

Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis

Studia Technica V (2012)

Urszula D. Wdowik

Jednowymiarowe układy magnetyczne

Wstęp

Niskowymiarowe układy magnetyczne znane są od ponad 80 lat [1], kiedy to po raz pierwszy w roku 1925 Ernst Ising teoretycznie przeanalizował przypadek jednowymiarowego układu magnetycznego (1D) celem potwierdzenia teorii pola molekularnego, zaproponowanej przez Weissa, a dotyczącej opisu zjawisk kolektywnych w układach magnetycznych. W roku 1933 Hans Bethe opisał dokładną metodę znalezienia stanu podstawowego jednowymiarowego układu antyferromagnetycznego w ujęciu modelu Heisenberga (tzw. *Bethe Ansatz*). Obie teorie okazały się niewystarczające do opisu zjawisk w układach magnetycznych. Model Isinga nie potrafił pokazać spontanicznego porządku, a teoria Bethego nie radziła sobie z opisem układów magnetycznych sieci trójwymiarowych (3D). Pomimo tego niezbyt obiecującego początku, dziedzina związana z magnetyzmem układów niskowymiarowych rozwinęła się w jeden z najbardziej aktywnych obszarów badań współczesnej fizyki materii skondensowanej. W ciągu pierwszych 40 lat dziedzina ta była praktycznie domeną teoretycznej fizyki ciała stałego. W ramach badań teoretycznych udało się rozszerzyć klasyczny model Isinga i opisać magnetyczne układy dwuwymiarowe (2D), które – jak pokazał Onsager [2] – wykazują spontaniczne uporządkowanie, obliczyć energię wzbudzenia, funkcje korelacji i właściwości termiczne dla kwantowo-mechanicznego modelu Heisenberga układu 1D. Badania teoretyczne pokazały także istnienie związku pomiędzy klasycznym modelem układów 2D a kwantowo-mechanicznym modelem dla układów 1D. Ważną cechą magnetyków 1D jest brak porządku dalekiego zasięgu w temperaturach powyżej 0 K (teoria Mermina i Wagnera) i czasami brak takiego porządku w stanie podstawowym (0 K) [3].

Układy jednowymiarowe i ich własności

W latach 70. XX wieku okazało się, że jedno- i dwuwymiarowe modele teoretyczne mogą mieć znaczenie w przypadku rzeczywistych materiałów istniejących w przyrodzie lub wytworzonych w trakcie procesu wzrostu kryształów. Jednym z klasycznych przykładów są badania z wykorzystaniem rozpraszania neutronów

jednowymiarowego antyferromagnetyka TMMC, tj. związku $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ [4]. W rzeczywistości układy magnetyczne o zredukowanym wymiarze mogą realizować się w przyrodzie, gdyż istnieją układy krystaliczne, w których oddziaływania wymienne prowadzą do silnych sprzężeń magnetycznych w jednym lub dwóch kierunkach w przestrzeni. W związku z tym, niskowymiarowe układy magnetyczne mogą także wykazywać właściwości charakterystyczne dla litych materiałów opisywanych przestrzennymi sieciami 3D (np. związek CsNiF_3).

Początkowo zainteresowanie niskowymiarowymi układami magnetycznymi, a w szczególności układami 1D, wynikało przede wszystkim z możliwości teoretycznego badania stanów podstawowego i wzbudzonego tych układów na podstawie pewnych modeli kwantowych. Dzięki temu możliwe było zrozumienie zjawisk zachodzących w układach 3D, takich jak przejścia fazowe czy zjawiska krytyczne. Trzeba zaznaczyć, że „wymiarowość” układu silnie wpływa na przebieg wyżej wymienionych zjawisk. W przestrzeni 3D oraz w wystarczająco niskiej temperaturze wszystkie układy magnetyczne występują w fazie uporządkowanej. Różnice we własnościach Hamiltonianu układu magnetycznego prowadzą do różnych wartości T_c/Θ_p , gdzie T_c jest temperaturą przejścia fazowego układu do stanu 3D, a Θ_p jest temperaturą Curie przejścia w stan paramagnetyczny ekstrapolowaną z wysokich temperatur. Zwykle obszar „krytyczny” jest stosunkowo niewielki i rozciąga się od około $0.9T_c$ do około $1.1T_c$. Podczas redukcji „wymiarowości” układu do 2D sytuacja zmienia się drastycznie. Jeżeli momenty magnetyczne sprzężone są wyłącznie w płaszczyźnie, wówczas pojawienie się przejścia fazowego będzie zależęć od symetrii Hamiltonianu. I tak, w układzie wykazującym jednoosiową anizotropię wystąpi przejście fazowe [2], ale w układzie opisywanym modelem Heisenberga takie przejście nie będzie obserwowane dla $T > 0$ [3]. W tym drugim przypadku, w trakcie obniżania temperatury układu do 0 K, entropia magnetyczna jest usuwana i tworzy się uporządkowanie bliskiego zasięgu. Umożliwia to układowi posiadanie szerokiego zakresu temperatur, w którym będą obserwowane zjawiska krytyczne. Obniżanie „wymiarowości” układu do 1D prowadzi ten układ do stanu, w którym mamy do czynienia z brakiem przejścia fazowego. W związku z tym, w niskich temperaturach wszystkie układy z momentami sprzężonymi wzdłuż łańcuchów usuną swoją entropię magnetyczną poprzez wykształcenie porządku bliskiego zasięgu. Sprzyja to badaniom nad nowymi fazami materii o nieznanym dotąd własnościach, zwłaszcza że stany te mogą istnieć w szerokim zakresie temperatur. Możliwości praktycznych zastosowań takich materiałów są wielorakie. Potencjalnie układy takie mogą być wykorzystane w przemyśle elektronicznym przy produkcji dysków magnetycznych. Badania teoretyczne i eksperymentalne dotyczą także poznania zjawisk rządzących wzajemnymi oddziaływaniami pomiędzy fluktuacjami kwantowymi i termicznymi. Zakres badań teoretycznych układów niskowymiarowych jest bardzo obszerny i obejmuje różne metody, takie jak: poszukiwanie dokładnych rozwiązań z wykorzystaniem metody zaproponowanej przez Bethego, metody bazujące na kwantowej teorii pola, metody badające układy wieloelektronowe, metody perturbacyjne oraz różnorodne metody numeryczne, w tym obejmujące dokładną diagonalizację (głównie na podstawie algorytmu Lanczosa) [5], teorię renormalizacji grup macierzy gęstości (DMRG) czy obliczenia numeryczne oparte na kwantowych metodach Monte Carlo (QMC).

W latach 80. XX wieku wzrosło zainteresowanie magnetykami jednowymiarowymi, m.in. w związku z pracami teoretycznymi i eksperymentalnymi dotyczącymi

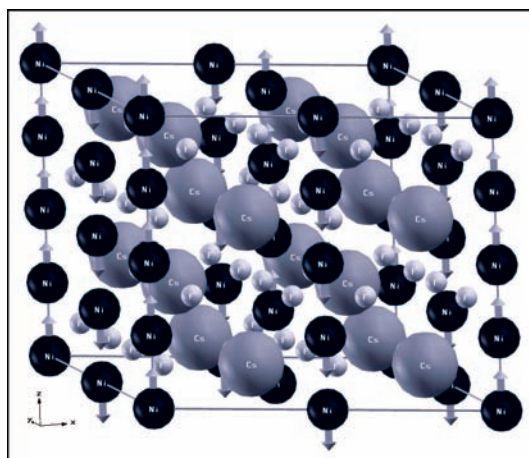
łańcuchowych układów antyferromagnetycznych o spinie połówkowym ($\text{spin-}\frac{1}{2}$ *antiferromagnetic chain* [6], *Haldane system* [7]) oraz wysokotemperaturowymi nadprzewodnikami charakteryzującymi się silnymi fluktuacjami magnetycznymi. Zauważono, że silne fluktuacje magnetyczne mogą realizować się również w układach niskowymiarowych. Dokonujący się postęp w dziedzinie badań materiałowych spowodował wzrost zainteresowania związkami magnetycznymi typu *spin ladders* (układy o drabinowej strukturze spinowej) [8], które są obiektami pośrednimi pomiędzy jedno- i dwuwymiarowymi układami. Należy zaznaczyć, że obecnie wiele zjawisk fizycznych związanych z układami niskowymiarowymi pozostaje nadal niewyjaśnionych.

Pomimo istotnej roli jaką odegrały klasyczne modele użyte do opisu układów jednowymiarowych, obecne modele buduje się w oparciu o mechanikę kwantową, gdyż w tego typu związkach nie można zaniedbać efektów kwantowo-mechanicznych. Większość badań koncentruje się na związkach zawierających jony Cu^{2+} (realizujących układy typu $\text{spin-}\frac{1}{2}$) lub jony Ni^{2+} (realizujących układy typu $\text{spin-}1$). Jednym z pierwszych układów łańcuchowych typu $\text{spin-}\frac{1}{2}$ zbadanych eksperymentalnie jest $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ (Copperpyridinchloride, CPC) [9]. Innymi przykładami antyferromagnetyka w ujęciu modelu Heisenberga o spinie połówkowym są KCuF_3 i Sr_2CuO_3 oraz CuGeO_3 . Ten ostatni związek jest pierwszym nieorganicznym materiałem typu *spin-Peierls* [10]. Prototypem materiałów o spinowej strukturze drabinkowej (*spin ladders*) ze spinem połówkowym jest SrCu_2O_3 . W ogólności materiały SrCuO tworzą nie tylko proste struktury spinowe typu łańcuchowego i drabinowego, lecz także bardziej skomplikowane struktury łańcuchowo-drabinowe. Przykładem bardziej skomplikowanej struktury typu łańcuchowo-drabinowej jest $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, który jest materiałem stosunkowo łatwym do otrzymania. Składa się on z zygzakowatych łańcuchów CuO_2 i drabin spinowych tworzonych przez Cu_2O_3 . Innym sposobem realizacji materiałów o spinie połówkowym są związki zawierające jony Co^{2+} , które są dobrze opisywane za pomocą pseudospinu $\frac{1}{2}$. Swobodny jon Co posiada spin $\frac{3}{2}$, ale rozszczepienie poziomów energetycznych związane z otaczającym polem krystalicznym jest tak duże, że główną rolę odgrywa tu wyłącznie nisko leżący stan dubletowy. Przykładem takiego związku jest CsCoCl_3 . Materiał ten wykazuje cechy charakterystyczne dla magnetyka 1D i posiada silną tendencję do anizotropii typu Isinga [1]. Innym związkiem o spinowej strukturze łańcuchowej ze spinem całkowitym $S=1$ jest CsNiF_3 . Jest to układ antyferromagnetyczny o ferromagnetycznej strukturze planarnej. W układzie tym zaobserwowano istnienie magnetycznych solitonów. Spośród związków wykazujących strukturę łańcuchową o $S=\frac{1}{2}$ sporym zainteresowaniem cieszą się materiały NENP, tj. $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ oraz NDMAP, a więc $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$. Należy zwrócić uwagę, że anizotropia magnetyczna jest zwykle stosunkowo mała w układach łańcuchowych o $S=\frac{1}{2}$ zawierających Cu^{2+} , podczas gdy układy łańcuchowe o $S=1$ z jonami Ni^{2+} wykazują znacznie silniejszą anizotropię przestrzenną, m.in. ze względu na efekty związane z oddziaływaniem spin-orbita. Obecnie, zarówno badania teoretyczne, jak i eksperymentalne koncentrują się na ferrimagnetycznych układach łańcuchowych o naprzemiennym S ($\text{spin-}1 - \text{spin-}\frac{1}{2}$) oraz na związkach zawierających jony V^{2+} ze spinem $\frac{3}{2}$ i jony Fe^{2+} z $S=2$.

Jednowymiarowy magnetyzm rzadko realizuje się w przyrodzie, gdyż efekty związane z magnetyzmem 3D będą zawsze w pewnym stopniu towarzyszyć magnetyzmowi 1D. Możliwe jest jednak stworzenie układów, w których jony magnetyczne wykazują silnie sprzężenie w jednym kierunku dzięki oddziaływaniom istniejącym

wewnątrz łańcuchów (*intrachain interactions*) oraz bardzo słabe oddziaływanie między łańcuchami (*interchain interactions*) w pozostałych kierunkach przestrzeni. To pierwsze oddziaływanie opisuje parametr J , natomiast to drugie parametr J' . Dodatkowym warunkiem jest istnienie w układzie niemagnetycznych jonów separujących łańcuchy jonów magnetycznych. Stosunek J/J' określa w jakim stopniu materiał posiada właściwości charakterystyczne dla układu jednowymiarowego. Przy warunku $kT \leq J$, gdzie k jest stałą Boltzmanna, pojawiają się korelacje spinowe wzdłuż łańcuchów w związku z oddziaływaniami wewnątrz łańcucha, natomiast warunek $kT \leq J'$ determinuje pojawianie się efektów charakterystycznych dla magnetyzmu 3D w związku z oddziaływaniami pomiędzy łańcuchami spinów. Zatem, w szerokim zakresie temperatur pomiarowych, efekty 1D będą odgrywały dominującą rolę, jeśli wartość stosunku J/J' będzie wysoka.

Najbardziej egzotycznym układem wykazującym magnetyzm 1D jest $KCuF_3$ o strukturze perowskitu z małą dystorsją sieciową. Dystorsja otoczenia oktaedrycznego jonów Cu^{2+} , pojawiająca się w związku z efektem Jahn-Tellera, prowadzi do przestrzennego uporządkowania orbitali typu d w Cu^{2+} . Jednokierunkowe uporządkowanie zapewnia silne sprzężenie pomiędzy jonami Cu^{2+} , a efekt ten wzmacniają jony F^- tworzące otoczenia oktaedryczne (F_6) jonów Cu^{2+} . W pozostałych kierunkach sprzężenie magnetyczne jest bardzo słabe. Charakterystyczną cechą związków wykazujących magnetyzm 1D jest istnienie dużych jonów niemagnetycznych lub ich kompleksów, które zapewniają odpowiednią separację pomiędzy magnetycznymi łańcuchami. Silne sprzężenie wzdłuż jednego kierunku powstaje dzięki oddziaływaniom nadwymiernym odbywającym się poprzez jeden, dwa lub trzy sporych rozmiarów jony (lub kompleksy jonów), które współdziela wierzchołki, krawędzie bądź płaszczyzny otaczających oktaedry. Innym znanym przykładem układu 1D jest $CsNiF_3$, którego strukturę krystaliczną przedstawia rys. 1. Jony magnetyczne Ni^{2+} są sprzężone silnymi oddziaływaniami ferromagnetycznymi wewnątrz łańcuchów, natomiast pomiędzy łańcuchami istnieją słabe oddziaływania, co prowadzi w układzie do powstania uporządkowania antyferromagnetycznego łańcuchów.



Rys. 1. Struktura krystaliczna jednowymiarowego układu magnetycznego na przykładzie $CsNiF_3$

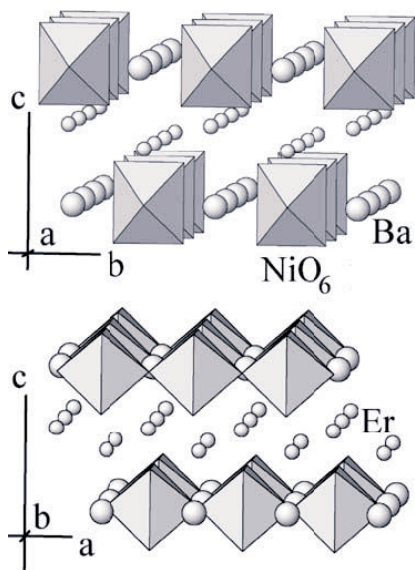
We wspomnianym powyżej związku TMMC jony Cs^+ układu CsNiF_3 zastąpione są większymi kompleksami $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, jony Ni^{2+} jonami Mn^{2+} , a jony F^- jonami Cl^- . Duże kompleksy $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ zapewniają znaczną separację łańcuchów magnetycznych składających się z jonów Mn^{2+} , co sprzyja lepszej realizacji właściwości 1D dla TMMC niż w przypadku związku CsNiF_3 . W wystarczająco niskich temperaturach, tj. $T < T_N$, gdzie T_N jest temperaturą Néela, oba związki wykazują przejście fazowe do stanu trójwymiarowego uporządkowania magnetycznego, ale jeśli badania są prowadzone w temperaturach przekraczających T_N , wówczas możemy się spodziewać, że układ będzie wykazywał cechy typowe dla magnetyka 1D.

Tabela 1 przedstawia typowe izolatory należące do rodziny jednowymiarowych układów magnetycznych. W tabeli podano także podstawowe parametry opisujące właściwości układów 1D, takie jak spin S , oddziaływanie wewnątrz łańcucha J/k , T_C , T_N , $\Theta_p = 4JS(S+1)/3k$. Stosunek T_C/Θ_p odgrywa bardzo istotną rolę i jest ściśle związany ze stosunkiem J/J' . Wartość T_C/Θ_p waha się pomiędzy 0.011 dla TMMC i 0.56 dla $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6)$. Substancje pogrupowane są w tabeli względem odpowiednich modeli teoretycznych opisujących dany związek [11].

Tab. 1. Jednowymiarowe układy i ich właściwości

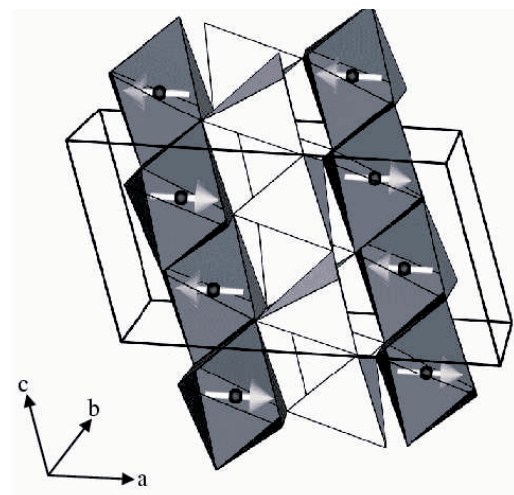
Związek	S	J/k [K]	T_C, T_N [K]	T_C/Θ_p	Model
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	-1.45	0.03	0.02	Heisenberg
$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	-0.80	0.045	0.056	Heisenberg
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	-3.15	0.37	0.12	Heisenberg
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	-2.36	1.20	-	Heisenberg
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2}$	-3.70	1.20	-	Heisenberg
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$	$\frac{1}{2}$	-13.00	1.70	0.13	Heisenberg
KCuF_3	$\frac{1}{2}$	-190.00	38.00	0.20	Heisenberg
CsNiCl_3	1	-13.00	4.65	0.13	Heisenberg
RbNiCl_3	1	-17.00	11.0	0.24	Heisenberg
$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{5}{2}$	-3.57	4.89	0.12	Heisenberg
TMMC	$\frac{5}{2}$	-6.50	0.84	0.011	Heisenberg
CsCuCl_3	$\frac{1}{2}$	-	10.40	-	Heisenberg
$(\text{CH}_3)_4\text{NNiCl}_3$	1	+2.00	1.20	0.50	Heisenberg
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6)$	$\frac{1}{2}$	-0.23	0.129	0.56	Ising
CsCoCl_3	$\frac{1}{2}$	-100.00	8.00	0.08	Ising
$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$	$\frac{1}{2}$	-12.00	7.50	0.08	Ising
$\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	-	3.8	-	Ising
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$	$\frac{1}{2}$	+9.5	3.5	0.37	Ising
CsCoBr_3	-	-	16	-	Ising
RbCoBr_3	-	-	36	-	Ising
RbFeCl_3	2	-	2.55	-	Planarny Heisenberga
CsNiF_3	1	+11.8	2.60	0.08	Planarny Heisenberga

Przykłady innych związków o spinowej strukturze łańcuchowej i związków o magnetycznej strukturze drabinowej, które zostały pokrótce omówione powyżej, prezentują rysunki 2-5.



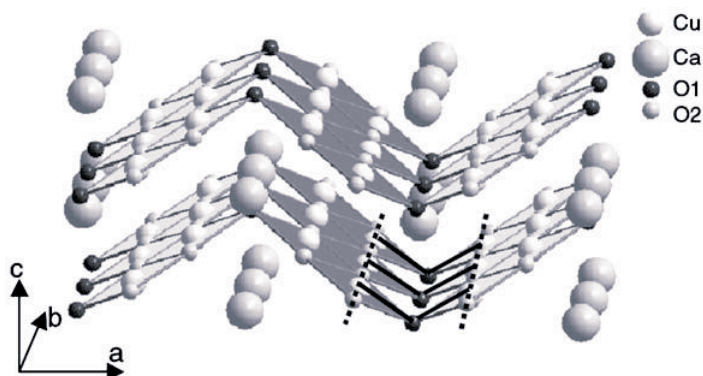
Rys. 2. Jednowymiarowy magnetyk ErBaNiO_5 . Jony Ni^{2+} znajdują się w środku oktaedrów i tworzą łańcuchy spinowe wzdłuż krystalograficznej osi c

Źródło: M.N. Popowa i in., *J. Alloys and Compounds* 380, 84 (2004)



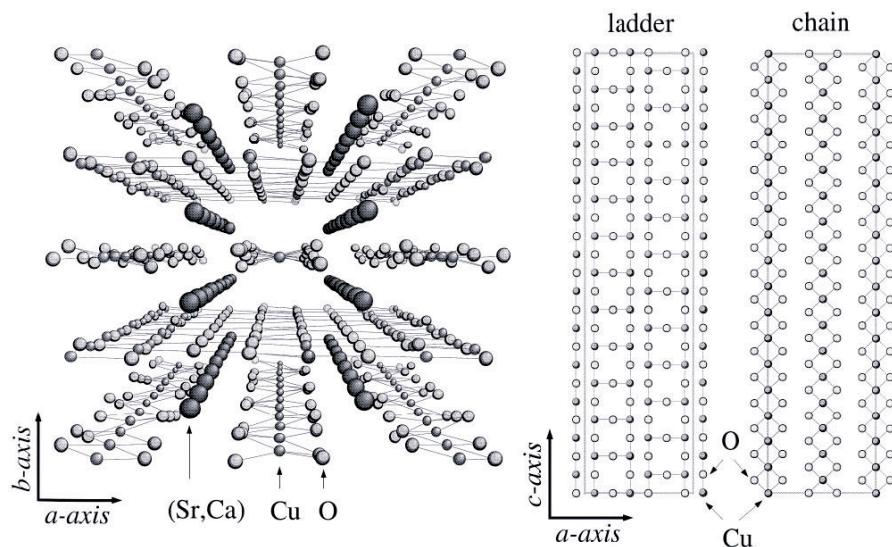
Rys. 3. Jednowymiarowy antyferromagnetyk typu Peierlsa z $S=1$ (LiVGeO_6). Pokazano dwa sąsiadujące łańcuchy spinowe, oktaedry VO_6 i tetraedry GeO_4 . Układ cechuje antyferromagnetyczny porządek wzdłuż łańcuchów i ferromagnetyczne uporządkowanie pomiędzy łańcuchami

Źródło: P. Millet i in., *Phys. Rev. Lett.* 83, 4176 (1999)



Rys. 4. Struktura krystaliczna CaCu_2O_3 należącego do rodziny układów o spinowej strukturze drabinkowej

Źródło: T.K. Kim i inni, Phys. Rev. B 67, 024516 (2003)



Rys. 5. Uporządkowanie antyferromagnetyczne w układzie $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ typu drabinkowo-łańcuchowego z $S=1$. Prawa strona: widok wzdłuż krystalograficznej osi c . Lewa strona: spinowa struktura drabinkowa (*ladder*) i łańcuchowa (*chain*)

Źródło: T. Nagata i in., J. Phys. Soc. Jpn 68, 2206 (1999)

Podsumowanie

W pracy przedstawiono krótki opis własności układów niskowymiarowych. Szczególny nacisk położono na charakterystykę związków wykazujących jednowymiarowy magnetyzm. Podano przykłady związków, które obecnie wzbudzają szczególne zainteresowanie zarówno z punktu widzenia teoretycznego, jak i eksperymentalnego ze względu na ich potencjalne zastosowanie w przemyśle elektronicznym.

Literatura

- [1] Schollwöck U., Richter J., Farnel D.J.J. and Bishop R.F. (red.), *Quantum Magnetism*, Springer-Verlag 2004
- [2] L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117, 1944
- [3] Mermin N.D. and Wagner H., Phys. Rev. Lett. 17, 1133, 1966, S. Coleman, Commun. Math. Phys. 31, 259, (1973)
- [4] Hutchings M.T., Shirane G., Birgeneau R.J. and Holt S.L., Phys. Rev. B 5, 1999 (1972)
- [5] Hamming R.W., *Numerical Methods for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill, New York 1986
- [6] Faddeev L.D. and Takhtajan L.A., Phys. Lett 85 A, 375, 1981
- [7] Haldane F.D.M., Phys. Lett. A 93, 464 (1983); Phys. Rev. Lett. 50, 1153, 1983
- [8] E. Dagotto and Rice T.M., Science 271, 618, 1996
- [9] Hellmann I.U., Shirane G., Endoh Y., Birgeneau R.J., Holt S.L., Phys. Rev. B 18, 3530, 1978
- [10] Hase M., Terasaki I., Uchinokura K., Phys. Rev. Lett 70, 3651, 1993
- [11] Steiner M., Villain J. and Windsor C.G., Adv. in Physics 25, 87, 1976

One-dimensional magnets**Abstract**

The paper deals with the low-dimensional magnetism. Some historical concepts as well as present theoretical and experimental approaches are presented. Special attention is paid to the one-dimensional systems. Some typical examples of the one-dimensional magnetic compounds are given together with the necessary conditions required to form and realize one-dimensional magnets.

Keywords: low-dimensional magnetism, chain-like magnetic systems, spin-ladders

Urszula D. Wdowik
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
Instytut Techniki
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków