

Nd₂CuO₄: КИРАЛЬНОСТЬ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е. А. Туров

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 14 октября 1998 г.

На примере обменно-неколинеарного антиферромагнетика Nd₂CuO₄ показано, что две возможные магнитные структуры в его обменном дублете, отличающиеся киральностью, обладают определенными различиями в их оптических и акустических свойствах. Эти различия позволяют идентифицировать указанные структуры экспериментально.

Среди купратов, на основе которых была открыта и широко исследуется ВТСП (см., например, обзор [1]), одним из интереснейших объектов является Nd₂CuO₄. Дело в том, что в нем реализуется неколлинеарная прямоугольно-крестообразная обменная магнитная структура, для которой имеется ряд характерных особенностей магнитных и других свойств, связанных с антиферромагнетизмом. При $T \leq T_N \simeq 246$ К кристаллохимическая симметрия этого купрата описывается группой D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$), а магнитные ионы Cu²⁺ занимают четырехкратную позицию $4f$. На рисунке (а) показана проекция элементарной кристаллохимической ячейки на плоскость (001), причем она выбрана двумя способами: штриховыми линиями — в соответствии с Интернациональными таблицами [2] — и сплошными линиями — в соответствии с работами [3, 4] — с переносом начала координат по оси x на $-1/2$. Указаны ионы меди, а магнитные моменты неодима, упорядочивающиеся лишь в области гелиевых температур, далее не рассматриваются. Показано также положение некоторых элементов симметрии. Магнитная ячейка совпадает с кристаллохимической. Справа (б) изображены две различные обменные магнитные структуры (I и II), обладающие одинаковой обменной энергией («обменный дублет») и соответствующие двум различным ориентационным состояниям (o_1 или o_2), энергия которых может различаться лишь за счет релятивистских (магнитно-анизотропных) взаимодействий.

О том, что рассматриваемые обменные магнитные структуры в обменном дублете различны, свидетельствует и тот факт, что даже независимо от ориентационных состояний они имеют различную магнитную симметрию [3]. Действительно, для структуры I в магнитной группе, например, остается ось симметрии 4_2 , а для структуры II она превращается в «штрихованную» ось $4'_2 \equiv 4_2 \cdot 1'$ (где $1'$ — операция обращения времени).

Для описания обменной магнитной структуры и свойств Nd₂CuO₄ вместо четырех подрешеточных намагниченностей M_ν ($\nu = 1, 2, 3, 4$) удобно ввести базисные векторы ферромагнетизма M и антиферромагнетизма L_n ($n = a, b, c$):

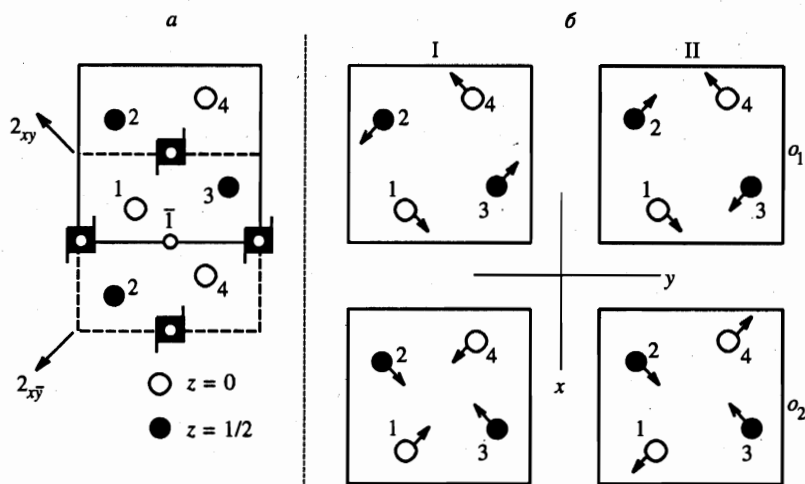
$$M = M_1 + M_2 + M_3 + M_4, \quad (1)$$

$$L_a = M_1 + M_2 - M_3 - M_4, \quad (2)$$

$$L_b = M_1 - M_2 + M_3 - M_4, \quad (3)$$

$$L_c = M_1 - M_2 - M_3 + M_4. \quad (4)$$

Для дальнейшего важно знать, как преобразуются эти векторы под действием операций симметрии группы D_{4h}^{14} . Из-за совпадения химической и магнитной элементарных ячеек трансляции можно считать тождественным элементом симметрии и далее рассматривать только повороты и отражения, соответствующие генераторам этой группы. В качестве последних удобно взять винтовую ось симметрии $4_2 \parallel z$, диагональную бинарную ось $2_{xy} \parallel [110]$ и центр симметрии $\bar{1}$, расположенный в точках пересечения 4_2 с плоскостями $z = 0$ и $z = 1/2$, в которых находятся ионы меди, а также в других точках, отстоящих от этих на полпериода решетки по любому направлению. Прежде всего следует найти те перестановки номеров ионов, которые производят указанные элементы симметрии, а затем нетрудно составить следующую таблицу дополнительных преобразований векторов (1)–(4) в результате этих перестановок. В целях уточнения желательно добавочно пояснить смысл этой таблицы. Она показывает, какое дополнительное действие на векторы L_a , L_b и L_c производят элементы $\bar{1}$, 4_2 и 2_{xy} как элементы пространственной группы благодаря перестановке атомов, которую они осуществляют дополнительно по сравнению с действием точечной группы. Из таблицы видно, что указанная перестановка может приводить к перестановке индексов a и b , а также к дополнительной смене знака некоторых компонент векторов L_n (на M перестановки не сказываются). При определении результирующего преобразования компонент рассматриваемых векторов необходимо, конечно, учитывать как «точечное действие» элементов симметрии (повороты и отражения), так и их дополнительное перестановочное действие, схематически представленное в таблице. Пример: $4_2 L_{by} = L_{ax}$ (вместо $4L_y = -L_x$ для точечного преобразования 4).



Проекция элементарной ячейки Nd₂CuO₄ (группа $D_{4h}^{14} \equiv P4_2/mnm$). Два выбора: с центром $\bar{1}$ (штрихи) или с центром 4_2 (сплошные линии). Указаны позиция $4f$, которую занимают ионы Cu²⁺, а также положение элементов симметрии — инверсии $\bar{1}$, винтовой оси четвертого порядка 4_2 и бинарных осей 2_{xy} и $2_{x\bar{y}}$. Возможные магнитные структуры (б) при различной киральности $Q_z = +1$ (I) и $Q_z = -1$ (II) и различных ориентационных состояниях o_1 и o_2 , отличающихся поворотом на $\pi/2$ вокруг оси 4_2

Таблица

Дополнительные преобразования векторов (1)–(4)

	M	L _a	L _b	L _c
$\bar{1}$	M	-L _a	-L _b	L _c
4 ₂	M	L _b	-L _a	-L _c
2 _{xy}	M	L _b	L _a	L _c

Из таблицы следует, что вектор L_c (4) преобразуется только сам через себя и таким образом осуществляет одномерное векторное представление, которому соответствует коллинеарная обменная магнитная структура с M₁ ↑↑ M₄ ↓↓ M₂ ↑↑ M₃. Иначе обстоит дело с L_a и L_b, которые преобразуются друг через друга (для операций 4₂ и 2_{xy}), осуществляя двумерные векторные представления. Им соответствуют как раз те неколлинеарные обменные магнитные структуры, которые изображены на рисунке б.

Для того чтобы различать структуры I и II в обменном дублете, вводят так называемый вектор киральности [5]

$$Q = (2M_0)^{-2} ([M_1M_2] + [M_2M_3] + [M_3M_4] + [M_4M_1]) = (1/2)(2M_0)^{-2} [L_a L_b], \quad (5)$$

где M_v² = M₀². С учетом этого условия — условия равномодульности — нетрудно найти, что для обменных магнитных структур I и II, представленных на рисунке, Q_x = Q_y = 0, причем Q_z = +1 для структуры I и Q_z = -1 для структуры II. Это имеет место для обоих ориентационных состояний o₁ и o₂. Таким образом, обменные магнитные состояния I и II отличаются знаком киральности, и в дальнейшем мы будем называть их соответственно структурами Q(+1) и Q(-1).

Далее, с помощью приведенной выше таблицы перестановочных преобразований легко показать, что проекция Q_z является инвариантом группы D_{4h}¹⁴, т.е. преобразований $\bar{1}$, 4₂ и 2_{xy}. Имея в виду, что указанная таблица учитывает только перестановку, осуществляемую этими элементами симметрии, в соответствии со сказанным выше их «точечное действие» следует учитывать дополнительно. При этом, например, смена знака в (5), связанная с перестановкой a и b для 2_{xy}, компенсируется сменой знака, вызываемой этим элементом для z-проекции вектора Q. Другими словами,

$$\bar{1}Q_z = Q_z, \quad 4_2Q_z = Q_z, \quad 2_{xy}Q_z = Q_z. \quad (6)$$

Переходя к оптическим свойствам, запишем инвариантные выражения для тех компонент тензора диэлектрической проницаемости ε_{ij}, зависящих от Q_z, которые необходимы для рассмотрения волн с волновым вектором **k** || z [6]:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{\perp} + \alpha Q_z + \gamma_1 L_a^2 + \gamma_2 L_b^2, \quad (7)$$

$$\epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp} + \alpha Q_z + \gamma_1 L_b^2 + \gamma_2 L_a^2,$$

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx}^* = i\beta Q_z H_z. \quad (8)$$

Здесь в ε_{xx} и ε_{yy} кроме члена с Q_z учтены также обменные слагаемые [7], пропорциональные L_a² и L_b². Но для равновесных обменных магнитных структур, представленных на рисунке, L_a² = L_b² (= 8M₀² в равномодульной модели), поэтому указанные слагаемые

приводят к одинаковой перенормировке константы ϵ_{\perp} . Сохраняя для перенормированной константы прежнее обозначение, вместо (7) можно написать

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp} + \alpha Q_z \equiv \epsilon_Q. \quad (9)$$

Заметим, что все три константы (ϵ_{\perp} , α и β), входящие в (9) и (8), вообще говоря, зависят от частоты ω . Более того, константа β обращается в нуль при $\omega \rightarrow 0$.

Согласно [7], в ϵ_{xy} можно было бы дописать симметричное обменное слагаемое $\text{const} \cdot L_a L_b$. Однако для структур, представленных на рисунке (и в силу равномодульности), для которых справедливо равенство

$$L_c = L_a L_b = 0, \quad (10)$$

такое слагаемое обращается в нуль. Это относится и к релятивистским слагаемым $L_{ax}L_{bx} + L_{ay}L_{by} = -L_{az}L_{bz}$, изотропным в плоскости xy ¹⁾.

Таким образом, уравнения Максвелла для волновых полей с $\mathbf{k} \parallel z$ должны рассматриваться с учетом тензора ϵ_{ij} , определяемого соотношениями (9) и (8). Результатом являются циркулярно-поляризованные волны с показателями преломления

$$n_{1,2}^2 = \epsilon_Q \pm |\epsilon_{xy}| \quad (11)$$

и отношениями амплитуд (поляризации)

$$\left(\frac{E_x}{E_y}\right)_1 = \left(\frac{E_y}{E_x}\right)_2 = \frac{\epsilon_{xy}}{|\epsilon_{xy}|} = iQ_z \frac{\beta}{|\beta|}. \quad (12)$$

При $H_z = 0$

$$n_1^2 = n_2^2 = \epsilon_{\perp} + \alpha Q_z \equiv n_Q^2, \quad (13)$$

а по поляризации имеет место вырождение — фазовая скорость $v_Q = c/n_Q$ одинакова для обеих мод и не зависит от направления \mathbf{E} в плоскости xy . Но она зависит от знака Q_z . Для двух доменов, отличающихся киральностью ($Q_z = +1$ или -1), скорость различна:

$$v_{\pm 1} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\perp}}} \left(1 \mp \frac{\alpha}{2\epsilon_{\perp}}\right). \quad (14)$$

Что касается случая, когда поле $H_z \neq 0$, то в соответствии с (11) и (12) такое поле приводит к эффекту Фарадея, знак которого также зависит от знака Q_z . Согласно (12), при смене знака Q_z волна, поляризованная по правому кругу, становится левополяризованной и наоборот. При этом угол фарадеевского вращения линейно-поляризованной волны (на единицу длины) ψ будет определяться формулой

$$\psi = \pm \frac{\omega |\beta H_z|}{2cn_Q}, \quad (15)$$

¹⁾ Автор искренне признателен Ю. Г. Пашкевичу, любезно приславшему уточняющие пояснения к статье [7].

где знак совпадает со знаком произведения $\beta Q_z H_z$.

Вряд ли требует пояснения (ввиду очевидности), как изменится нарисованная выше картина, если в ϵ_{xy} (8) и, следовательно, в правой части (12) учесть диамагнитное слагаемое, пропорциональное просто H_z и, тем самым, не зависящее от Q_z . Выше оно полагалось малым по сравнению с антиферромагнитным (киральным) вкладом.

До сих пор речь шла о «доменах киральности»; имелось в виду, что домены $Q(+1)$ и $Q(-1)$ могут сосуществовать, поскольку они обладают одинаковой обменной энергией (обменный дублет). В этом случае рассмотренные выше эффекты позволили бы наблюдать такую киральную доменную структуру.

В действительности, однако, экспериментально установлено (см. работу Скантикумара и др. [8] и статьи, цитированные в ней) и теоретически объяснено в работах Блинкина и др. [3] и Витебского и др. [4], что обменное вырождение в дублете $Q(+1)$ и $Q(-1)$ снимается магнитной анизотропией, в результате чего эти структуры реализуются в разных интервалах температур. С понижением температуры после перехода в антиферромагнитную область при температуре $T_{N1} = 246$ К магнитные ионы меди образуют обменную магнитную структуру $Q(+1)$ — структуру Io_1 на рисунке. Она называется фазой I в [8] и фазой τ_2 в [3, 4]. Затем при $T_{N2} = 75$ К имеет место скачкообразный переход к обменной магнитной структуре $Q(-1)$ (структуре IIo_1 на рисунке), называемой фазой II в [8], или фазой τ_8 в [3, 4].

Как видно из рисунка, переход между фазами $Q(+1)$ и $Q(-1)$ может, например, происходить путем одновременного изменения на обратные направлений магнитных моментов 2 и 3 (т. е. в слое $z = 1/2$) при неизменных моментах 1 и 4 (т. е. в слое $z = 0$). В результате и возникает фазовый переход из фазы с киральностью $Q_z = +1$ в фазу с киральностью $Q_z = -1$ (или наоборот). По-видимому, это есть фазовый переход первого рода, поскольку изменение киральности путем непрерывного синфазного вращения магнитных моментов невозможно — фазы $Q(+1)$ и $Q(-1)$ топологически различны. Наконец, при $T = T_{N3} = 30$ К происходит обратный фазовый переход $Q(-1) \rightarrow Q(+1)$. Далее, в области гелиевых температур, где уже более заметную роль играют магнитные ионы Nd, магнитная структура ионов меди становится коллинеарной (а при $T = 1.5$ К упорядочиваются магнитные моменты ионов Nd).

Можно надеяться, что описанные выше фазовые переходы с изменением киральности, $Q(+1) \leftrightarrow Q(-1)$, могут проявиться в изменении оптических свойств, определяемых формулами (11)–(15). При $H_z = 0$ в точке фазового перехода должна изменяться скорость света, а при $H_z \neq 0$ еще и знак угла фарадеевского вращения.

По-видимому, аналогичные эффекты, связанные с киральностью, могут существовать и в акустике. Во всяком случае это актуально для тех киральных антиферромагнетиков, которые не обладают оптической прозрачностью.

Рассмотрим упругую волну снова с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel z$. С учетом (6) и приведенной выше таблицы нетрудно показать, что инвариантные выражения для упругих модулей C_{ijkl} , определяющих такой звук, записываются в виде

$$C_{xxxx} = C_{yyyy} = C_{zzzz} = C_{44} + \alpha Q_z \equiv C_Q, \quad (16)$$

$$C_{xzyz} = -C_{yzxz} = i\beta Q_z H_z. \quad (17)$$

Здесь обменные (изотропные) слагаемые типа L_a^2 и L_b^2 , как и для ϵ_{xx} и ϵ_{yy} (ср. (7) и (9)), внесены в C_{44} .

Решениями уравнений упругой динамики с учетом (16) и (17) являются поперечные циркулярно-поляризованные волны, волновые числа и поляризации которых определяются соотношениями

$$k_{1,2} \approx \frac{\omega}{v_Q} \left(1 \mp \frac{|\beta H_z|}{2C_{44}} \right), \quad v_Q = (C_Q/\rho)^{1/2}, \quad (18)$$

$$\left(\frac{u_x}{u_y} \right)_1 = \left(\frac{u_y}{u_x} \right)_2 = iQ_z \frac{\beta}{|\beta|}. \quad (19)$$

В отсутствие поля ($H_z = 0$) нормальные моды вырождены по волновым числам и поляризациям, так что их скорость $v_1 = v_2 \equiv v_Q$ и независима от направления упругих смещений \mathbf{u} в плоскости xy . Но эта скорость оказывается зависящей от киральности Q_z , поскольку является различной для фаз $Q(+1)$ и $Q(-1)$.

При $H_z \neq 0$ указанное вырождение снимается, так что даже при одной и той же киральности Q_z скорости $v_{1,2} = \omega/k_{1,2}$, согласно (13), уже различны. Кроме того, согласно (19), знак акустического фарадеевского вращения зависит от знака Q_z , который изменяется при фазовом переходе $Q(+1) \leftrightarrow Q(-1)$.

В заключение кратко упомянем о том, с чем конкретно может быть связано различие энергий фаз $Q(+1)$ и $Q(-1)$. Дело в том, что в соответствии с (6) в термодинамическом потенциале имеется слагаемое вида

$$\text{const} \cdot Q_z, \quad (20)$$

которое и может, в частности, обусловить указанное различие энергий. Будучи, согласно (20), изотропным в плоскости xy , это слагаемое весьма напоминает антисимметричный обмен Дзялошинского—Мория и аналогично последнему, по-видимому, является полурелятивистским-полуобменным. Слагаемое (20) в термодинамическом потенциале в неявном виде содержится в формулах работ [3, 4]. Его можно получить из энергии магнитной анизотропии, если выделить в ней слагаемые, изотропные в плоскости базиса xy .

Как уже отмечалось, проведенное рассмотрение особенностей оптических и акустических свойств Nd₂CuO₄ основывается на результатах работ [3, 4], достаточно убедительно (из симметричных соображений) описывающих существование магнитных структур Γ_{01} и Π_{01} (см. рисунок) и фазовые переходы между ними, найденные в нейтронографических экспериментах [8]. Однако имеется целый ряд других экспериментальных работ, посвященных магнитной структуре и фазовым переходам в Nd₂CuO₄, в том числе и более поздних. Они не всегда согласуются друг с другом и с [8]. Итог дискуссии, кажется, был подведен в статье [9], в которой фактически подтверждаются результаты работы [8], а следовательно, существование структур I и II, отличающихся киральностью, и фазовых переходов между ними. (Во избежание возможных недоразумений при сравнении нашего рисунка с соответствующими рисунками в статье [9] следует отметить, что последние представлены для случая кристаллической структуры, существующей при температурах выше точки структурного перехода, $T_c \approx 300$ К.)

Сказанное еще раз подтверждает целесообразность введения киральности, позволяющей идентифицировать киральные магнитные структуры на основе оптических и акустических измерений.

Заметим, наконец, что рассмотренное выше влияние киральности на свойства Nd₂CuO₄ должно проявляться и для других купратов R₂CuO₄ (в частности, для R =

= Pr и Sm), обладающих аналогичной неколлинеарной обменной магнитной структурой [9].

Автор выражает благодарность М. И. Куркину, В. В. Меньшенину, В. Е. Найшу и В. В. Устинову за полезные дискуссии и ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16489).

Литература

1. W. E. Picket, Rev. Modern Phys. **61**, 433 (1989).
2. International Tables for Crystallography, Birmingham (1952, 1965, 1983).
3. В. А. Блинкин, И. М. Витебский, О. Д. Колотий и др., ЖЭТФ **96**, 2098 (1990).
4. I. M. Vitebskii, N. M. Lavrinenko, and V. L. Sobolev, JMMM **97**, 263 (1990).
5. H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Japan **53**, 4138 (1984).
6. Е. А. Туров, *Кинетические, оптические и акустические свойства антиферромагнетиков*, Изд-во УрО АН СССР, Свердловск (1990).
7. I. M. Vitebskii, A. V. Yeremenko, Yu. G. Pashkevich et al., Physica C **178**, 189 (1991).
8. S. Scanthakumar, H. Zhang, T. W. Klinton et al., Physica C **160**, 124 (1989).
9. R. Sachidanandam, T. Yildirim, A. B. Harris et al., Phys. Rev. B **56**, 260 (1997).