA-фазе.

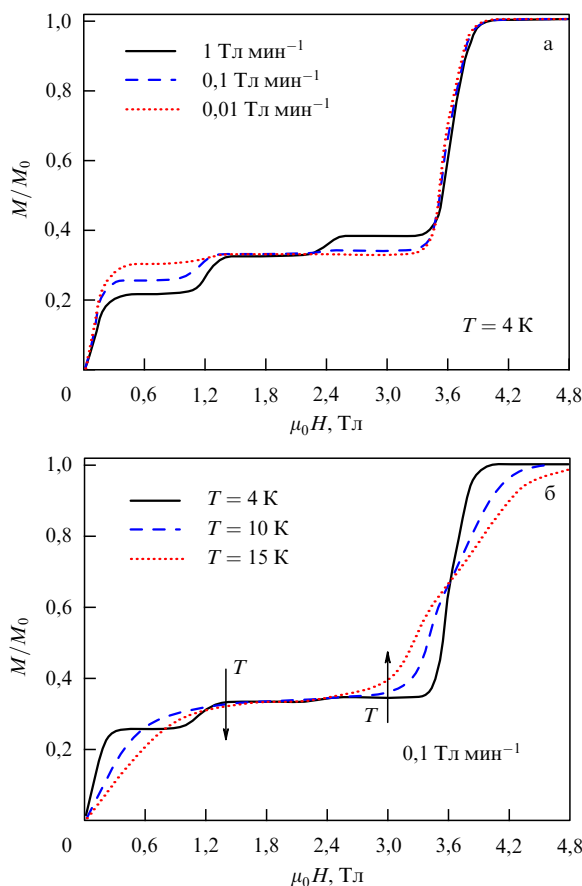


Рис. 16. Кривые намагничивания в нарастающем магнитном поле (а) при $T = 4$ К и различных скоростях нарастания магнитного поля и (б) при различных температурах со скоростью нарастания магнитного поля $0,1$ Тл мин $^{-1}$ [134].

Полученные результаты указывают на существование двух характерных времён. Первое, порядка 1 с (α^{-1}), относится к процессу переворота цепочки (единичного спина в 2D-модели). Другое время довольно велико — порядка нескольких часов.

Ещё один экспериментальный результат, потребовавший теоретического обоснования, — релаксация намагниченности в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в постоянном магнитном поле [38]. Результаты 2D-моделирования процесса релаксации с теми же параметрами, что и для кривых намагничивания, приведены на рис. 17. Видно, что расчётные кривые воспроизводят неэкспоненциальную релаксацию магнитного момента и смену знака релаксации в магнитном поле свыше $2,4$ Тл. Кроме того, опять проявляется характерный масштаб времён порядка 10^3 с (при $T = 5$ К), значительно больший, чем α^{-1} .

Природу двух дополнительных ступеней на плато $1/3$ на кривых намагничивания и медленной динамики магнитного момента иллюстрирует картина эволюции магнитной структуры суперъчейки в изменяющемся магнитном поле [135], представленная на рис. 15. При включении магнитного поля начальное состояние переходит в ферримагнитное состояние. Здесь существенным является тот факт, что ферримагнитное состояние на треугольной решётке трёхкратно вырождено (на рис. 3а белые кружки могут принадлежать одной из трёх подрешёток). Поскольку новая фаза возникает из нескольких центров зародышеобразования, то возник-

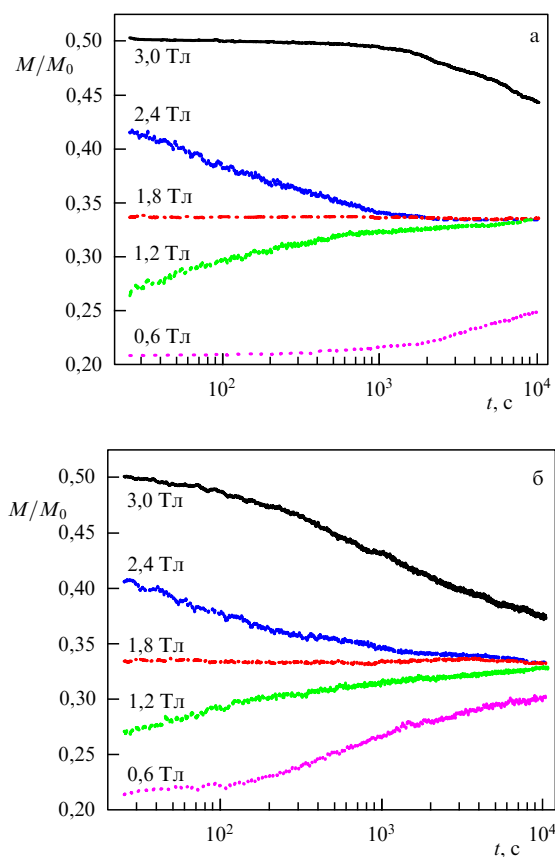


Рис. 17. Релаксация намагниченности для 2D-моделирования в различных магнитных полях при $T = 5$ К (а) и 8 К (б) [135].

кают крупномасштабные образования — домены ферримагнитной фазы, которые хорошо видны на рис. 15. Ступеньки на кривых намагничивания связаны как раз с доменной структурой — бездоменное ферримагнитное состояние приводит к плато $1/3$ без дополнительных ступенек.

Доменная структура в ферримагнитной фазе объясняет многие явления, наблюдающиеся в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [134–137]. Медленной релаксации с большими характерными временами, много большими α^{-1} , соответствует медленное движение (крип) доменных стенок [134, 135]. Со временем происходит рост доменов, как видно на рис. 15, что ведёт к уменьшению общей длины границ и снижению высоты ступенек. Также следует обратить внимание на то, что имеются два вида доменных стенок, соответствующих двум дополнительным ступеням на кривых намагничивания, причём первая дополнительная ступенька ведёт к уменьшению намагниченности относительно плато $1/3$, а вторая — к увеличению. Тогда релаксация двух типов доменных границ имеет различный знак. В пределе очень больших времён или очень медленного изменения магнитного поля система переходит в монодоменное состояние. Таким образом, статическая кривая намагничивания должна иметь лишь плато $1/3$ без дополнительных ступенек.

Отсюда же следует, что кривые намагничивания наноструктурированных образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ должны иметь тенденцию к кривой с плато $1/3$ без дополнительных ступеней, потому что на малом кластере должен быстро устанавливаться монодоменный режим. Этот

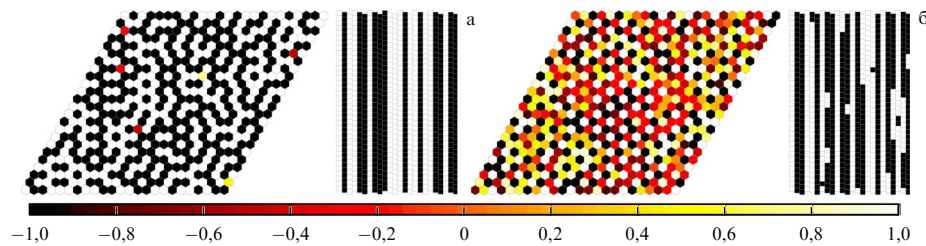


Рис. 18. (См. в цвете онлайн.) Магнитная структура 3D суперъчейки $24 \times 24 \times 36$: усреднённые значения намагниченностей по цепочкам при 5 К (а) и при 15 К (б) и вертикальные сечения кластера вдоль оси c в отсутствие магнитного поля [138].

вывод, однако, требует дополнительного исследования, поскольку границы кластера могут оказать сильное влияние на магнитную структуру.

Было проведено 2D-моделирование отклика на переменное магнитное поле [136]. Здесь выяснился существенный недостаток стандартной модели Глаубера — отсутствие температурной зависимости α . Хорошее соответствие экспериментальных и теоретических зависимостей комплексной восприимчивости достигается при введении экспоненциальной температурной зависимости α вида (25) [136]. Здесь следует напомнить, что перевороту спина в 2D-модели на самом деле соответствует перемагничивание цепочки.

Предположим, что эффективное поле цепочки

$$-J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j + B < 0,$$

тогда вероятность переворота спина цепочки $w_i(\sigma_i) > \alpha/2$. Пусть переворот начинается с крайнего элемента цепочки. Эффективное поле для этого элемента содержит слагаемое, связанное с ближайшим соседом вдоль цепочки, который создаёт потенциальный барьер для переворота спина крайнего элемента и, следовательно, всей цепочки в целом. Из этих рассуждений следует, что при введении температурной зависимости α в 2D-модель следует положить в формуле (25) $\Delta_a \approx |J_0|$, где J_0 — взаимодействие с ближайшим соседом в цепочке. Таким образом, появление зависимости $\alpha(T)$ выводит 2D-модель за рамки чисто двумерной.

4.4. Трёхмерное моделирование

2D-модель имеет два существенных недостатка. Во-первых, даже несмотря на тот факт, что она даёт правильную оценку температуры перехода в высокотемпературную фазу, её нельзя использовать в области высоких температур, где разупорядочение цепочек существенно. Во-вторых, переворот намагниченности цепочки рассматривается как мгновенный процесс, происходящий с некоторой вероятностью.

Обобщение глауберовой решётки цепочек на реальную трёхмерную структуру ионов Co^{II} в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ было выполнено в работах [135, 138]. Следуя концепции жёсткой глауберовой динамики, вероятность переворота i -го спина в цепочке в единицу времени можно записать как [138]

$$W(\sigma_i) = \frac{\alpha}{2} \left[1 - \sigma_i \tanh \left\{ -\frac{J_0}{k_B T} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j - \frac{J_1}{k_B T} \sum_{\langle\langle ik \rangle\rangle} \sigma_k + \frac{B}{k_B T} \right\} \right], \quad (35)$$

где $J_0 = -20$ К и $J_1 = 1,6$ К — параметры внутри- и междоцепочечного взаимодействия соответственно, $\langle \rangle$ и $\langle\langle \rangle\rangle$ обозначают суммирование по узлам решётки, ближайшим к узлу i , соответственно вдоль цепочки и в соседних цепочках (вдоль сплошных линий, рис. 16), $\alpha \approx 20$ с $^{-1}$. Параметр внутрицепочечного ФМ-взаимодействия J_0 был получен из теоретических и экспериментальных оценок (см. раздел 2.2), а J_1 определяется шириной ступеньки на кривой намагничивания ($\Delta B = 1,2$ Тл для $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$).

Здесь следует обратить внимание на ряд трудностей, возникающих при проведении 3D-моделирования. Во-первых, необходимо охватить, как минимум, два временных масштаба. С одной стороны, временной шаг должен быть много меньше времени переворота цепочки. С другой стороны, полное время расчёта должно быть больше характерных времён медленной релаксации. Это ведёт к увеличению числа шагов по времени. Во-вторых, как указывалось выше, топология магнитной подрешётки в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ крайне сложна. При 3D-моделировании методом Монте-Карло в работе [138] она была упрощена путём приведения к стопке плоских треугольных слоёв. В приложении представлено математическое описание взаимодействий между узлами реальной магнитной подрешётки $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, использованное в работах [135, 138].

Для 3D-моделирования использовалась ромбическая суперъчейка размером $24 \times 24 \times 36$. Граничные условия в плоскости ab были периодическими, а вдоль оси c цепочки имели конечную длину. Отметим, что конечная длина цепочек создавалась с помощью слоя, заполненного нулевыми элементами. Далее, как и в 2D-случае, выполнялось предварительное вычисление всех возможных значений вероятности переворота, которые заносились в таблицу. Количество этих значений, вычисляемых по формуле (35), в 3D-модели с учётом конечной длины цепочек равно 195. В дальнейшем, в зависимости от конфигурации центрального спина и его ближайших соседей, значение вероятности переворота выбиралось из составленной таблицы.

Стартовым состоянием для трёхмерного расчёта служила произвольно заданная (random) спиновая структура. Затем проводилась её релаксация при заданной температуре без магнитного поля аналогично 2D-модели. Примеры начальных структур (показаны усреднённые значения намагниченностей по цепочкам) при 5 К и при 15 К и вертикальные сечения кластера вдоль оси c по средней линии ромба представлены на рис. 18. Заметим, что при низкой температуре (рис. 18а) магнитная структура практически воспроизводит результаты 2D-модели.

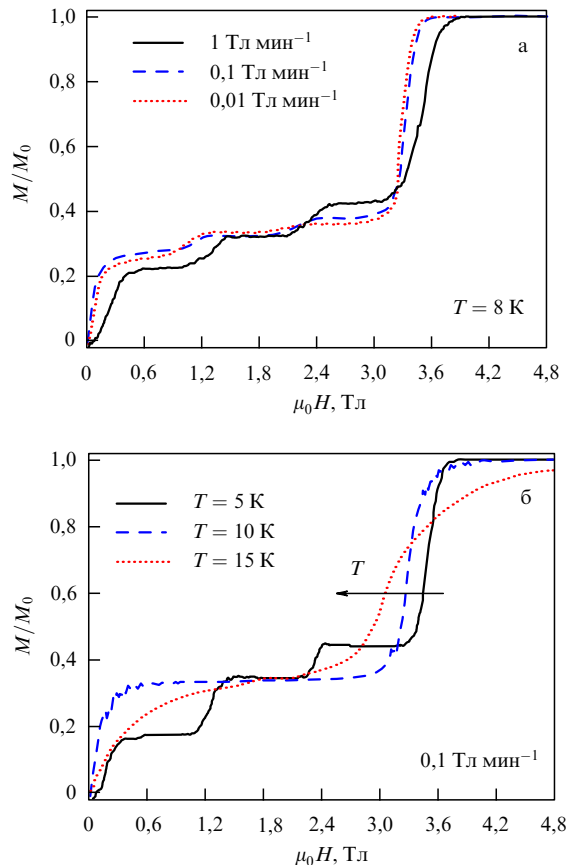


Рис. 19. Кривые намагничивания в 3D-модели в нарастающем магнитном поле (а) при $T = 8$ К и различных скоростях нарастания магнитного поля и (б) при различных температурах и скорости нарастания магнитного поля $0,1$ Тл мин^{-1} [138].

лирования [134, 135]. На вертикальном разрезе кластера видно, что почти все цепочки полностью упорядочены. При высокой температуре (рис. 18б) появляется структура, близкая к PDA, и возникает существенное разупорядочение цепочек.

На рисунке 19 представлены графики зависимости среднего значения намагниченности от величины магнитного поля $M(B)$, рассчитанные для различных температур при скорости нарастания магнитного поля порядка $0,1$ Тл мин^{-1} (рис. 19б) и для различных скоростей при температуре 8 К (рис. 19а). Заметим, что вторая и третья ступени на кривой намагничивания пропадают при увеличении температуры или при уменьшении скорости нарастания магнитного поля. Вид кривой намагничивания в целом хорошо согласуется с результатами 2D-моделирования и экспериментальными данными. Наблюдаемый переход из низкотемпературной в высокотемпературную фазу в 3D-моделировании связан с разупорядочением цепочек.

Релаксация намагниченности в рамках 3D-модели демонстрирует не только смену знака, но и немонотонную релаксацию при $B = 2,4$ Тл (рис. 20). Она связана с тем, что время релаксации двух типов доменных границ оказывается разным. Этот эффект наблюдается в эксперименте [38] и не воспроизводится в 2D-модели.

Дополнительные материалы по численному 2D- и 3D-моделированию глауберовой динамики намагничивания можно найти на сайте <http://sarfti.ru/HMFLab/ssph.html>.

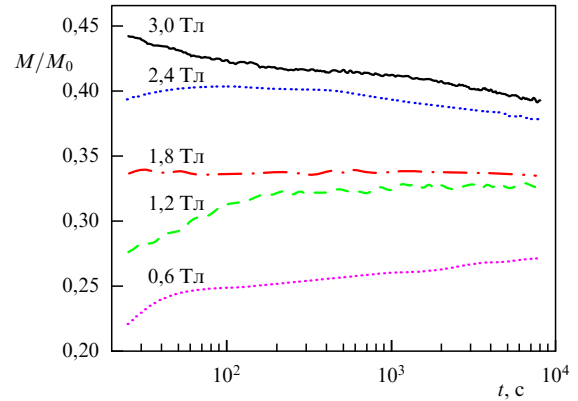


Рис. 20. Релаксация намагниченности в 3D-модели в суперъячейке $96 \times 96 \times 36$ в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в различных магнитных полях на восходящей кривой намагниченности при $T = 8$ К [135].

5. Моделирование методом Монте-Карло

5.1. Алгоритмы Метрополиса и Ванга – Ландау

Обсуждение результатов моделирования статической (термодинамической) кривой намагничивания полезно начать с краткого сравнения двух алгоритмов метода Монте-Карло. При интегрировании по фазовому пространству в классическом методе Монте-Карло приходится учитывать большое количество расчётных точек с малыми весовыми коэффициентами, что сильно увеличивает время расчёта. Для сокращения времени расчёта был разработан алгоритм Метрополиса [139].

Последовательность вычисления средних значений в алгоритме Метрополиса следующая: случайным образом изменяется состояние системы и сравниваются значения энергий системы до и после изменения. Если данное изменение приводит к понижению энергии системы, то новое состояние принимается. В противном случае новое состояние принимается с вероятностью, равной $\exp(-\Delta E/k_B T)$, т.е.

$$p(\text{old} \rightarrow \text{new}) = \min \left\{ \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right), 1 \right\}. \quad (36)$$

Если новое состояние не принимается, то возвращаемся к предыдущему. Среднее значение интересующей характеристики по данному алгоритму находится как среднее арифметическое из полученных значений данной характеристики по всей последовательности состояний:

$$F = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N F_j, \quad (37)$$

где F_j — интересующая нас величина на j -й итерации. Определённое таким образом среднее значение является также средним по равновесному распределению [139].

Как оказалось, описанный выше алгоритм может приводить к "застреванию" системы в локальном минимуме энергии. Поэтому для систем с большим количеством локальных минимумов (например, фрустрированные магнитные системы) был предложен метод Ванга – Ландау [140]. Алгоритм основан на следующем наблюдении: если при случайных блужданиях в пространстве энергии вероятность посещения энергетического уровня обратно пропорциональна плотности состояний при

этой энергии, то гистограмма посещений будет плоской. Например, вырожденное основное состояние гамильтониана (1) на треугольной решётке даёт огромную плотность состояний при энергии основного состояния. Тогда вероятность посещения таких состояний необходимо уменьшить пропорционально плотности состояний, которая заранее неизвестна. Это достигается посредством модифицирования начальной плотности состояний систематически так, чтобы получить плоскую гистограмму на данном энергетическом интервале. Плотность состояний изменяется на каждом шаге случайного блуждания.

Для магнитной системы плотность состояний является функцией энергии и намагниченности $g(E, M)$. Перед расчётом энергетическая область разбивается на отдельные интервалы [140]. В самом начале случайных блужданий плотность состояний *a priori* неизвестна, поэтому все плотности состояний задаются равными $g(E, M) = 1$. Далее начинаем случайные блуждания (random walk) в энергетической области, переворачивая спины произвольным образом, и изменяем состояние системы. В целом, если E_1 и E_2 — энергии до и после изменения состояния системы соответственно, то вероятность принятия нового состояния задаётся следующим образом:

$$p(E_1, M_1 \rightarrow E_2, M_2) = \min \left\{ \frac{g(E_1, M_1)}{g(E_2, M_2)}, 1 \right\}. \quad (38)$$

Каждый раз при посещении определённого состояния соответствующая ему плотность состояний домножается на фактор $f > 1$, т.е. $g(E, M) \rightarrow g(E, M)f$. Если новое состояние отвергается, то предшествующая плотность состояний умножается на тот же множитель f . В статье [140] использовался начальный фактор $f = f_0 = e$, что позволяет быстро достичь всех энергетических уровней даже для больших систем. Далее, продолжаем свободные блуждания в энергетической области и изменяем плотности состояний до тех пор, пока гистограмма посещений $F(E, M)$ не становится "плоской". На данном этапе можно сказать, что плотность состояний сошлась к своему истинному значению с точностью, пропорциональной $\ln f$. Поэтому уменьшаем фактор $f_1 = \sqrt{f_0}$ в соответствии с некоторым правилом (подойдёт любая функция, монотонно уменьшающаяся к 1) и обнуляем значения гистограммы, $F(E, M) = 0$. Далее начинаем следующий цикл свободных блужданий с новым фактором $f = f_1$ до тех пор, пока гистограмма снова не станет плоской, после чего опять изменяем фактор: $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$. Расчёт считается сошедшимся, если модифицирующий фактор становится меньше некоторого заранее заданного значения (например, $f_{\text{fin}} = \exp(10^{-8}) \approx 1,00000001$). Заметим, что невозможно получить абсолютно плоскую гистограмму, и слова "плоская гистограмма" означают, что значения $F(E, M)$ для всех возможных E и M составляют не менее 80 % от среднего значения гистограммы.

После расчёта истинного значения плотности состояний можно получить термодинамические и магнитные величины системы при любых температурах и магнитных полях. В случае магнитной системы плотность состояний является функцией энергии и намагниченности $g(E, M)$. Тогда, например, внутренняя энергия имеет вид [140, 143]

$$U(T, H) = \frac{\sum_{E, M} \hat{H} g(E, M) \exp(-\hat{H}/k_B T)}{\sum_{E, M} g(E, M) \exp(-\hat{H}/k_B T)}, \quad (39)$$

а намагниченность как функция температуры и магнитного поля

$$M(T, H) = \frac{\sum_{E, M} M g(E, M) \exp(-\hat{H}/k_B T)}{\sum_{E, M} g(E, M) \exp(-\hat{H}/k_B T)}. \quad (40)$$

5.2. Статические кривые намагничивания

Первые 2D- и 3D-расчёты статических кривых намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ методом Монте-Карло выполнялись с использованием алгоритма Метрополиса [141, 142]. На кривых намагничивания наблюдалось образование доменов, аналогичных обсуждавшимся выше, плато 1/3 и две небольшие дополнительные ступени. При повышении температуры две дополнительные ступени исчезали и на кривых наблюдалось плато 1/3, характерное для PDA-фазы, т.е. происходил переход из низко- в высокотемпературную фазу.

Введение в гамильтониан (1) случайного разброса по взаимодействию ближайших соседей, например, вида $J \rightarrow J(1 + \Delta_r)$, где Δ_r — небольшое случайное число, увеличивало высоту ступеней. Случайный разброс взаимодействий с соседями имитировал дефекты и нарушение порядка. 2D-моделирование проводилось в модели жёстких цепочек на ромбической ячейке, аналогичной рассмотренной в разделе 4.3. 3D-модель содержала упрощённое описание магнитной подрешётки $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: плоские двумерные треугольные слои без геликоидальных путей.

В 3D-расчёте методом Монте-Карло, так же как и в глауберовой динамике, переход к высокотемпературной фазе сопровождался разупорядочением части цепочек. Однако эти результаты не могли полностью объяснить наблюдаемые экспериментальные кривые намагничивания, поскольку, как отмечалось выше, величина ступеней изменяется в эксперименте в зависимости от скорости изменения намагничивания на одном и том же образце [38].

В работе [143] был выполнен тщательный сравнительный анализ алгоритмов Метрополиса и Ванга–Ландау применительно к статической кривой намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Расчёт выполнялся на 2D-кластере размером 12×12 с периодическими граничными условиями. Результаты моделирования приведены на рис. 21. При высокой температуре ($T = 10$ К) кривые намагничивания и зависимости внутренней энергии совпадали, а при низкой ($T = 2$ К) видно качественное различие. Алгоритм Ванга–Ландау даёт ровное плато 1/3, соответствующее моноклоновому режиму, в отличие от четырёх ступеней, полученных при помощи алгоритма Метрополиса. Сравнение внутренних энергий при низкой температуре показывает, что алгоритм Ванга–Ландау приводит к состоянию с более низкой энергией.

Таким образом, из работы [143] следуют два важных вывода: 1) для моделирования статического состояния сильно фрустрированной магнитной системы методом Монте-Карло следует использовать алгоритм Ванга–Ландау, 2) статические кривые намагничивания $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ как при высокой, так и при низкой температуре имеют две ступени и плато 1/3. Эти выводы согласуются с результатами моделирования глауберовой динамики.

Для того чтобы избежать качественных ошибок, после выхода работы [143] практически все работы по моделированию статических кривых намагничивания

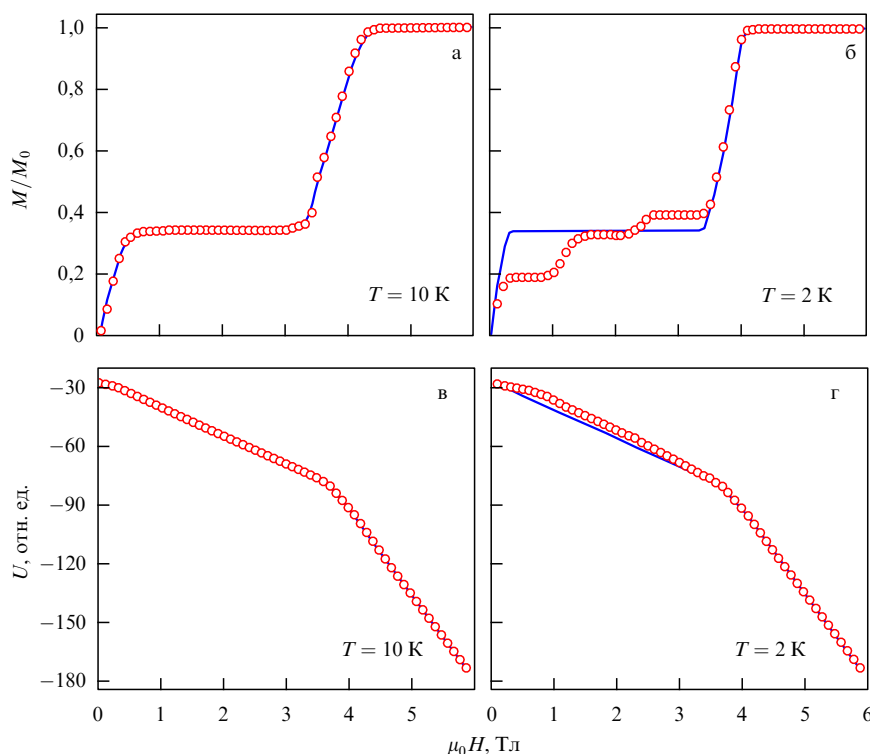


Рис. 21. Зависимости (а, б) относительной намагниченности и (в, г) внутренней энергии в АФМ-модели Изинга на треугольной решётке от магнитного поля (по алгоритмам Ванга – Ландау (сплошная линия) и Метрополиса (кружки) при различных температурах) [137].

выполнялись при помощи алгоритма Ванга – Ландау [137, 144]. Было, в частности, исследовано влияние беспорядка двух типов: вакансий [144] и случайных вариаций взаимодействий соседей [143]. Показано, что в обоих случаях четыре ступени намагничивания, наблюдаемые экспериментально, не воспроизводятся на модельных кривых намагничивания: при введении вакансий возникает большое количество мелких ступеней, а при случайных вариациях взаимодействий ближних соседей кривая намагничивания размывается без образования новых ступеней. Таким образом, ещё раз подтверждается тот факт, что две дополнительные ступени являются динамическим эффектом.

6. Заключение

Нами было показано, что разнообразие низкотемпературных фаз во фрустрированных решётках изинговских цепочек связано с частичным снятием вырождения за счёт очень слабых взаимодействий соседей, следующих за ближайшими, или слабой анизотропии взаимодействий ближайших соседей. Три группы фрустрированных соединений, обсуждавшихся в обзоре, представляют три наиболее характерных типа низкотемпературных магнитных структур на неискажённой треугольной решётке: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ — только АФМ-взаимодействия с ближайшими соседями, CsCoCl_3 и др. — ФМ-взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими, и $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$ — АФМ-взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими. Переход в высокотемпературную PDA-фазу универсален для треугольной решётки и определяется энтропией разупорядоченных цепочек.

В более общем случае можно следовать правилу [117]: в нулевом внешнем магнитном поле из всех 2D-конфигураций вырожденного основного состояния при высокой

температуре остаются те, в которых число цепочек с нулевым эффективным полем максимально. Как раз эти цепочки разупорядочиваются в первую очередь.

Стохастическая глауберова динамика хорошо описывает неравновесную эволюцию намагниченности в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ в широком диапазоне температур на различных временных масштабах. Статическая кривая намагничивания этого соединения описывается алгоритмом Ванга – Ландау и содержит две ступени с плато 1/3. Причиной появления двух дополнительных ступеней является неравновесная доменная структура в ферромагнитной фазе. Очень медленная динамика намагниченности возникает вследствие медленного движения доменных стенок.

В заключение хотелось бы также обратить внимание на некоторые нерешённые проблемы, касающиеся магнитной структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. В настоящее время надёжно установлено, что в цепочках Co_2O_6 этого соединения реализуется несоразмерная продольная волна спиновой плотности с большим периодом. Тем не менее, на наш взгляд, теоретическое описание этого явления всё ещё остаётся неполным, что обсуждалось в разделе 2.3.

Другой интересной проблемой являются следы ступеней намагниченности в сильных магнитных полях (4,8, 6,0 и 7,2 Тл), которые наблюдаются при очень низких температурах. Пока отсутствует даже качественное объяснение этого явления. Возможно, в некоторых небольших областях образца, например вблизи дефектов, часть ионов CoI оказывается в магнитном состоянии ($S = 2$). Тогда величина магнитного момента цепочки удваивается, и шаг по магнитному полю между ступенями намагниченности должен увеличиваться в два раза.

Авторы признательны Винсенту Харди (Vincent Hardy), Джеймсу Лиу (Jun-Ming Liu), Стефано Агresti (Stefano Agresti), Лапо Богани (Lapo Bogani),

Гангу Као (Gang Cao) за предоставленные материалы и комментарии. Один из авторов (К.Ю.Б.) признателен Клоду Деманже (Claude Demangeat) и Марку Дрильону (Mark Drillon) за то, что они обратили его внимание на проблему магнитной структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Работа поддержана проектами РФФИ 10-02-00530-а и 11-02-97014-р_поволжье_а, а также проектом № 2.1.1/7216 аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы".

7. Приложение. Магнитные взаимодействия в $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Спиновое состояние ионов Co^{II} в реальной решётке $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ описывается трёхмерным массивом $i \times j \times k$, где индексы i и j описывают координаты цепочек в плоскости аналогично ромбической 2D-ячейке, а третий индекс — координату вдоль кристаллографической оси c . Цепочки в трёх подрешётках $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ сдвинуты друг относительно друга вдоль оси c на $2/3$ от размера элементарной ячейки. Реальные координаты магнитных ионов в решётке определяются индексами i, j и k следующим образом: $x_{ijk} = \cos(\pi/3)i + j$, $y_{ijk} = \sin(\pi/3)i$, $z_{ijk} = 1/3 \bmod_3 [2(i - j)] + k$, где $\bmod_3$ — функция остатка от деления на 3.

Можно ввести матрицу взаимодействий, которая определяет индексы узлов в соседних цепочках, взаимодействующих с данным узлом, вдоль сплошных линий на рис. 16:

$$N' = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (\text{П.1})$$

Каждая строка матрицы относится к ближайшему взаимодействующему соседу, первый столбец, Δi — смещение внутри суперъячейки по индексу i относительно выбранного узла, второй, Δj — по индексу j , третий столбец, z , определяет только направление смещения вдоль кристаллографической оси c , а величина сдвига вычисляется по формуле

$$h_0 = \frac{1}{3} \bmod_3 [2(i - j)], \quad (\text{П.2})$$

где i и j — текущие индексы рассматриваемой цепочки. Взаимодействие происходит с элементами других цепочек, которые различаются по высоте на $2/3$ высоты слоя. Следовательно, третий индекс узла, с которым происходит взаимодействие, будет определяться следующим образом:

$$k' = \text{fix} \left[k + \frac{2}{3} z + h_0 \right], \quad (\text{П.3})$$

где k — третий индекс рассматриваемого элемента, z — значение из матрицы N' , а функция $\text{fix}(x)$ определяет операцию округления x в сторону $-\infty$. Таким образом, междоцепочечные связи возникают при $k - k' = 0, \pm 1$. Достоинством представленной процедуры является её универсальность для всех подрешёток. Аналогично может быть построена модель для конкурирующих связей (штриховая линия на рис. 16). Взаимодействие с

ближайшими соседями вдоль цепочки затруднений не вызывает.

Список литературы

- Collins M F, Petrenko O A *Can. J. Phys.* **75** 605 (1997); cond-mat/9706153
- Gardner J S, Gingras M J P, Greedan J E *Rev. Mod. Phys.* **82** 53 (2010)
- Lee S B, Kaul R K, Balents L *Nature Phys.* **6** 702 (2010)
- Wernsdorfer W et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 237203 (2005)
- Ovchinnikov A S et al. *Phys. Rev. B* **74** 174427 (2006)
- Glauber R J *J. Math. Phys.* **4** 294 (1963)
- Глаубер Р Дж *УФН* **176** 1342 (2006); Glauber R J *Rev. Mod. Phys.* **78** 1267 (2006)
- Li P L et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 042505 (2007)
- Cheng J-G, Zhou J-S, Goodenough J B *Phys. Rev. B* **79** 184414 (2009)
- Maignan A et al. *Mater. Sci. Eng. B* **104** 121 (2003)
- Sootsman J R, Chung D Y, Kanatzidis M G *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8616 (2009)
- Choi Y J et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 047601 (2008)
- Kitagawa Y et al. *Nature Mater.* **9** 797 (2010)
- Bogani L et al. *J. Mater. Chem.* **18** 4750 (2008)
- McConnell H M *J. Chem. Phys.* **39** 1910 (1963)
- Sessoli R et al. *Nature* **365** 141 (1993)
- Thomas L et al. *Nature* **383** 145 (1996)
- Gatteschi D, Sessoli R, Villain J *Molecular Nanomagnets* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2006)
- Caneschi A et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** 1760 (2001)
- Clérac R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **124** 12837 (2002)
- Coulon C, Miyasaka H, Clérac R *Struct. Bonding* **122** 163 (2006)
- Ferbinteanu M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **127** 3090 (2005)
- Miyasaka H, Yamashita M *Dalton Trans.* 399 (2007)
- Miyasaka H et al. *Inorg. Chem.* **42** 8203 (2003)
- Lescouëzec R et al. *Coord. Chem. Rev.* **249** 2691 (2005)
- Brisi C, Rolando P *Ann. Chim.* **58** 676 (1968)
- Aasland S, Fjellvåg H, Hauback B *Solid State Commun.* **101** 187 (1997)
- Kageyama H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 3996 (1997)
- Kageyama H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 357 (1998)
- Maignan A et al. *Eur. Phys. J. B* **15** 657 (2000)
- Takubo K et al. *Phys. Rev. B* **71** 073406 (2005)
- Burnus T et al. *Phys. Rev. B* **74** 245111 (2006); cond-mat/0611545
- Sampathkumaran E V et al. *Phys. Rev. B* **70** 014437 (2004)
- Raquet B et al. *Phys. Rev. B* **65** 104442 (2002)
- Mikami M et al. *J. Appl. Phys.* **94** 6579 (2003)
- Moubah R et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 141907 (2009)
- Maignan A et al. *J. Mater. Chem.* **14** 1231 (2004)
- Hardy V et al. *Phys. Rev. B* **70** 064424 (2004)
- Hardy V et al. *J. Phys. Condens. Matter* **19** 145229 (2007); cond-mat/0701192
- Martínez B et al. *Phys. Rev. B* **64** 012417 (2001)
- Whangbo M-H et al. *Solid State Commun.* **125** 413 (2003)
- Eyert V et al. *Chem. Phys. Lett.* **385** 249 (2004)
- Vidya R et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 186404 (2003)
- Chang T-R, Jeng H-T, Hsue C-S *Comput. Phys. Commun.* **182** 93 (2011)
- Wu H et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 186401 (2005)
- Frésard R et al. *Phys. Rev. B* **69** 140405(R) (2004); cond-mat/0309031
- Laschinger C et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 974 (2004); cond-mat/0310500
- Stoeffler D *Microelectron. Eng.* **85** 2451 (2008)
- Hardy V et al. *Phys. Rev. B* **68** 14424 (2003); cond-mat/0307429
- Alloidi G et al. *Phys. Rev. B* **83** 104408 (2011); arXiv:1011.1142
- Hernando M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245** 757 (2002)
- Takeshita S et al. *J. Phys. Chem. Solids* **68** 2174 (2007)
- Takeshita S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 034712 (2006)
- Смирнов А И и др. *УФН* **180** 880 (2010) [Smirnov A I et al. *Phys. Usp.* **53** 844 (2010)]
- Sakakibara T et al. *Synthetic Met.* **6** 165 (1983)
- Ono T et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **302** 012003 (2011)
- Mekata M *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 76 (1977)
- Mekata M, Adachi K *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** 806 (1978)
- Hardy V et al. *Phys. Rev. B* **70** 214439 (2004)

60. Moyoshi T, Takahashi R, Motoya K *J. Phys. Conf. Ser.* **273** 012125 (2011)
61. Petrenko O A et al. *Eur. Phys. J. B* **47** 79 (2005)
62. Fleck C L et al. *Europhys. Lett.* **90** 67006 (2010); arXiv:1003.3200
63. Nanba H et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **150** 042140 (2009)
64. Niitaka S et al. *J. Solid State Chem.* **146** 137 (1999)
65. Niitaka S et al. *J. Phys. Chem. Solids* **63** 999 (2002)
66. Loewenhaupt M et al. *Europhys. Lett.* **63** 374 (2003)
67. Sampathkumaran E V, Niazi A *Phys. Rev. B* **65** 180401(R) (2002)
68. Rayaprol S, Sengupta K, Sampathkumaran E V *Phys. Rev. B* **67** 180404(R) (2003)
69. Hardy V et al. *J. Phys. Condens. Matter* **15** 5737 (2003)
70. Niitaka S et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 177202 (2001)
71. Sugiyama J et al. *Physica B* **404** 603 (2009)
72. Wang X X et al. *Phys. Rev. B* **83** 100410(R) (2011)
73. Mohapatra N et al. *Phys. Rev. B* **75** 214422 (2007)
74. Flahaut D et al. *Phys. Rev. B* **70** 094418 (2004)
75. Jain A et al. *Phys. Rev. B* **79** 184428 (2009)
76. Chen J et al. *J. Alloys Comp.* **511** 139 (2012)
77. Hervoches C H et al. *J. Solid State Chem.* **180** 628 (2007)
78. Kim C H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 2317 (2005)
79. Wu H et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 026404 (2009)
80. Jo Y J et al. *Phys. Rev. B* **79** 012407 (2009)
81. Flint R et al. *Phys. Rev. B* **81** 092402 (2010)
82. Kiryukhin V et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 187202 (2009)
83. Bellido N, Simon C, Maignan A *Phys. Rev. B* **77** 054430 (2008); arXiv:0802.1136
84. Ishihara S *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 011010 (2010)
85. Agrestini S et al. *Phys. Rev. B* **77** 140403(R) (2008)
86. Agrestini S et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097207 (2008)
87. Mazzoli C et al. *Physica B* **404** 3042 (2009)
88. Chapon L C *Phys. Rev. B* **80** 172405 (2009)
89. Agrestini S et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 197204 (2011)
90. Zhao Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 162503 (2010); arXiv:1004.1031
91. Moubah R et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 172517 (2007)
92. Moubah R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **23** 276002 (2011)
93. Mohapatra N et al. *Phys. Rev. B* **79** 140409(R) (2009)
94. Goff J P, Tennant D A, Nagler S E *Phys. Rev. B* **52** 15992 (1995)
95. Nishiwaki Y, Todoroki N *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 024708 (2006); cond-mat/0512332
96. Matsubara F, Inawashiro S *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** 2666 (1987)
97. Villain J *Physica B+C* **79** 1 (1975)
98. Ishimura N, Shiba H *Prog. Theor. Phys.* **63** 743 (1980)
99. Ghosh A K *Phys. Rev. B* **80** 214418 (2009)
100. Nagler S E et al. *Phys. Rev. B* **27** 1784 (1983)
101. Kohmoto T et al. *Phys. Lett. A* **167** 493 (1992)
102. Lehmann W P, Breitling W, Weber R J *Phys. C Solid State Phys.* **14** 4655 (1981)
103. Amaya K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** 1810 (1990)
104. Kimura Sh et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (Suppl. B) 99 (2003)
105. Nishiwaki Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 2841 (2004)
106. Nishiwaki Y, Iio K, Mitsui T *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 2608 (2003)
107. Nishiwaki Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 034707 (2006)
108. Nishiwaki Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 104703 (2008)
109. Nakamura T, Nishiwaki Y *Phys. Rev. B* **78** 104422 (2008)
110. Cao G, Parkin S, Schlottmann P *Solid State Commun.* **141** 369 (2007); cond-mat/0607732
111. Cao G et al. *Phys. Rev. B* **75** 134402 (2007)
112. Ge M et al. *J. Appl. Phys.* **109** 07E164 (2011)
113. Кудасов Ю Б *Письма в ЖЭТФ* **88** 677 (2008) [Kudasov Yu B *JETP Lett.* **88** 586 (2008)]
114. Wannier G H *Phys. Rev.* **79** 357 (1950)
115. Kudasov Yu B *Phys. Rev. Lett.* **96** 027212 (2006)
116. Kim E, Kim B, Lee S J *Phys. Rev. E* **68** 066127 (2003)
117. Kudasov Y B *Europhys. Lett.* **78** 57005 (2007)
118. Ziman J M *Models of Disorder. The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979) [Займан Дж *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем* (М.: Мир, 1982)]
119. Зубарев Д Н, в кн. *Физическая энциклопедия* (Гл. ред. А М Прохоров) Т. 1 (М.: Сов. энциклопедия, 1988) с. 585
120. Kamphorst Leal da Silva J et al. *Phys. Rev. E* **52** 4527 (1995)
121. Кудасов Ю Б *ЖЭТФ* **137** 406 (2010) [Kudasov Yu B *JETP* **110** 360 (2010)]
122. van Kampen N G *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Amsterdam: North-Holland, 1981) [Ван Кампен Г В *Стохастические процессы в физике и химии* (М.: Высшая школа, 1990)]
123. Siewert U, Schimansky-Geier L *Phys. Rev. E* **58** 2843 (1998)
124. Bogani L et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 207204 (2004)
125. Felderhof B U, Suzuki M *Physica* **56** 43 (1971)
126. Kawasaki K *Phys. Rev.* **145** 224 (1966)
127. Dutta S B, Henkel M, Park H J *J. Stat. Mech.* P0302 (2009); arXiv:0901.3428
128. Lin Z, Wang X, Tao R *Phys. Rev. B* **45** 8131 (1992)
129. Mayer P et al. *J. Stat. Mech.* P05002 (2005); cond-mat/0502271
130. Mobilia M, Zia R K P, Schmittmann B J *Phys. A Math. Gen.* **37** L407 (2004); cond-mat/0405375
131. Hase M O et al. *Phys. Rev. E* **73** 056117 (2006)
132. Park K et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 015701 (2004)
133. Buendia G M et al. *J. Chem. Phys.* **121** 4193 (2004)
134. Kudasov Yu B et al. *Phys. Rev. B* **78** 132407 (2008)
135. Kudasov Yu B et al. *Phys. Rev. B* **83** 092404 (2011)
136. Кудасов Ю Б и др. *Изв. РАН Сер. физ.* **74** 12 (2010) [Kudasov Yu B et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74** 6 (2010)]
137. Yao X *Phys. Lett. A* **374** 886 (2010)
138. Kudasov Y B et al. *J. Low Temp. Phys.* **159** 76 (2010)
139. Metropolis N et al. *J. Chem. Phys.* **21** 1087 (1953)
140. Wang F, Landau D P *Phys. Rev. E* **64** 056101 (2001)
141. Yao X Y, Dong S, Liu J-M *Phys. Rev. B* **73** 212415 (2006)
142. Yao X et al. *Phys. Rev. B* **74** 134421 (2006)
143. Qin M H, Wang K F, Liu J M *Phys. Rev. B* **79** 172405 (2009)
144. Yao X *Solid State Commun.* **150** 160 (2010)

Frustrated lattices of Ising chains

Yu.B. Kudasov, A.S. Korshunov, V.N. Pavlov, D.A. Maslov

Sarov Physics and Technology Institute, National Research Nuclear University "MEPhI",

ul. Dukhova 6, 607188 Sarov, Nizhny Novgorod region, Russian Federation,

Russian Federal Nuclear Center — VNIIEF, prosp. Mira 37, 607188 Sarov, Nizhny Novgorod region, Russian Federation

Tel. + 7 (831) 307 58 82. Fax + 7 (831) 303 48 09

E-mail: yu_kudasov@yahoo.com, raven_@pochta.ru, kudasov@ntc.vniief.ru, maslov_dem@mail.ru

The magnetic structure and magnetization dynamics of systems of plane frustrated Ising chain lattices are reviewed for three groups of compounds, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CsCoCl_3 , and $\text{Sr}_5\text{Rh}_4\text{O}_{12}$. The available experimental data are analyzed and compared in detail. It is shown that a high-temperature magnetic phase on a triangle lattice is normally and universally a partially disordered antiferromagnetic (PDA) structure. The diversity of low-temperature phases results from weak interactions that lift the degeneracy of a 2D antiferromagnetic Ising model on the triangle lattice. Mean-field models, Monte-Carlo simulation results on the static magnetization curve, and results on slow magnetization dynamics obtained with Glauber's theory are discussed in detail.

PACS numbers: 75.10.Hk, **75.25.-j**, 75.50.Gg

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201212a.1249

Bibliography — 144 references

Received 21 February 2011, revised 22 February 2012

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (12) 1249–1273 (2012)

Physics – Uspekhi **55** (12) (2012)