

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

И.Е. ДЭЙМОННЕКИЙ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СЛАБОГО  
ФЕРРОМАГНЕТИЗМА АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Диссертация,  
представленная на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Институт физических проблем  
**БИБЛИО**  
Академии Наук СССР

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук  
Е.И.ЛЕНДШ

Москва  
1957

Предлагаемая работа посвящена теоретическому объяснению явления слабого ферромагнетизма. Само по себе это явление известно уже давно (впервые слабый ферромагнетизм был обнаружен в 1916 году Смитом [1] у природного кристалла гематита -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и состоит в том, что ряд веществ, в частности,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и карбонаты  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$  обнаруживают очень малое спонтанное намагничение, колеблющееся в пределах  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  от номинального. У  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , например, спонтанный магнитный момент составляет по измерениям Неэля и Потсне [2] 0,02% номинального, а у карбонатов по измерениям Боровика-Романова и Ориовой [3] 0,2% для  $\text{MnCO}_3$  и около 2% для  $\text{CoCO}_3$ .

Малость спонтанного момента делает это явление совершенно неподобным на обычный обменный ферромагнетизму, поскольку в последнем случае магнитный момент образца всюду, за исключением окрестности точки Кюри, разен по порядку величины сумме номинальных магнитных моментов атомов. В связи с этим Неэль высказал довольно естественное предположение, что слабый ферромагнетизм происходит от малых количеств ферромагнитной примеси (например, примеси ионов  $\text{Fe}^{+2}$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Это предположение, однако, как будет видно ниже, не может объяснить многих характерных черт явления.

С другой стороны обращает на себя внимание тот факт, что, как выяснилось в результате целого ряда нейтрон-

Графических, тепловых и магнитных измерений, все обнаруживающие слабый ферромагнетизм вещества, известные до сих пор, являются антиферромагнетиками. Единственной пока попыткой связать эти два явления была работа Инь-Дани Ли

[4]. Он предположил, что антиферромагнитный кристалл, подобно ферромагнитному, расслаивается на домены, отличающиеся направлением спинов атомов. На границах доменов, где происходит быстрое изменение направлений спинов, тогда возникает макроскопический магнитный момент как раз нужного порядка величины. Однако, как указывает и сам автор, ситуация здесь принципиально отлична от имевшей место для ферромагнетиков. В то время как в последнем случае дополнительная энергия, связанная с границами доменов, компенсируется за счет убывания энергии магнитного поля образца, у антиферромагнетиков образование доменов оказывается энергетически невыгодным. Следовательно, такое неравновесное состояние кристалла может осуществляться только при наличии в нем примесей или макроскопических неоднородностей, например, внутренних напряжений.

Таким образом, гипотезы Ноэля и Ли связывали слабый ферромагнетизм с примесными или неравновесными явлениями. Магнитные свойства такого кристалла сильно зависели бы от его чистоты и однородности, менялись бы от образца к образцу и, очевидно, слабый ферромагнетизм совсем исчезал бы в идеальном кристалле.

Работа Боровика-Ромшова и Орловой [3], проведенная с весьма чистыми поликристаллическими образцами

$MnCO_3$  и  $CuCO_3$ , свидетельствует, что ферромагнетизм сохраняется и в этом случае, а, тем самым, связь слабого ферромагнетизма с какого-либо рода неравновесными явлениями представляется крайне маловероятной. Авторы [3] пришли к заключению, что слабый ферромагнетизм возникает в результате некоторого регулярного изменения антиферромагнитного распределения спинов в кристалле, при котором их сумма по элементарной ячейке уже не равна нулю, хотя и очень мала.

Итак, можно, по-видимому, считать экспериментально доказанным, что слабый ферромагнетизм в антиферромагнетиках возникает под влиянием какого-то вида взаимодействий (как будет показано ниже, таковыми являются релятивистические взаимодействия типа спин-решеточного и магнитного дипольного взаимодействий), приводящих к небольшому нарушению антиферромагнитного распределения.

Само явление антиферромагнетизма было предсказано Ландau [5] в 1933 году. Тогда же им была дана термодинамическая теория слоистых антиферромагнетиков типа  $FeCl_2$ . В дальнейшем рядом авторов [6] разрабатывалась феноменологическая теория антиферромагнетизма на основе теории так называемого "молекулярного поля". Теория молекулярного поля удовлетворительно описывает простейшие типы антиферромагнитного упорядочения, например, антиферромагнетики с двумя подрешётками. Однако она становится непригодной при изучении более сложных типов упорядочения, а также вообще явлений, тесно связанных

с конкретной симметрией кристалла.

Наиболее полно указанный круг вопросов позволяет охватить развитая Ландау общая теория фазовых переходов второго рода [3,8] , применение которой к явлению слабого ферромагнетизма и посвящена настоящая работа.

Диссертация состоит из трех глав. В первой главе излагается общая теория фазовых переходов второго рода Ландау, применительна к антиферромагнитным переходам. Вторая глава посвящена термодинамической теории слабого ферромагнетизма  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$  [9]. В третьей главе изучается вопрос о магнитном строении некоторых тетрагидоз переходных металлов.

В Приложении разбирается явление пьезомагнетизма с точки зрения магнитной симметрии и приводятся конкретные примеры веществ, которые в силу своей магнитной симметрии должны быть пьезомагнетиками [10] .

# ГЛАВА 1.

## МАГНИТНАЯ СИММЕТРИЯ. ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

Состояние магнитного кристалла можно описать, задав среднюю плотность  $\hat{\rho}(\vec{r})$ , определяющую вероятность различного расположения частиц, и среднюю плотность спина  $\vec{s}(\vec{r})$ , определяющую вероятность различных расположений и ориентаций спина<sup>1)</sup>.  $\hat{\rho}(\vec{r})$  и  $\vec{s}(\vec{r})$  по своему определению зависят от температуры, давления, магнитного поля и т.д. В антиферромагнитном кристалле  $\vec{s}(r) \neq 0$ , но равен нулю  $\int \vec{s}(\vec{r}) dV$ , взятый по объему элементарной ячейки. В парамагнитном кристалле в отсутствии магнитного поля  $\vec{s}(\vec{r}) = 0$  (но, очевидно, может быть отличной от нуля функция корреляции).

$$S_{ik}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = S_p [\hat{s}_i(\vec{r}_1) \hat{s}_k(\vec{r}_2) \hat{w}]$$

Свойства симметрии расположения частиц и расположения и ориентации спинов определяются теми преобразованиями, которые оставляют ковариантными функции  $\hat{\rho}(\vec{r})$  и  $\vec{s}(\vec{r})$ .

1) Функции  $\hat{\rho}(\vec{r})$  и  $\vec{s}(\vec{r})$  определяются следующим образом. Введем квантово-механические операторы плотности частиц и плотности спина

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_i m_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad \text{и} \quad \vec{s}(\vec{r}) = \sum_i \frac{1}{2} \vec{s}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

где  $m_i$  и  $\vec{s}_i$  — масса и спин  $i$ -ой частицы кристалла. Тогда

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = S_p [\hat{\rho}(\vec{r}) \hat{w}] \quad , \quad \vec{s}(\vec{r}) = S_p [\vec{s}(\vec{r}) \hat{w}]$$

где  $\hat{w} = \exp(-\hat{H}/kT)$  — статистическая матрица.

Средняя плотность  $\bar{\rho}(\vec{r})$  может оставаться инвариантной относительно трансляций, поворотных и винтовых осей, плоскостей симметрии и плоскостей скольжения, и группа ее симметрии совпадает с одной из 230 обычных пространственных групп. В магнитном кристалле, где  $\vec{S}(\vec{r}) \neq 0$ , имеется еще один своеобразный элемент симметрии. Действительно, как известно, уравнение Шредингера остается инвариантным при изменении знака времени  $t \rightarrow -t$ , при условии одновременной замены  $\Psi$  на  $\Psi^*$  и изменении знака всех спинов  $\hat{s} \rightarrow -\hat{s}$ . В применении к  $S(\vec{r})$  и  $\vec{S}(\vec{r})$  преобразование  $t \rightarrow -t$ , в дальнейшем мы будем обозначать его буквой  $R$ , означает замену  $S(\vec{r}) \rightarrow S(\vec{r})$  и  $\vec{S}(\vec{r}) \rightarrow -\vec{S}(\vec{r})$ .

Если распределение спина в кристалле  $\vec{S}(\vec{r})$  обладает элементом  $R$  самим по себе, то  $\vec{S}(\vec{r}) = -\vec{S}(\vec{r}) = 0$  и кристалл оказывается в этом случае парамагнитным.

Отличное от нуля  $\vec{S}(\vec{r})$  может однако оставаться инвариантным относительно различных комбинаций  $R$  с осями вращения, плоскостями симметрии и трансляциями. Поэтому наряду с обычными 230 пространственными группами, описываемыми симметрию расположения атомов в кристалле, возникнут новые "магнитные" пространственные группы, описывающие симметрию распределения спинов — симметрию ферро- и антиферромагнитных тел. Всего существует 1651 магнитных групп [11] (Точнее, в [11] были построены все так называемые тубниковские двухцветные группы, изоморфные магнитным).

Заметим, что зная симметрии распределения спинов (симметрию  $\vec{S}(\vec{\varepsilon})$ ), мы тем самым знаем и симметрии распределения атомов (симметрию  $S(\vec{\varepsilon})$ ), поскольку группа симметрии  $S(\vec{\varepsilon})$  получается из соответствующей магнитной пространственной группы, если считать в ней  $R$  тождественными преобразованиями.

Перейдем теперь к вопросу, как меняется симметрия кристалла при фазовом переходе второго рода. Как известно, при таком переходе состояние кристалла, а с ним и функции  $S(\vec{\varepsilon})$  и  $\vec{S}(\vec{\varepsilon})$ , меняется непрерывным образом. Однако, симметрия кристалла, совпадающая с симметрией  $\vec{S}(\vec{\varepsilon})$  меняется при этом скачком. Если задана группа симметрии одной из фаз, то теория Ландау позволяет перечислить все возможные группы симметрии тех фаз, в которых данная может перейти путем перехода второго рода.

Рассмотрим, например, переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. В парамагнитной фазе

$\vec{S}(\vec{\varepsilon}) = 0$  и ее симметрия описывается одной из 230 "магнитных" групп, содержащих элемент  $R$  сам по себе<sup>1</sup>. В антиферромагнитной фазе  $\vec{S}(\vec{\varepsilon}) \neq 0$  но равен нулю интеграл от плотности спина по элементарной ячейке  $(\int \vec{S}(\vec{\varepsilon}) dV)$  и ее симметрия совпадает с симметрией функции  $\vec{S}(\vec{\varepsilon})$ .

Из теории групп известно, что любую функцию можно представить в виде линейной комбинации функций, преобра-

1) Если обычная пространственная группа кристалла есть  $G$ , то в парамагнитном состоянии его магнитная группа есть  $G \times R$ .

вующихся друг через друга при всех преобразованиях каждой группы. Пусть  $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}) \dots$  преобразуются друг через друга под действием всех преобразований группы симметрии парамагнитной фазы. Тогда плотность спина в антиферромагнитной фазе можно представить в виде:

$$S_d(\vec{r}) = \sum_i a_{di} \mathbf{c}_i \varphi_i(\vec{r})$$

где  $a_{di}$  — некоторые независящие от температуры и давления коэффициенты, выбранные так, чтобы компоненты плотности спина  $S_d(\vec{r})$  преобразовывались как компоненты псевдовектора.

В этом разложении вместо функций  $\varphi_i$  можно, очевидно, взять любую их линейную комбинацию. Известно, что всегда можно выбрать  $\varphi_i$  таким образом, чтобы они распадались на ряд совокупностей, содержащих минимальное число функций, таких, что при всех преобразованиях группы симметрии функции каждой совокупности преобразовывались бы друг через друга. Каждая такая совокупность осуществляет неприводимое представление группы симметрии.

Через эти функции разложение  $S_d(\vec{r})$  записывается следующим образом:

$$S_d(\vec{r}) = \sum_n \sum_i a_{di}^{(n)} c_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}(\vec{r}) \quad (1)$$

где  $n$  — номер неприводимого представления, а  $i$  — номер функции в его базисе.

Группа симметрии парамагнитного кристалла содержит элемент  $R$  сам по себе. Поскольку  $R^2 = 1$  и

перестановочно со всеми осьми вращения, плоскостями симметрии и трансляциями, все неприводимые представления группы разбиваются на два типа: функции, осуществляющие представление первого типа не меняются под действием  $R$ , а функции второго типа меняют знак. Поскольку, далее, сама  $S_4(\vec{r})$  меняет знак под действием  $R$ , в написанное выше разложение войдут лишь функции, также меняющие знак под действием  $R$ .

Термодинамический потенциал  $\Phi$  кристалла с плотностью спина  $\vec{s}(\vec{r})$  зависит от температуры, давления и коэффициентов  $c_i^{(n)}$ . Зависимость самих  $c_i^{(n)}$  от  $p$  и  $T$ , а, тем самым, и симметрия кристалла в антиферромагнитной фазе, определяются термодинамически из условия минимальности  $\Phi$ .

В парамагнитной фазе все  $c_i^{(n)}$  равны нулю. Так как изменение состояния кристалла при фазовом переходе второго рода происходит непрерывным образом, коэффициенты  $c_i^{(n)}$  обращаются в нуль в точке фазового перехода, принимая в антиферромагнитной фазе вблизи точки перехода сколь угодно малые значения. Поэтому вблизи точки перехода потенциал  $\Phi$  может быть разложен в ряд по степеням  $c_i^{(n)}$ .

В разложении (1), мы считали, что функции  $\varphi_i^{(n)}(\vec{r})$  меняются при преобразованиях группы, а  $c_i^{(n)}$  остается постоянным. С равным правом можем считать  $\varphi_i^{(n)}(\vec{r})$  неизменными, а  $c_i^{(n)}$  преобразующимся как  $\varphi_i^{(n)}(\vec{r})$  в первом случае. Далее, поскольку  $\Phi$ , разумеется, не

может меняться при преобразованиях симметрии, разложение его по  $c_i^{(n)}$  должно содержать лишь инвариантные комбинации последних.

Как уже указывалось, все  $c_i^{(n)}$  меняют знак при преобразовании  $R$ , поэтому в разложение  $\Phi$  могут войти лишь инварианты, составленные из четных степеней  $c_i^{(n)}$ . Из теории групп известно, что из величин, преобразующихся по неприводимому представлению можно составить только один инвариант второго порядка, именно, положительно определенную квадратичную форму, которая всегда приводится к сумме квадратов.

Следовательно, с точностью до членов второго порядка разложение термодинамического потенциала  $\Phi$  имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_k A^{(n)} \sum_i c_i^{(n)2}$$

где  $A^{(n)}$  — функции от  $p$  и  $T$ , а  $\Phi_0$  — потенциал парагнитной фазы.

В парагнитной фазе минимуму  $\Phi$  соответствует  $c_i^{(n)} = 0$ , а, следовательно, все  $A^{(n)} > 0$ . Переход в антиферромагнитную фазу произойдет, если один из  $A^{(n)}$  изменит знак. (В самой точке перехода, очевидно,  $A^{(n)} = 0$ ). Тогда  $c_i^{(n)}$ , относящиеся к соответствующему неприводимому представлению уже не будут равны нулю. Симметрия кристалла при этом изменится и будет определяться симметрией средней плотности спина

$$S_d(\vec{r}) = \sum_i a_{di}^{(n)} c_i^{(n)} \psi_i^{(n)}(\vec{r})$$

для нахождения конкретного вида симметрии следует учесть члены четвертого порядка по  $C_e^{(4)}$ . Введя обозначения

$$c_i = \gamma_i \eta, \quad \eta^2 = \sum_i c_i^2$$

(здесь мы опустили для краткости индекс  $\alpha$ ), запишем разложение  $\Phi$  в виде

$$\Phi = \Phi_0(p, T) + \eta^2 A(p, T) + \eta^4 \sum_d B_d(p, T) f_d^{(4)}(\gamma_i) \quad (2)$$

где  $f_d^{(4)}(\gamma_i)$  — инвариант четвертого порядка, которые можно составить из  $\gamma_i$ .

Определив  $\gamma_i$  из условия минимальности  $\Phi$ , мы приведем его к обычному для теории фазовых переходов второго рода виду (см., например [8])

$$\Phi = \Phi_0(p, T) + \eta^2 A(p, T) + \eta^4 B(p, T)$$

откуда обычным образом находится зависимость  $\eta^2$  от  $p, T$

Найденные таким образом  $\eta^2$  и  $\gamma_i$ , определяют симметрию средней плотности спина

$$S_a(\vec{r}) = \eta \sum_i a_{ai} \gamma_i \psi_i(\vec{r})$$

а с ней и симметрию кристалла в антиферромагнитной фазе.

Таким образом, группы симметрии антиферромагнитных состояний, которые могут возникнуть при фазовом переходе второго рода из парамагнитного состояния, определяются представлениями группы симметрии парамагнитной фазы.

Как известно, всякое представление магнитной пространственной группы может быть осуществлено набором

функций

$$\Psi_{\vec{f}n} = e^{i\vec{f}\vec{\tau}} \psi_{\vec{f}n}(\vec{\tau})$$

где  $\vec{f}$  — вектор обратной решетки,  $\psi_{\vec{f}n}(\vec{\tau})$  — периодические функции (с периодом равным периодам решетки) — индекс, нумерующий функции с одинаковыми  $\vec{f}$ . В неприводимое представление, отвечающее данному  $\vec{f}$ , входят функции  $\psi$  только с такими  $\vec{f}', \vec{f}'', \dots$ , которые получаются из  $\vec{f}$ , под действием элементов группы. Число таких  $\vec{f}', \vec{f}'', \dots$  конечно, потому что  $\vec{f}$  изменяется только под действием "поворотных" элементов, т.е. элементов содержащих повороты и отражения. (Это следует из того, что вектор обратной решетки определен только с точностью до периода обратной решетки  $\vec{b}$ ).

Вектор  $\vec{f}$  определяет изменение решетки Брава, происходящее при данном переходе. В дальнейшем нас будут интересовать лишь переходы, не сопровождающиеся изменением ячейки, т.е. переходы с  $\vec{f} = 0$ . Заметим здесь, что, как показал Либниц [1], из соображений устойчивости, из бесконечного числа всех возможных переходов в действительности могут осуществляться только переходы, соответствующие лишь некоторым избранным  $\vec{f}$ . Для нас существенно, что среди этих избранных  $\vec{f}$  всегда содержится  $\vec{f} = 0$ ; иными словами, что переход без изменения решетки Брава всегда может происходить как переход второго рода.

В этом случае неприводимые представления магнитной пространственной группы осуществляются функциями  $u_{on}(\vec{\tau})$

периодическими с периодом решетки  $\tilde{a}$ . Поскольку трансляции на целый период оставляет функции  $\chi_{\alpha}(r)$  неизменными ( $\chi_{\alpha}(\tilde{r} + \tilde{a}) = \chi_{\alpha}(\tilde{r})$ ), для их отнесения уже нет нужды рассматривать целиком всю пространственную группу. Достаточно рассмотреть лишь группу<sup>1)  $\tilde{G}$</sup>  получающуюся из пространственной группы  $G$ , если в последней считать все трансляции на целый период тождественным преобразованием. Группа  $\tilde{G}$  не совпадает с точечной группой, определяющей кристаллографический класс и отличается от последней заменой некоторых поворотных осей и плоскостей симметрии винтовых осей и плоскостями скольжения. Однако, по своему определению, группа  $\tilde{G}$  изоморфна кристаллографическому классу, и следовательно все ее неприводимые представления совпадают с неприводимыми представлениями соответствующей точечной магнитной группы (Все точечные магнитные группы были построены Тавгером и Зайцевым [13]. Оказалось, что помимо обычных 32 групп, содержащих элемент  $R$  сам по себе, существует еще 58 специально магнитных групп).

Итак, в случае переходов из парамагнитного в ферромагнитное состояние, происходящих без изменения элементарной ячейки, все возможные при таких пере-

1) То, что  $\tilde{G}$  является группой следует из общих теоретико-групповых соображений. Действительно, подгруппа всех трансляций  $T$  является так наз. нормальным делителем группы  $G$ . Тогда  $\tilde{G}$  есть то, что называют фактор-группой по этому нормальному делителю  $\tilde{G} = G/T$ .

ходах изменения магнитной симметрии определяются неприводимыми представлениями кристаллографического магнитного класса парамагнитного состояния. Знак неприводимых представлений можно вписать основные в теории разложения (1) и (2), что и будет проведено в следующих главах в различных конкретных случаях.

## ГЛАВА II.

ТЕОРИИ СЛАБОГО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

Помимо аномальной малости спонтанного магнитного момента явление слабого ферромагнетизма характеризуется очень большой чувствительностью к симметрии кристалла. В этом отношении наиболее характерны  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и изоморфный ему  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Оба эти кристалла относятся к ромбоэдрической системе и расположение их атомов обладает симметрией пространственной группы  $D_{3d}^6$  [14]. В их элементарной ячейке находятся четыре иона  $\text{Fe}^{+3}$  или  $\text{Cr}^{+3}$ , расположенных вдоль пространственной диагонали ромбоэдра (см. рис. 1а). Нейтронографическими исследованиями Чалла и др. [15] и Брунхауза [16] было установлено, что оба эти вещества антиферромагнитны, причем их магнитная элементарная ячейка совпадает с пространственной. Спины ионов 1, 2, 3 и 4 отличаются лишь знаком и сумма их по элементарной ячейке равна нулю. При этом у  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$$\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = -\vec{S}_3 = \vec{S}_4$$

у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

$$\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = -\vec{S}_4.$$

Направление спинов относительно кристаллографических осей у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  определено не было.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры может находиться в двух различных антиферромагнитных состояниях:

при  $T < 250^{\circ}\text{K}$  все спины направлены по оси кристалла (состояние I),

а при  $250^{\circ}\text{K} < T < 950^{\circ}\text{K}$  лежат в одной из вертикальных плоскостей симметрии под малым углом к базисной плоскости (111) (состояние II).

Оказывается, что  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вообще не обладает слабым ферромагнетизмом, а  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ферромагнетен только в состоянии II. С понижением температуры, когда он переходит из состояния II в состояние I, ферромагнетизм пропадает.

Покажем, что эти свойства можно понять уже на основании элементарных соображений симметрии. Итак, пусть нам известна симметрия антиферромагнитного распределения спинов, при котором их сумма по элементарной ячейке равна нулю. Тогда возникает вопрос, допускает данная симметрия ферромагнетизм или нет? Иными словами, можно ли изменить направления или величины спинов, не нарушив, однако, при этом симметрии их исходного распределения, таким образом, чтобы их сумма по элементарной ячейке уже была бы отлична от нуля?

Например, в состоянии II у  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ферромагнетизм возможен. Оно, если все спины выйдут из плоскости симметрии и повернутся настолько друг другу (рас.2). Возможность такого поворота в действительности зависит от того, совпадают ли магнитная симметрия состояния II к симметрии состояния с повернутыми спинами.

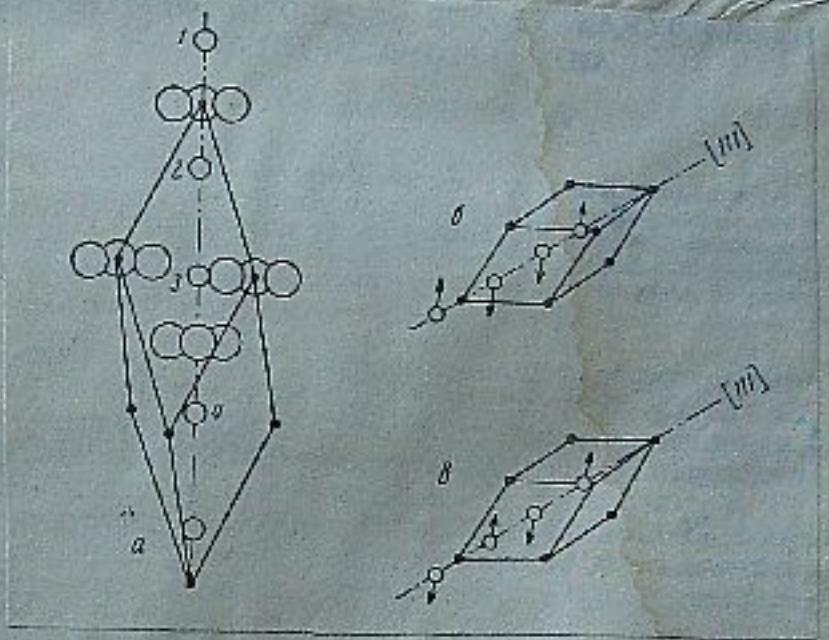


Рис. 1. а - элементарная ячейка  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :  
большими кругами обозначены ионы кис-  
лорода, маленькими - металлические ионы;  
б - антиферромагнитная структура  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
в - антиферромагнитная структура  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Определим магнитную симметрию  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Поскольку антиферромагнитный переход в них происходит без изменения элементарной ячейки, то, как было показано в первой главе, достаточно найти группу  $\tilde{G}$ , получавшуюся из пространственной магнитной группы  $G$ , если в последней считать все трансляции тождественными преобразованиями. Группа  $\tilde{D}_{3d}^6$ , соответствующая обычной пространственной группе  $D_{3d}^6$ , имеет следующее строение (см. [17]). В точках \* (рис. 3), находящихся в вершинах и центре ромбодра, расположена обычная точечная группа  $D_3$  (см. напр. [18]) с осью третьего порядка  $C_3$ , направленной по оси кристалла; центр инверсии 1 находится в точке  $\square$  посередине между двумя \* . Таким образом, группа  $\tilde{D}_{3d}^6$  состоит из следующих элементов:

$$2C_3, 3U_2, \tilde{\Gamma}, 2\tilde{S}_6, 3\tilde{\sigma}_d \quad (3)$$

Здесь  $C_3$  - вертикальная ось третьего порядка,  $U_2$  - горизонтальная ось второго порядка,  $\tilde{\Gamma}$  - инверсия,  $\tilde{S}_6$  - вертикальная ось шестого порядка и  $\tilde{\sigma}_d$  - вертикальная плоскость симметрии: значок  $\sim$  означает, что каждая операция, отмеченная им, сопровождается переносом на половину периода вдоль оси кристалла.  $\tilde{\Gamma}$  - означает тогда центр инверсии расположенный в точке  $\square$ .

Учитывая, что ионы 1 и 2 (или 3 и 4) находятся на равном расстоянии от точек \*, а  $\square$  находится посередине между ионами 2 и 3, легко получить интересующие нас группы магнитной симметрии различных состояний  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , комбинируя преобразование (3) с элементом  $R$ .

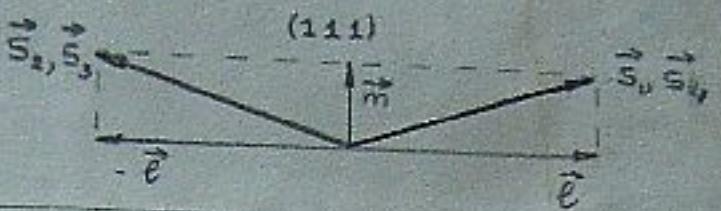


Рис. 2. Проекция спинов ионов  $\text{Fe}^{+3}$  на плоскость (111).

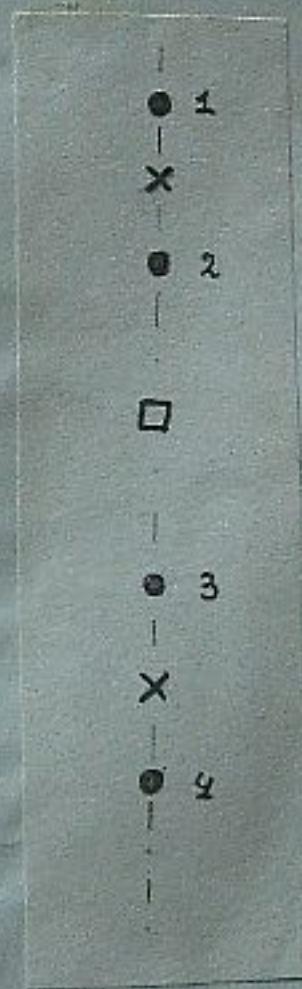


Рис. 3.

Покажем, например, что антиферромагнитная структура с  $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = -\vec{S}_4$  (структура  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) обладает элементом симметрии  $\tilde{\Gamma}R$ . Действительно, под действием элемента  $\tilde{\Gamma}$  точка 1 переходит в 4, а точка 2 в 3, или, что то же самое

$$\vec{S}_1 \rightarrow \vec{S}_4 = -\vec{S}_1, \quad \vec{S}_2 \rightarrow \vec{S}_3 = -\vec{S}_2,$$

$$\vec{S}_3 \rightarrow \vec{S}_2 = -\vec{S}_3, \quad \vec{S}_4 \rightarrow \vec{S}_1 = -\vec{S}_4.$$

применив затем  $R$ , получим

$$\vec{S}_1 \rightarrow \vec{S}_1, \quad \vec{S}_2 \rightarrow \vec{S}_2, \quad \vec{S}_3 \rightarrow \vec{S}_3, \quad \vec{S}_4 \rightarrow \vec{S}_4$$

что и требовалось.

Выпишем теперь группы магнитной симметрии различных состояний  $\text{a}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Из соображений симметрии следует помимо уже упоминавшихся состояний I и II рассмотреть еще одно возможное состояние со спинами, направленными по одной из осей второго порядка (состояние III).

Имеем

$$2C_3, 3U_2, \tilde{\Gamma}, 2\tilde{S}_6, 3\tilde{\sigma}_d$$

I

$$U_2, \tilde{\Gamma}, \tilde{\sigma}_d$$

II

$$U_2R, \tilde{\Gamma}, \tilde{\sigma}_dR$$

III

Заметим, что для описания симметрии ферромагнитных свойств тела не нужно знать соответствующую пространственную группу. Симметрия ферромагнитных, как и вообще макроскопических свойств тела определяется классом симметрии, то есть точечной группой, получающейся из соответствующей пространственной заменой (тождественным преобразованием)

ванием, а винтовых осей и плоскостей скользящей пространственными осями и плоскостями.

Магнитные классы состояний I, II и III получаются из выпиленных выше изоморфных им групп  $\tilde{G}$ , заменой  $\tilde{\Gamma}, \tilde{\Sigma}, \tilde{\Delta}$  на обычные киверсы, зеркальную ось и плоскость симметрии.

Спонтанный момент  $\vec{m}$  может существовать только в том случае, если он остается инвариантным под действием всех преобразований симметрии класса. В состоянии I  $\vec{m}$  тождественно равен нулю, поскольку соответствующий класс содержит ось третьего порядка и перпендикулярную ей ось второго порядка. В состояниях II и III может существовать отличный от нуля спонтанный момент, причем, в II он направлен по оси второго порядка, а в III лежит в плоскости симметрии.

Что же, экспериментально наблюдаемый факт, что

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ферромагнетен в состоянии II и не ферромагнетен в I, является просто следствием их магнитной симметрии. Кроме того, соображения симметрии позволяют определить направление магнитного момента. Именно он направлен по той из осей второго порядка, перпендикулярной плоскости симметрии, в которой лежат антиферромагнитные составляющие спинов.

Перейдем к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Как уже упоминалось, его антиферромагнитная структура обладает элементом  $\tilde{\Gamma}_K$ . Отсюда сразу следует, что  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вообще не может быть ферромагнитным. Действительно, применяв  $\tilde{\Gamma}_K$  к

вектору магнитного момента  $\vec{m}$ , найдем  $\vec{M} = -\vec{m} = 0$

Изложеные нами соображения позволяют сказать, возможен ли ферромагнетизм при данной антиферромагнитной структуре кристалла, и найти направления спонтанного магнитного момента, допускающие ее симметрией. Однако, симметрия не накладывает никаких ограничений на величину магнитного момента. Например, в случае  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в состоянии (I) можно, не нарушая симметрии, повернуть спины вокруг оси кристалла назстречу друг другу так, чтобы их направления совпали, и кристалл станет чистым ферромагнетиком. Чтобы объяснить факт малости спонтанного намагничения и показать тесную связь "слабого" ферромагнетизма с антиферромагнетизмом, следует обратиться к изложенной в главе 1 термодинамической теории базовых переходов второго рода.

Рассмотрим для случая  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Поскольку он происходит без изменения элементарной ячейки, средняя плотности спина в кристалле  $\vec{S}(\vec{\Sigma})$  будет периодической функцией с периодом решетки. Однако, вместо того, чтобы задавать  $\vec{S}(\vec{\Sigma})$  внутри элементарной ячейки, можно просто задать средние значения спинов каждого из четырех расположенных в ней магнитных ионов  $S_1, S_2, S_3, S_4$ . Тогда уже нет нужды различать в разложении (1) коэффициенты  $C_i^{(n)}$  и функции  $\psi_i^{(n)}(\vec{\Sigma})$ , а следует понимать под их произведениями  $C_i^{(n)} \psi_i^{(n)}(\vec{\Sigma})$ , входящими в разложение (1), линейные комбинации компонент  $S_1, S_2, S_3, S_4$ .

преобразующиеся по соответствующему неприводимому представлению группы симметрии кристалла. Для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  эта группа состоит из всех элементов симметрии пространственной группы  $\tilde{\mathcal{D}}_{3d}^6$ , преобразования  $R$  и всех возможных комбинаций  $R$  с преобразованиями из  $\tilde{\mathcal{D}}_{3d}^6$ . Такая группа называется прямым произведением  $\tilde{\mathcal{D}}_{3d}^6$  на  $R$ , или  $\tilde{\mathcal{D}}_{3d}^6 \times R$ .

Вближайшие точки перехода средине спинов ионов  $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \vec{s}_4$  малы и термодинамический потенциал  $\Phi$  может быть разложен в ряд по степеням их компонент. При этом, как и раньше, в разложение войдут только четные степени  $\vec{s}$  так как  $\Phi$  должен быть инвариантен относительно преобразования  $R$ . Далее, разложение должно оставаться инвариантным <sup>относительно</sup> всех преобразований симметрии обычной пространственной группы кристалла  $\tilde{\mathcal{D}}_{3d}^6$ , или, поскольку кристаллическая решетка при переходе не меняется, относительно разобранной выше группы  $\tilde{\mathcal{D}}_{3d}^6$ .

Аксимальные векторы  $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \vec{s}_4$  образуют приводимое представление группы  $\tilde{\mathcal{D}}_{3d}^6$ . Для разложения его на неприводимые вводим вместе векторов  $\vec{s}$  векторы  $\vec{m}, \vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3$ , определив равенствами

$$\vec{m} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \vec{s}_4$$

$$\vec{l}_1 = \vec{s}_1 - \vec{s}_2 - \vec{s}_3 + \vec{s}_4$$

$$\vec{l}_2 = \vec{s}_1 - \vec{s}_2 + \vec{s}_3 - \vec{s}_4$$

$$\vec{l}_3 = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 - \vec{s}_3 - \vec{s}_4$$

где  $\vec{m}$ , очевидно есть просто средний магнитный момент элементарной ячейки. Выражая  $\vec{s}$  через  $\vec{m}$  и  $\vec{e}$ :

$$\vec{s}_1 = \frac{1}{4} (\vec{m} + \vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{s}_2 = \frac{1}{4} (\vec{m} - \vec{e}_1 - \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{s}_3 = \frac{1}{4} (\vec{m} - \vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}_3)$$

$$\vec{s}_4 = \frac{1}{4} (\vec{m} + \vec{e}_1 - \vec{e}_2 - \vec{e}_3)$$

мы получим разложение (1) в нашем случае.

Используя (3), легко показать, что векторы  $\vec{m}$  и  $\vec{e}$  при всех преобразованиях из  $D_{3d}^6$  преобразуются независимо друг от друга. Кроме того, как и во всякой группе с аксиальной симметрией  $z$  - компоненты векторов преобразуются независимо от их  $xy$  - компонент.<sup>1)</sup> Следуя известному в теории групп правилу (см. напр. [19]), отличия характера представлений, осуществляемых  $z$  и  $xy$  - компонентами векторов  $\vec{m}$  и  $\vec{e}$ .

---

1) Мы будем пользоваться прямоугольной системой координат с осью  $z$ , направленной по оси кристалла, и осью  $x$  - по одной из осей второго порядка.

	$E$	$2C_3$	$3U_2$	$I$	$2\tilde{S}_6$	$3\tilde{S}_4$
$m_z$	1	1	-1	1	1	-1
$\ell_{1z}$	1	1	1	1	1	1
$\ell_{2z}$	1	1	1	-1	-1	-1
$\ell_{3z}$	3	1	1	-1	-1	1
$m_x, m_y$	2	-1	0	+2	-1	0
$\ell_{1x}, \ell_{1y}$	2	-1	0	2	-1	0
$\ell_{2x}, \ell_{2y}$	2	-1	0	-2	1	0
$\ell_{3x}, \ell_{3y}$	2	-1	0	-2	1	0

Сравнивая эту таблицу с таблицей характеров неприводимых представлений точечной группы  $D_{3d}$ , изоморфной группе  $\tilde{D}_{3d}^6$ , найдем, что компоненты  $m_z, \ell_{1z}, \ell_{2z}, \ell_{3z}$  преобразуются по одномерным неприводимым представлениям группы  $D_{3d}$  (таблицу характеров ее неприводимых представлений см., напр. в [18]).  $x$ -и  $y$ -компоненты векторов  $\vec{m}$  и  $\vec{\ell}$ , преобразуются по одному и тому же изумерному представлению  $E_g$ , а векторов  $\vec{\ell}_1$  и  $\vec{\ell}_3$  - по  $E_u$ .

Зная неприводимые представления, по которым преобразуются компоненты  $\vec{m}$  и  $\vec{\ell}$ , легко написать самый общий вид разложения  $\Phi$  допускаемый симметрией кристалла.

Для этого следует учесть, например, что инвариант второго порядка можно составить только из величин, преобразующихся по одному неприводимому представлению.

Винклем пока члены второго порядка в разложении  $\Phi$ :

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{A_1}{2} \vec{\ell}_1^2 + \frac{A_2}{2} \vec{\ell}_2^2 + \frac{A_3}{2} \vec{\ell}_3^2 + \frac{B}{2} \vec{m}^2 + \\ & + \frac{d_1}{2} \ell_{1z}^2 + \frac{d_2}{2} \ell_{2z}^2 + \frac{d_3}{2} \ell_{3z}^2 + \frac{f}{2} m_z^2 + \quad (4) \\ & + \beta_1 (\ell_{1x} m_y - \ell_{1y} m_x) + \beta_2 (\ell_{2x} \ell_{3y} - \ell_{2y} \ell_{3x}), \end{aligned}$$

В выражении (4) для магнитной энергии имеются члены различной структуры, соответствующие различным типам спинового взаимодействия. Члены вида  $\alpha \vec{e}_z^2$  не зависят от ориентации вектора  $\vec{e}$ , а, тем самым, и самих спинов  $\vec{s}$ , относительно кристаллических осей и представляют собой обменное взаимодействие; члены же вида  $\alpha \vec{e}_z^2$  и  $\beta_z (\vec{e}_{xz} m_y - \vec{e}_{yz} m_x)$  возникают благодаря релаксационным взаимодействиям спин-решетка и магнитному дипольному взаимодействию и обуславливают магнитную анизотропию кристалла. Отношение энергии магнитной анизотропии к обменной  $\alpha/A$  пропорционально квадрату отношения скорости электронов в кристалле к скорости света  $(v/c)^2$  и обычно заключено в пределах  $10^{-2} - 10^{-5}$ .

Существенной особенностью кристаллов рассматриваемой симметрии является наличие в разложении термодинамического потенциала "смешанных" членов  $\vec{e}_{xz} m_y - \vec{e}_{yz} m_x$  и  $\vec{e}_{zx} \vec{e}_{zy} - \vec{e}_{zy} \vec{e}_{zx}$ . С математической точки зрения, они появляются, благодаря тому, что  $m_y$  — компоненты вектора  $\vec{m}$  и  $\vec{e}$ , (или  $\vec{e}_z$  и  $\vec{e}_3$ ) преобразуются по одинаковым представлениям.

В парамагнитной фазе все  $A=0$  и  $B=0$  и минимуму термодинамического потенциала отвечает состояние, в котором все  $\vec{e}$  и  $\vec{m}$  равны нулю. Переход происходит в точке обращения в цуль одного из  $A^{13}$ . Если бы взаимодействие спинов в кристалле было чисто обменным, то изве-

<sup>13)</sup> Мы будем считать, что  $B$  всегда больше нуля, ибо, в противном случае, кристалл оказался бы обычным обменным ферромагнетиком.

точки перехода от нуля отличался бы лишь вектор  $\vec{t}$ , стоящий при отрицательной  $A$  и, следовательно, в кристаллах рассматриваемой симметрии мог бы возникнуть один из следующих трех типов антиферромагнитной структуры:

$$1. \vec{t}_1 \neq 0, \vec{t}_2 = \vec{t}_3 = \vec{m} = 0, \vec{s}_1 = -\vec{s}_4 = -\vec{s}_3 = \vec{s}_2$$

Такую структуру имеет в действительности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$$2. \vec{t}_1 \neq 0, \vec{t}_1 = \vec{t}_3 = \vec{m} = 0, \vec{s}_1 = -\vec{s}_2 = \vec{s}_3 = -\vec{s}_4,$$

то есть структура  $\text{C}_{\text{t}_2}\text{O}_3$

$$\text{и } 3. \vec{t}_3 \neq 0, \vec{t}_1 = \vec{t}_2 = \vec{m} = 0, \vec{s}_1 = \vec{s}_2 = -\vec{s}_3 = -\vec{s}_4$$

Однако, в действительности из-за релятивистских взаимодействий, приводящих к появлению члена  $t_{1x}m_y - t_{1y}m_x$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  к основному антиферромагнитному распределению спинов, описываемому вектором  $\vec{t}_1$ , добавится малый вектор  $\vec{m}$  и кристалл станет ферромагнитным. Этот ферромагнетизм как видно, будет уже не обменной, а релятивистской природы. По той же причине антиферромагнитная структура  $\text{C}_{\text{t}_2}\text{O}_3$  будет определяться совместно векторами  $\vec{t}_2$  и  $\vec{t}_3$ .

### Ферромагнетизм $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Изучим подробнее магнитное строение  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Вокруг точки перехода  $\vec{m}$  и  $\vec{t}$  малы и для их определения достаточно рассмотреть лишь член второго порядка в разложении термодинамического потенциала, прибавив к нему обменный член четвертого порядка  $C\vec{t}^4/4$ , поскольку

остальные члены четвертого порядка малы по сравнению с этим. Тогда  $\Phi$  записывается в виде

$$\Phi = \frac{A}{2} l^2 + \frac{B}{2} m_x^2 + \frac{\alpha}{2} l_z^2 + \frac{\beta}{2} m_z^2 + \\ + \beta (l_x m_y - l_y m_x) + \frac{C}{4} l^4$$

Здесь мы опустили индекс "1" у всех букв.

Минимум  $\Phi$  при заданном значении модуля  $\vec{l}$  определяется уравнениями

$$\begin{aligned} \beta m_y &= \lambda l_x & B m_x - \beta l_y &= 0 \\ -\beta m_x &= \lambda l_y & B m_y + \beta l_x &= 0 \\ \alpha l_z &= \lambda l_z & (B + \epsilon) m_z &= 0 \end{aligned}$$

$$l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = l^2$$

Эта система имеет два решения:

$$I \quad \vec{m} = 0, \quad l_x = l_y = 0, \quad l_z$$

$$II \quad l_z = 0, \quad m_z = 0, \quad m_x = \frac{\beta}{B} l_y, \quad m_y = -\frac{\beta}{B} l_x$$

В состоянии I спины ионов направлены по оси кристалла, и ферромагнетизм отсутствует. В состоянии II спины лежат в плоскости (111); при этом возникает спонтанный магнитный момент, перпендикулярный вектору  $\vec{l}$ , величина  $m = |\beta| l / B$ . Как мы уже говорили,  $|\beta| / B \sim 10^{-2} - 10^{-4}$  откуда следует  $m/l \sim 10^{-2} - 10^{-5}$  в соответствии с экспериментальным значением  $m/l = 2 \cdot 10^{-4}$ . Таким образом, в состоянии II спины  $\vec{s}_1, \vec{s}_2$  и  $\vec{s}_2, \vec{s}_3$  уже больше не компенсируются, а повернуты друг относительно друга на малый угол порядка  $10^{-4}$ , как показано на рис. 2.

Направление вектора  $\vec{e}$  в плоскости (111) членами второго порядка в разложении  $\Phi$  не определяется. Для этого нужно рассмотреть инвариант наиболее низкого порядка, который можно составить из  $e_x$  и  $e_y$ . Таковым является  $(e_x + ie_y)^6 + (e_x - ie_y)^6$  и в зависимости от коэффициента при нем  $\vec{e}$  будет лежать либо в направлении одной из осей второго порядка, либо в одной из плоскостей симметрии. Все эти результаты находятся, разумеется, в полном согласии с результатами, полученными нами ранее из соображений симметрии.

Фактически из двух возможных структур I и II осуществляется та, которой соответствует наименьшее значение термодинамического потенциала.

В случае I  $\Phi_I = A\ell^3/2 + \alpha\ell^3/2 + C\ell^4/4$ , а в случае II  $\Phi_{II} = A\ell^3/2 - \beta^2\ell^3/2B + C\ell^4/4$ . Минимизируя их по  $\ell^2$  получим

$$\Phi_I = -\frac{1}{4} \frac{(A+\alpha)^2}{C} \quad \Phi_{II} = -\frac{1}{4} \frac{\left(A - \frac{\beta^2}{B}\right)^2}{C}$$

$$\ell^2 \approx -\frac{A}{C}$$

Поскольку  $\alpha \sim \beta \sim (v/c)^2$ , то пренебрегая членами порядка  $(v/c)^4$ , получим окончательно

$$\Phi_I \approx -\frac{1}{4} \frac{A^2}{C} - \frac{Ad}{2C} \quad \Phi_{II} \approx -\frac{1}{4} \frac{A^2}{C}$$

Следовательно, тот или иной вариант будет возникать в зависимости от знака  $d$ . Галлом и другим [15] было установлено, что при  $250^\circ\text{K} < T < 950^\circ\text{K}$  спины лежат в плоскости (111), а при  $T < 250^\circ\text{K}$  в направлении  $B_1D$ ,

откуда  $\alpha > 0$  при  $250^\circ < T < 950^\circ\text{K}$  (плюсним, что  $A < 0$ )  
и  $\alpha < 0$  при  $T < 250^\circ\text{K}$ .

Для нахождения зависимости  $\ell$  и  $m$  от температуры вблизи точки перехода положим как обычно  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$ ,  
откуда

$$\ell = \sqrt{\frac{\lambda}{C}(T_k - T)}, \quad m = \frac{161}{B} \sqrt{\frac{\lambda}{C}(T_k - T)}$$

Вдали от точки перехода  $\overrightarrow{\ell}$  уже не мало и разложение по его степеням, вообще говоря, некорректно. Однако, сохраняет смысл разложение по степеням единичного вектора  $\vec{\gamma}$  в направлении  $\overrightarrow{\ell}$ . Разложение по степеням  $\vec{m}$ , разумеется всегда возможно ввиду его малости.

Выпишем инварианты четвертого порядка по  $\vec{\gamma}$  и  $\vec{m}$ , содержащие  $\vec{m}$  только в степенях не выше второй (инварианты в которые  $\vec{m}$  входит в более высокой степени, преобразимо иены). Здесь, как и раньше, следует различать чисто обменные инварианты, затем инварианты смешанной природы и, наконец, релятивистские инварианты. Отношение энергии, соответствующей смешанным инвариантам, к обменной пропорционально  $(v/c)^2$ , а энергии, соответствующей релятивистским, —  $(v/c)^4$ , отчего последние мы будем иногда называть дважды релятивистскими.

Для кристалла с симметрией  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  всего имеется один обменный инвариант четвертого порядка:

$$(\vec{m} \cdot \vec{\gamma})^2;$$

два смешанных:

$$(\vec{m} \cdot \vec{\gamma})_{m_2} \gamma_2, \quad \gamma_2^2 m^2;$$

и 5 дважды релятивистских инвариантов:

$$[(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - (\gamma_x - i\gamma_y)^3] \gamma_2, \quad [(\gamma_x + i\gamma_y)^3 + (\gamma_x - i\gamma_y)^3] m_2,$$

$$\gamma_2^4, \quad (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x)^2, \quad \gamma_2^2 (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x).$$

Из них для нас будут существенны только общий квадрант и первые три релятивистских, остальные же, как можно убедиться в дальнейшем, мало по сравнению с ними. Кроме того, нам понадобится еще один триада релятивистский инвариант  $(\gamma_x + i\gamma_y)^6 + (\gamma_x - i\gamma_y)^6$ ; отношение соответствующей ему энергии к общей пропорционально  $(v/c)^6$

Окончательно термодинамический потенциал замечается в виде:

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{a}{2} \gamma_z^2 + \frac{B}{2} m^2 + g(\gamma_x m_y - \gamma_y m_x) + \\ & + \frac{b}{2} m_z^2 + \frac{\Delta}{2} (\vec{\gamma} \vec{m})^2 + \frac{d}{24} [(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - \\ & - (\gamma_x - i\gamma_y)^3] \gamma_z + \frac{f}{2} [( \gamma_x + i\gamma_y )^3 + (\gamma_x - i\gamma_y )^3] \times (5) \\ & \times m_2 + \frac{e}{2} [(\gamma_x + i\gamma_y)^6 + (\gamma_x - i\gamma_y)^6] + \frac{g}{4} \gamma_z^4 \end{aligned}$$

По поводу выражения (5) нам хотелось бы сделать следующее замечание. Теория фазовых переходов второго рода Ландау основана на предположении о возможности разложения термодинамического потенциала  $\Phi$  вблизи точки перехода по некоторому малому параметру (разложение (2)). Этим малым параметром может быть степень упорядочения в сплавах, плотность сверхтекучей компонента гелия, число сверхпроводящих электронов и т.д. Такое предположение справедливо лишь в том случае, если термодинамический потенциал не имеет в точке фазового перехода второго рода особенности как функция температуры. Однако, есть веские основания (в том числе работа Оксагера по фазово-

му переходу в двухмерной ячейковой решетке [13], а также последнее измерение теплоемкости сверхтекучего геля [20]) предполагать, что такая особенность в действительности существует. В этом случае сделанные выше выводы о поведении кристаллов  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  будут несправедливы. Однако, разложение (5) сохранит силу и при этих условиях, поскольку оно на самом деле представляет собой разложение по степеням  $(v/c)^2$ . Действительно, единственным обобщенным инвариантам, содержащим  $\vec{m}$  в степени не выше второй является  $(\vec{g} \cdot \vec{m})^2$ . Все остальные инварианты или будут содержать  $\vec{m}$  в более высоких степенях (т.е. будет порядка  $(v/c)^4$  и выше) или будут представлять собой релятивистские инварианты различных степеней по  $(v/c)^2$ . Таким образом, все следующие же расложения (5) выводы будут справедливы независимо от того, имеет ли термодинамический потенциал особенность в точке фазового перехода или нет.

Спредадим магнитное строение  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  при температурах, лежащих между точкой перехода в параграфитное состояние и точкой перехода из состояния I в состояние II, однако, не слишком близко к ним. В этой области  $a \gg d, e, f$  и  $g$ , поскольку  $d/a \sim f/a \sim g/a \sim (v/c)^2$ ,  $e/a \sim (v/c)^2$

Перепишем выражение для  $\Phi(5)$ , введя полярные координаты для вектора  $\vec{g}$  и отбросив член  $g d_2^{4/4}$  как можно легко убедиться в дальнейшем, несущественный в этой области:

$$\Phi = \frac{g}{2} \cos^2 \theta + \frac{\beta}{2} m_z^2 + g \sin \theta (m_x \cos \varphi - \\ - m_y \sin \varphi) + \frac{\delta}{2} m_z^2 + \frac{\gamma}{2} [m_z \cos \theta + \\ + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)]^2 + d \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + \\ + e \sin^6 \theta \cos 6\varphi + f m_z \sin^3 \theta \cos 3\varphi. \quad (3a)$$

Минимуму  $\Phi$  отвечают  $\vec{m}, \theta, \varphi$ , удовлетворяющие следующей системе уравнений

$$-a \cos \theta \sin \theta + g \cos \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + \omega [m_z \cos \theta + \\ + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)] [-m_z \sin \theta + \cos \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)] + \\ + d \sin^2 \theta / (3 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \sin 3\varphi + 6e \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi + \\ + 3f m_z \cos \theta \sin^2 \theta \cos 3\varphi = 0$$

$$-g \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi) + \omega [m_z \cos \theta + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi) + \\ + m_y \sin \varphi] \sin \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + 3d \cos \theta \sin^3 \theta \cos 3\varphi - \\ - 6e \sin^6 \theta \sin 6\varphi - 3f m_z \sin^3 \theta \sin 3\varphi = 0$$

$$B m_x - g \sin \theta \sin \varphi + \omega [m_z \cos \theta + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)] \times \\ \times \sin \theta \cos \varphi = 0$$

$$. B m_y + g \sin \theta \cos \varphi + \omega [m_z \cos \theta + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)] \times \\ \times \sin \theta \sin \varphi = 0$$

$$(B + \delta) m_z + \omega [m_z \cos \theta + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)] \cos \theta - \\ + f \sin^3 \theta \cos 3\varphi = 0$$

Из последних трех уравнений находим

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{q}{B} \sin \theta \sin \varphi & m_y &= -\frac{q}{B} \sin \theta \cos \varphi \\ m_z &= -\frac{d}{B} \sin^3 \theta \cos 3\varphi \end{aligned} \quad (6)$$

Подставляя эти значения в первые два уравнения и пренебрегая малыми членами, получим

$$\sin \theta (a \cos \theta + d \sin^3 \theta \sin 3\varphi) = 0$$

$$\sin^3 \theta \cos 3\varphi (d \cos \theta - 4e \sin^3 \theta \sin 3\varphi) = 0$$

Эта система уравнений имеет три решения:

$$I. \quad \theta = 0, \vec{m} = 0;$$

$$II. \quad \theta = \frac{\pi}{2} - \frac{d}{a}, \varphi = \frac{\pi}{2}, m_x = \frac{q}{B}, m_y = m_z = 0 \quad (7)$$

$$III. \quad \theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0, m_x = 0, m_y = -\frac{q}{B}, m_z = -\frac{d}{B}$$

Таким образом, при не слишком малых  $a$  кристалл  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может находиться в трех магнитных состояниях. В состоянии I все спины направлены по оси [111] и ферромагнетизм отсутствует. В состоянии II антиферромагнитная часть спинов лежит в одной из плоскостей симметрии под наименьшим углом к плоскости (111); спонтанный магнитный момент  $m_0 = qV/B \sim (v/c)^2$  направлен по оси второго порядка, перпендикулярной антиферромагнитной части спинов. В состоянии III антиферромагнитная часть спинов направлена по одной из осей второго порядка; спонтанный магнитный момент

имеет такую же величину, как и в состоянии II,  $m_0 = 141/B$  и лежит в плоскости симметрии, перпендикулярной упомянутой оси второго порядка под малым (порядка  $\frac{f}{q} \sim (v/c)^2$ ) углом к плоскости (111) (см. рис. 4).

Легко видеть, что найденные нами решения находятся в полном соответствии с результатами, полученными нами ранее из соображений симметрии.

Согласно измерениям Нээля и Потенса [2]  $m_0 = 0,4 CGSM, \pm B$ , которое есть обратная величина магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе<sup>1)</sup>,  $B = 5 \cdot 10^4$ . Отсюда находим для  $q$  значение  $2 \cdot 10^4$ .

В действительности, при заданных температуре и давлении осуществляется то из трех состояний, которому соответствует наименьшее значение  $\Phi$ . Используя (7), находим

$$\Phi_I = \frac{a}{2}, \quad \Phi_{II} = -\frac{q^2}{2B} - \frac{d^2}{4q} - e, \quad \Phi_{III} = -\frac{q^2}{2B} + e$$

Поскольку, вообще говоря,  $|a| \gg q^2/2B, d^2/4q, |e|$ ,

то при  $a > 0$  осуществляется состояние II, если  $e > -d^2/8q$  (что согласно [15] и имеет место при  $250^\circ < T < 950^\circ \text{K}$ ) и состояние III, если  $e < -d^2/8a$ . При  $a < 0$  осуществляется состояние I (согласно [2, 15], это имеет место при  $T < 250^\circ \text{K}$ ).

При некотором значении  $a$  близком к нулю происходит переход между состоянием I и состоянием II (или III). Характер этого перехода можно определить на основании

---

1) Действительно, в парамагнитной фазе термодинамический потенциал  $\Phi$  имеет вид  $\Phi = B m_z^2 / 2 + B m_x^2 / 2$ . Откуда, так как  $\partial \Phi / \partial m_z = \vec{H}$  имеем  $m_x = H_x / B$ ,  $m_y = H_y / B$ ,  $m_z = H_z / (g + b)$  причем  $b / B \ll 1$ .

соображений симметрии, не прибегая к решению соответствующих уравнений. Действительно, из изложенной выше теории Ландау следует, что переход второго рода возможен лишь между такими двумя состояниями, у которых группа симметрии одного является подгруппой группы симметрии другого. В разделе о магнитной симметрии мы нашли классы симметрии состояний I, II, III. Уже сразу видно, что переход второго рода между состоянием I и III и состояниями II и III заранее невозможно. Группа симметрии состояния II является подгруппой класса симметрии состояния I. Однако, для того, чтобы переход второго рода между этими состояниями мог действительно осуществляться, необходимо, чтобы в разложении термодинамического потенциала вблизи точки перехода отсутствовали члены третьего порядка [7, 8].

В случае перехода второго рода из более симметричного состояния I в менее симметричное II, малые параметры по которым происходит разложение являются  $\gamma_x \pm \gamma_y$ . Разложение должно быть инвариантным относительно группы магнитной симметрии состояния I, то есть (см. §3) относительно

$$2C_3, 30_1, \tilde{\Gamma}, 2\tilde{S}_6, 3\tilde{\sigma}_A$$

(Следует обратить внимание на то, что эта группа не содержит элемента  $R$  и формально совпадает с обычной (не магнитной) пространственной группой кристалла  $\tilde{\mathfrak{D}}_{3h}^6$ ). Легко проверить, что такая симметрия допускает существование инварианта третьего порядка

$$(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - (\gamma_x - i\gamma_y)^3,$$

и следовательно переход I  $\rightleftharpoons$  II не может осуществляться в качестве перехода второго рода.

Рассмотрим поведение кристалла  $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$  вблизи точки перехода первого рода из состояния II в I. В этом случае в разложении термодинамического потенциала (5) достаточно удержать лишь следующие члены:

$$\Phi = \frac{q}{2} \gamma_2^2 + \frac{B}{2} m^2 + g(\gamma_x m_y - \gamma_y m_x) + \frac{d}{2} (\bar{\gamma})^2 + \frac{d}{2i} [(\gamma_x + i\gamma_y)^2 - (\gamma_x - i\gamma_y)^2] \gamma_2 + \frac{g}{4} \delta_2^2.$$

Выразив  $m$  через  $\bar{\gamma}$  и снова вводя для  $\bar{\gamma}$  полярные координаты, получим

$$\Phi = -\frac{q^2}{2\theta} + \frac{1}{2} a' \cos^2 \theta + \frac{g}{4} \cos^4 \theta + d \cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \phi$$

где  $a' = a + q^2/B$

В состоянии I  $\cos \theta = 1$ , а в состоянии II  $\sin^2 \theta = \pm 1$  поэтому, считая  $\theta < \frac{\pi}{2}$ , имеем

$$\Phi_I = -\frac{q^2}{2a} + \frac{a'}{2} + \frac{g}{4},$$

$$\Phi_{II} = \Phi_I - \frac{a'}{2} \sin^2 \theta - \frac{g}{4} (1 + \cos^2 \theta) \sin^2 \theta - d \cos \theta \sin^2 \theta.$$

Угол  $\theta$  определяется из уравнения

$$-\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \theta} = a' \cos \theta + g \cos^3 \theta - d \sin^3 \theta + 3/d \cos^2 \theta \sin \theta = 0$$

В самой точке перехода  $\Phi_I = \Phi_{II}$ ,  $\frac{\partial \Phi_I}{\partial \theta} = 0$  что дает следующие два уравнения для определения

угла  $\theta_k$  и величины  $a'_k$ :

$$|dI| \operatorname{tg}^2 \theta_k - a'_k \operatorname{tg}^2 \theta_k - 3|dI| \operatorname{tg} \theta_k - a^2 - g = 0$$

$$(a'_k + \frac{g}{2}) \operatorname{tg}^2 \theta_k + 3|dI| \operatorname{tg} \theta_k + a'_k + g = 0$$

откуда

$$|dI| \operatorname{tg}^2 \theta_k + \frac{g}{2} \operatorname{tg} \theta_k - |dI| = 0$$

и

$$\operatorname{tg} \theta_k = - \frac{g}{4|dI|} + \sqrt{\frac{g^2}{16|dI|^2} + 1}$$

Вычислим далее значение спонтанного магнитного момента  $m_k$  в точке перехода и теплоту перехода.

Используя (6), найдем

$$m_k = \frac{141}{B} \sin \theta_k$$

или

$$\sin \theta_k = \frac{m_k}{m_0}$$

где  $m_0$  — магнитный момент вдали от точки перехода.

Далее имеем

$$\Delta S_{I,j} = - \frac{\partial}{\partial T} (\Phi_I - \Phi_j) = - \frac{1}{2} \left( \frac{da'}{dT} \right)_k \sin^2 \theta_k$$

откуда теплота перехода

$$q_{I,j} = - \frac{T_k}{2} \left( \frac{da'}{dT} \right)_k \left( \frac{m_k}{m_0} \right)^2$$

Теперь мы можем полностью описать поведение кристалла  $\alpha - Fe_2O_3$  при изменении температуры.

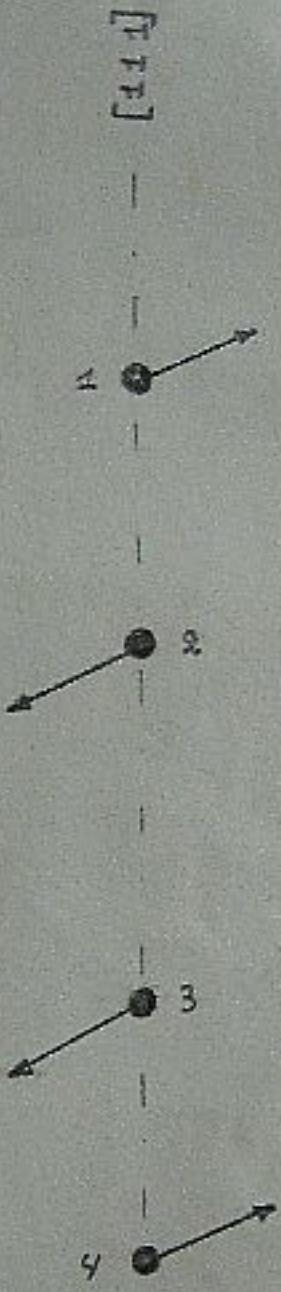


Рис. 4. Проекция спинов ионов  $\text{Fe}^{+3}$  на плоскость симметрии.

При температурах  $T > 950^{\circ}\text{K}$  кристалл находится в парамагнитном состоянии. В точке  $T = 950^{\circ}\text{K}$  происходит переход в состояние, при котором в первом приближении спины ионов  $\text{Fe}^{+3}$  отличаются лишь знаком, причем  $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = -\vec{S}_3 = \vec{S}_4$  и направлены вдоль линии пересечения плоскости (111) и одной из плоскостей симметрии. В следующем приближении спины  $\vec{S}_1, \vec{S}_2$  и  $\vec{S}_2, \vec{S}_3$  оказываются повернутыми на встречу друг другу вокруг оси кристалла [111] на малый угол порядка  $10^{-4}$ , благодаря чему возникает спонтанный магнитный момент, составляющий 0,04% от номинального и направленный по оси второго порядка. Такую картину возникновения ферромагнетизма внесли предложили А.С.Боровик-Романов и М.Н.Орлова [3]. Кроме того, спины в действительности не лежат в плоскости (111), а составляют с ней малый угол порядка  $(v/c)^2$  (см. рис. 4). При подходе к  $T = 250^{\circ}\text{K}$  со стороны высоких температур угол спинов с осью [111] начинает быстро уменьшаться. При  $T = 250^{\circ}\text{K}$  он достигает некоторого критического значения  $\theta_K$ , а спонтанный магнитный момент падает до значения  $m_K$ . При  $T = 250^{\circ}\text{K}$  происходит фазовый переход первого рода, при котором спины скачком переходят в направление [111], а спонтанный магнитный момент пропадает. При  $T < 250^{\circ}\text{K}$  кристалл находится в антиферромагнитном состоянии со спинами ориентированными вдоль оси кристалла; ферромагнетизм в этом состоянии отсутствует.

Поведение  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  в магнитном поле

Наибольший интерес представляет поведение в магнитном поле ферромагнитной модификации  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , поскольку его магнитные свойства в чисто антиферромагнитном состоянии 1 являются обычными для любого антиферромагнетика.

Мы ограничимся рассмотрением не слишком сильных магнитных полей  $H^2 \ll ab$ , ибо при полях  $H^2 \sim ab$  может произойти переход из состояния II в состояние I, сопровождающийся разрушением ферромагнетизма. К тому же эти поля для известных антиферромагнетиков при температурах порядка сотен градусов достигают величин  $10^5 - 10^6$  Оэ.

В присутствии внешнего магнитного поля термодинамический потенциал имеет вид<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \widetilde{\Phi} = \Phi - \vec{m} \cdot \vec{H} = & \frac{a}{2} \cos^2 \theta + \frac{b}{2} m_z^2 + \frac{c}{2} m_x^2 + \\ & + g \sin \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + \frac{d}{2} [m_x \cos \theta + \\ & + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)]^2 + d \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + (7) \\ & + e \sin^6 \theta \cos 6\varphi + f m_z \sin^3 \theta \cos 3\varphi - \vec{m} \cdot \vec{H}, \end{aligned}$$

Рассмотрим сначала предельный случай очень слабых полей, напряженность которых мала по сравнению с энергией анизотропии в плоскости (111). Последняя выражается членами  $d \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi$  и  $e \sin^6 \theta \cos 6\varphi$ .

Поскольку при условии  $H^2 \ll ab$   $\cos \theta$  незначиму-

1)  $\Phi$  есть термодинамический потенциал в переменных  $p, T, \vec{m}$ , потенциал же  $\widetilde{\Phi}$  - в переменных  $p, T$  и  $\vec{H}$  то есть  $(\delta \widetilde{\Phi})_{T,p} = -\vec{m} d\vec{H}$ , и именно он должен быть минимальным при заданном значении  $\vec{H}$ .

остается малой величиной порядка  $d/a$ , энергия анизотропии по порядку величины равна  $e + d^2/a$ . Энергия магнитного поля в основном слагается из энергии спонтанного магнитного момента  $m_0 = 191/B$  в этом поле  $H_0 = 191/B$ .

Таким образом, критерий слабости поля может быть выражен следующим образом  $H_0 = 191/B \ll d^2/a + e$  или  $H \ll H^* = 6B(e + d^2/4a)/191$  (в качестве  $H^*$  мы сразу ввели величину, удобную для дальнейших вычислений).

В отсутствии поля кристалл находится в состоянии II. При этом спонтанный магнитный момент его направлен по оси  $x$ ,  $\psi = \frac{\pi}{2}$  и  $\Theta = \frac{\pi}{2} - \frac{d}{a}$ . В слабом магнитном поле термодинамический потенциал будет квадратичной функцией от компонента напряженности, а величины  $m_x = \frac{191}{B}, m_y, m_z, \frac{\pi}{2} - \psi$  и  $\frac{\pi}{2} - \frac{d}{a} - \Theta$  линейными функциями напряженности. Введем обозначения

$$m'_x = m_x - \frac{191}{B}, \quad \alpha = \frac{\pi}{2} - \psi, \quad \delta = \frac{\pi}{2} - \frac{d}{a} - \Theta$$

и разложим  $\tilde{\Phi}$  с точностью до квадратов этих величин.

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = & -\frac{q^2}{2e} - \frac{d^2}{2a} - e + \frac{q}{2}\alpha^2 + \frac{dq}{a} \alpha m'_x + \left( \frac{q^2}{2e} + \frac{2q^2}{2B^2} + \right. \\ & + \frac{q}{2} \frac{d^2}{a} + 18e) \alpha^2 + q \left( 1 + \frac{2}{B} \right) \alpha m_y + \left( \frac{2qd}{B^2} - 3f \right) \alpha m_z + \\ & + \frac{B}{2} m'^2_x + \frac{B+2}{2} m^2_y + \frac{B+6}{2} m^2_z + \frac{2d}{z} m_y m_z - H_x m'_x - H_y m_y - H_z m_z \end{aligned}$$

Введем, далее, вместо  $m_y$  величину  $m'_y = m_y + \frac{q}{B} \alpha \approx \tilde{\Phi}$  тогда перешедшись в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = & \frac{q}{2} \alpha^2 + \frac{dq}{a} \alpha m'_x + \frac{B}{2} m'^2_x - H_x m'_x + \frac{B+2}{2} m'^2_y + \\ & + \frac{B+6}{2} m^2_z + \frac{2d}{a} m_z m'_y - 3f \alpha m_z + \frac{q}{B} H_y \alpha + 18e' \alpha^2 - \\ & - H_y m'_y - H_z m_z. \end{aligned}$$

где мы обозначили через  $e'$  величину  $e' \sim -B/4a$  и отбросили несущественные постоянные члены.

Определив  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $m_x'$ ,  $m_y'$ , и  $m_z'$  из условия минимума  $\Phi$ , получим следующую систему уравнений

$$\alpha d + \frac{dq}{a} m_x' = 0$$

$$B m_x' + \frac{dq}{a} \alpha - H_x = 0$$

$$36e'\alpha + \frac{q}{B} H_y - 3f m_z = 0$$

$$(B + \delta) m_y' + \frac{2d}{a} m_z - H_y = 0$$

$$(B + \delta) m_z + \frac{2d}{a} m_y' - 3f \alpha - H_z = 0.$$

откуда после несложных вычислений, сохранив только наименьшие по порядку величины члены, находим для  $\alpha$  и  $\alpha'$ :

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{dq}{a^2 B} H_x \\ \alpha' &= -\frac{q}{36e'B} H_y + \frac{f}{12e'B} H_z, \end{aligned} \quad (8)$$

для компонент магнитного момента

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{|B|}{B} + \frac{H_{3c}}{B} \\ m_y &= \frac{q^2}{36e'B^2} H_y - \frac{qf}{12e'B^2} H_z \\ m_z &= \frac{H_z}{B + \delta} - \frac{qf}{12e'B^2} H_y, \end{aligned} \quad (9)$$

и для магнитной восприимчивости

$$\chi_{xx} = \frac{1}{B}, \quad \chi_{zz} = \frac{1}{B+\epsilon}, \quad \chi_{yy} = -\frac{g^2}{36e'B^2}, \quad \chi_{yz} = -\frac{gf}{12e'B^2}.$$

Характерно, что, в то время как  $\chi_{xx}, \chi_{zz}, \chi_{yz}$  по порядку величины равны восприимчивости в паарамагнитной фазе  $1/B$ ,  $\chi_{yy}$  имеет, как легко убедиться, гораздо большее значение порядка  $(v/c)^2$ .

Обращение  $\chi_{yy}$  и  $\chi_{yz}$  в нуль не является случайным. Термодинамический потенциал  $\tilde{\Phi}$  как функция компонент напряженности поля, очевидно, должен оставаться инвариантным относительно всех преобразований симметрии кристалла. Выше мы установили, что группа симметрии состояния П состоит из элементов  $U_2$ ,  $I$  и  $T_d$ . Самая общая комбинация из  $H_x$ ,  $H_y$  и  $H_z$ , инвариантная относительно этих преобразований, есть

$$\tilde{\Phi} = -m_x H_x - \frac{1}{2} \chi_{xx} H_x^2 - \frac{1}{2} \chi_{yy} H_y^2 - \frac{1}{2} \chi_{zz} H_z^2 - \chi_{yz} H_y H_z,$$

откуда для магнитного момента получается выражение типа (9).

Перейдем к обратному предельному случаю  $H \gg H^*$ . В этом случае членами, представляющими энергию анизотропии в выражении для термодинамического потенциала, можно пренебречь. Кроме того, поскольку мы предполагаем  $H^2 \ll ab$  можно пренебречь малым отклонением угла  $\theta$  от прямого.

После этого  $\tilde{\Phi}$  записывается в виде:

$$\tilde{\Phi} = \frac{B}{2} m_x^2 + \frac{B}{2} m_y^2 + g(m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) - \\ + \frac{D}{2} (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)^2 - \vec{m} \cdot \vec{H}.$$

Выразим магнитный момент  $\vec{m}$  через внешнее поле и угол  $\psi$ :

$$\begin{aligned} -q \sin \varphi + D(m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi) \cos \psi + B m_z &= H_x \\ q \cos \varphi + D(m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi) \sin \psi + B m_y &= H_y \\ (B + \epsilon) m_z &= H_z, \end{aligned}$$

и далее

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{q}{B} \sin \varphi + \frac{H_x}{B} - \frac{D}{B(B+D)} (H_x \cos \varphi + H_y \sin \varphi) \cos \psi \\ m_y &= -\frac{q}{B} \cos \varphi + \frac{H_y}{B} - \frac{D}{B(B+D)} (H_x \cos \varphi + H_y \sin \varphi) \sin \psi \\ m_z &= \frac{H_z}{B+\epsilon} \end{aligned}$$

Введем на плоскости  $xy$  полярные координаты для  $H_x$  и  $H_y$ :  $H_x = H_t \cos \psi$  и  $H_y = H_t \sin \psi$  и спроектируем  $\vec{m}_t$  на направление  $\vec{H}_t$  и перпендикулярное ему направление:

$$\begin{aligned} m_{||} &= -\frac{q}{B} \sin(\psi - \varphi) + \frac{H_t}{B} - \frac{D H_t}{B(B+D)} \cos^2(\psi - \varphi) \\ m_{\perp} &= \frac{q}{B} \cos(\psi - \varphi) - \frac{D H_t}{B(B+D)} \cos(\psi - \varphi) \sin(\psi - \varphi) \\ m_z &= \frac{H_z}{B+\epsilon} \end{aligned} \quad (10)$$

Исключим теперь  $\vec{m}$  из выражения для термодинамического потенциала и опустим в нем члены, не зависящие от

$$\tilde{\Phi} = \frac{q}{B} H_t \sin(\psi - \varphi) + \frac{D H_t^2}{2B(B+D)} \cos^2(\psi - \varphi) \quad (11)$$

$\psi$  как функция  $H_t$  определяется из уравнения:

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \varphi} = -\frac{q}{B} H_t \cos(\psi - \varphi) + \frac{D H_t^2}{B(B+D)} \cos(\psi - \varphi) \sin(\psi - \varphi),$$

которое имеет два решения

$$1) \cos(\psi - \varphi) = 0$$

$$2) \sin(\psi - \varphi) = \frac{q(B+2)}{2H_t}$$

Их соответствуют следующие значения химического потенциала

$$\widetilde{\Phi}_1 = -\frac{191}{B} H_t \quad \widetilde{\Phi}_2 = \frac{2H_t^2}{2B(B+2)} + \frac{q^2(B+2)}{2\beta D},$$

причем, знак разности

$$\widetilde{\Phi}_2 - \widetilde{\Phi}_1 = \frac{D}{2B(B+2)} \left( H_t + \frac{191(B+2)}{D} \right)^2$$

совпадает со знаком  $D$ .

Таким образом в полях  $H \gg H^*$  кристалл может находиться в зависимости от знака  $D$  в двух состояниях.

При  $D > 0$ ,  $\varphi = \psi + \frac{\pi}{2}$  и

$$m_0 = \frac{191}{B} + \frac{H_t}{B}, \quad m_1 = 0, \quad m_2 = \frac{H_t}{B+2}$$

Спонтанный магнитный момент, лежащий в плоскости  $xy$  направлен по полю, а антиферромагнитные составляющие синхрон - перпендикулярно ему. При этом, в отличие от обычных антиферромагнетиков, магнитная восприимчивость оказывается практически изотропной. Это обстоятельство для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  было отмечено в работе Ноэля и Потене [2], что свидетельствует в пользу положительности  $D$ .

При  $D < 0$  из (10) получается

$$m_0 = \frac{H_t}{B+2}, \quad m_1 = 0, \quad m_2 = \frac{H_t}{B}$$

Восприимчивость резко анизотропна в направлении оси кристалла, а спонтанный магнитный момент вообще отсутствует, то есть кристалл ведет себя как обычный антиферромагнетик.

На рис. 5а и 5б схематически изображена зависимость  $m_4$  от поля, для разных знаков  $\mathcal{D}$ .

Остановимся, наконец на области магнитных полей  $H_t \sim H^*$ . В этом случае, как можно показать путем несложных, но громоздких вычислений, к выражению (11) для термодинамического потенциала следует прибавить член  $e' \cos 6\psi$  представляющий собой энергию анизотропии:

$$\widetilde{\Phi} = \frac{g}{B} H_t \sin(\psi - \varphi) + \frac{e' H_t^2}{2B(c+2)} \cos^2(\psi - \varphi) + e' \cos 6\psi \quad (12)$$

Для магнитного же момента по-прежнему остается справедливым выражение (10).

При  $H_t \sim H^*$  второй член в (12) мал по сравнению с первым, поскольку  $H^* = 6Be'/191$  и  $gH^*/B \sim (v/c)^6$ , а  $H^{*2}/B \sim (v/c)^8$ . Поэтому окончательно можно написать следующее выражение для  $\widetilde{\Phi}$ :

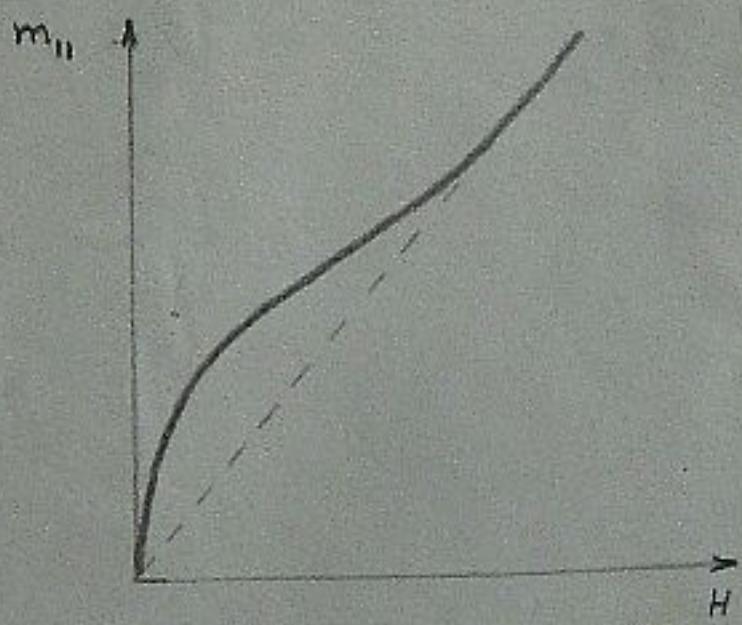
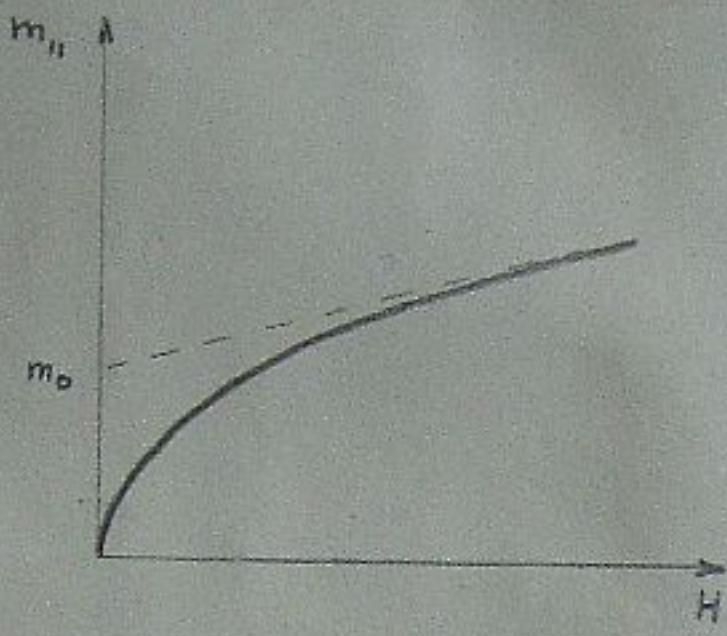
$$\widetilde{\Phi} = \frac{g}{B} H_t \sin(\psi - \varphi) + e' \cos 6\psi \quad (13)$$

и уравнение, определяющее  $\psi$ :

$$gH_t \cos(\psi - \varphi) + 6e'B \sin 6\psi = 0$$

Это уравнение и выражение (13) можно привести к безразмерному виду, вместо  $H_t$  (вместо  $H_t$ ) переменную  $h = H_t / H^*$ :

$$\begin{aligned} \widetilde{\Phi} / e' &= 6h \sin(\psi - \varphi) + \cos 6\psi \\ h \cos(\psi - \varphi) + \sin 6\psi &= 0 \end{aligned} \quad (14)$$



6

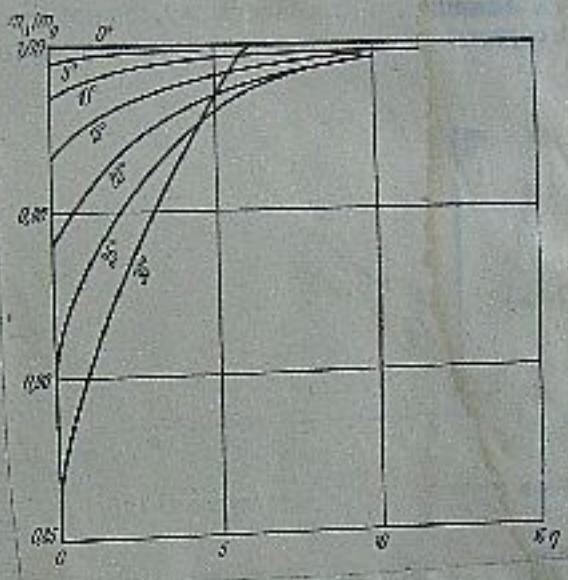


Рис. 6. Равновесные кривые намагничения для различных направлений внешнего поля. Цифры на кривых указывают значения угла  $\Psi$ .

На рис.6 приведены равновесные кривые намагничения, подсчитанные путем численного решения уравнения (14).

По оси ординат здесь отложена величина  $m_t = \frac{H_t}{B}$ , измеренная в единицах спонтанного магнитного момента  $m_0 = \frac{14}{B}$ .

Помимо равновесных решений уравнения (14) содержит неравновесные решения гистерезисного типа. Область, вне которой гистерезис уже во всяком случае невозможен, определяется двумя известными условиями  $\partial\Phi/\partial\psi = \partial^2\Phi/\partial\psi^2 = 0$ , что дает уравнения граничной кривой в параметрической форме:

$$\begin{aligned} h \cos(\psi - \varphi) + s_h b \psi &= 0 \\ h \sin(\psi - \varphi) + t \cos b \psi &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

На рис.7 схематически изображены типичные кривые гистерезиса, даваемые уравнением (14) и условиями (15).

### $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Остановимся кратко на антиферромагнитной структуре  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Распределение спинов ионов  $\text{Cr}^{+3}$  описывается векторами  $\vec{l}_1$  и  $\vec{l}_3$ . Выше было выяснено, что компоненты  $\vec{l}_1$  и  $\vec{l}_3$  преобразуются при преобразованиях симметрии кристалла, точно также как  $\vec{l}_1$  и  $\vec{m}$ , описывающие магнитную структуру  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , с той лишь разницей, что  $\vec{l}_1$  и  $\vec{l}_3$  меняют знак при преобразовании инверсии, а  $\vec{l}_1$  и  $\vec{m}$  не меняют. Так как, далее, в разложение термодинамического потенциала  $\vec{l}_1$  и  $\vec{l}_3$  входят только в четных степенях, их свойства в отношении инверсии не скажутся на виде этого разложения и  $\Phi$  для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  можно начинать из  $\Phi$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

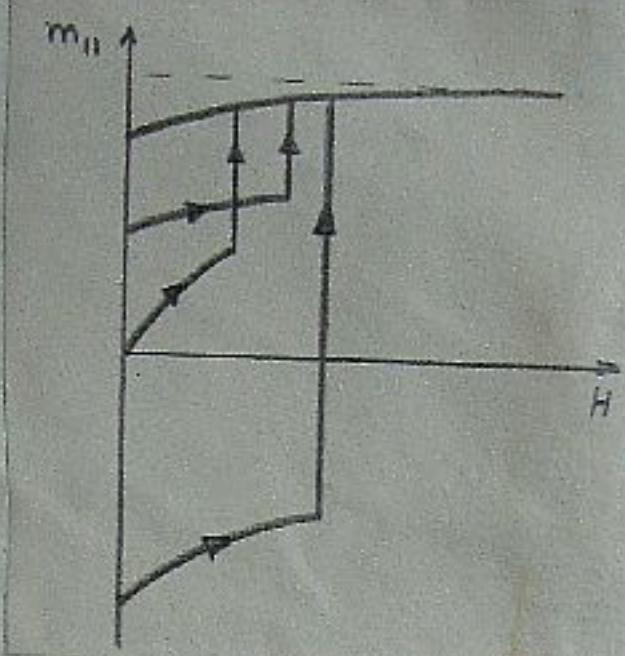


Рис. 7. Типичные гистерезисные кривые.

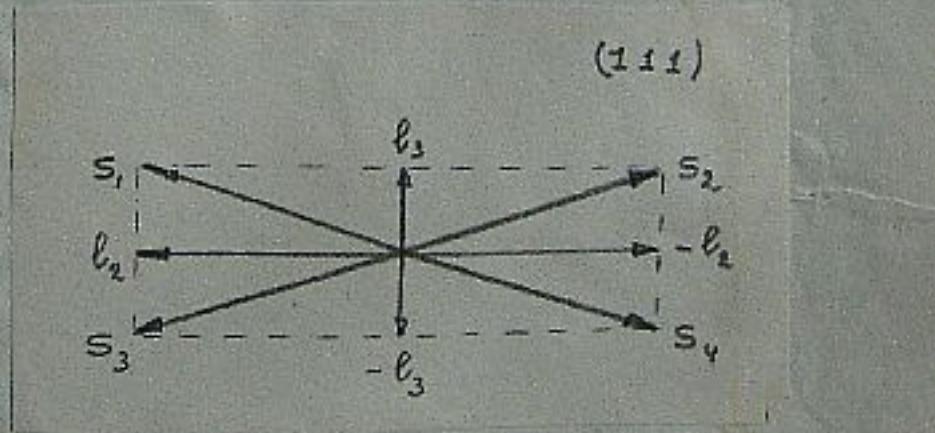


Рис. 8. Проекция спинов ионов  $\text{Cr}^{+3}$  на плоскость (111).

заменив в последнем  $\vec{t}_1$  на  $\vec{t}_2$  и  $\vec{m}$  на  $\vec{\zeta}_2$ . Поэтому можно не повторяя вычислений, описать термодинамически возможные антиферромагнитные структуры  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В первом приближении антиферромагнитная структура  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  описывается вектором  $\vec{t}_2$ . Все четыре иона  $\text{Cr}^{+3}$  имеют спины одинаковой величины и направления, причем  $\vec{s}_1 = -\vec{s}_2 = \vec{s}_3 = -\vec{s}_4$  (См.рис.1в). Как и раньше, возможны три состояния, отличающиеся направлениями спинов  $\vec{s}$  относительно кристаллических осей. В состоянии I спины направлены вдоль оси кристалла [111], в состоянии II спины лежат вдоль линии пересечения одной из плоскостей симметрии и плоскости (111) и в III спины направлены по одной из осей второго порядка.

В следующем приближении спины  $\vec{s}_1$  и  $\vec{s}_2$  и спины  $\vec{s}_3$  и  $\vec{s}_4$  в состояниях II и III поворачиваются павстречу друг другу на малый угол вокруг оси [111], как показано на рис.8. При этом, однако, их сумма остается равной нулю, так что ферромагнетизма не возникает. (Точнее

$$\vec{s}_1 = \frac{1}{4}(\vec{t}_2 + \vec{t}_3), \quad \vec{s}_2 = \frac{1}{4}(-\vec{t}_2 + \vec{t}_3),$$

$$\vec{s}_3 = \frac{1}{4}(\vec{t}_2 - \vec{t}_3), \quad \vec{s}_4 = \frac{1}{4}(-\vec{t}_2 - \vec{t}_3)$$

Магнитные свойства  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не будут отличаться от таких для обычных антиферромагнетиков и мы на них останавливаться не будем.

$MnCO_3$ ,  $CoCO_3$ ,  $FeCO_3$

Изоморфные антиферромагнитные кристаллы  $MnCO_3$ ,  $CoCO_3$  и  $FeCO_3$  также замечательны тем, что два из них  $MnCO_3$  и  $CoCO_3$  обнаруживают слабый ферромагнетизм, в то время как  $FeCO_3$  является чистым антиферромагнетиком.

Ферромагнетизм  $MnCO_3$  и  $CoCO_3$  был подробно исследован А.С.Боровиков-Романовым и И.П.Орловой [3]. По их измерениям спонтанный магнитный момент  $MnCO_3$  составляет 0,27 от номинального, а  $CoCO_3 \sim 2\%$ .

$FeCO_3$  исследовался Визеттом [2], причем оказалось что в антиферромагнитном состоянии спин ионов  $Fe^{+2}$  направлены по оси кристалла [111].

Эти их свойства могут быть естественным образом объяснены, если предположить, что антиферромагнитный переход в них происходит без изменения элементарной ячейки.

$MnCO_3$ ,  $CoCO_3$ ,  $FeCO_3$  принадлежат к ромбодрической системе и симметрия их описывается пространственной группой  $\tilde{D}_{1d}^6$  [14], то есть той же группой, что и  $\alpha-Fe_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ . Содержащиеся в элементарной ячейке два металлических иона расположены на пространственной диагонали ромбодридра в положениях (0 0 0) и ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) (см.рис.9).

Будем, как и раньше, описывать их магнитную структуру при помощи спинов ионов  $S'_1$  и  $S'_2$ . Как и выше, необходимо разложить приводимое представление группы  $\tilde{D}_{1d}^6$ , осуществляемое псевдовекторами  $\vec{s}'_1$  и  $\vec{s}'_2$ , на не проводимые.

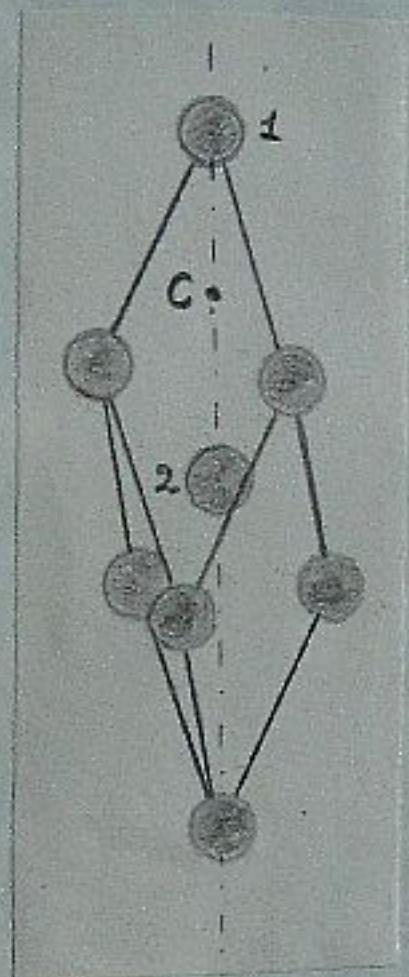


Рис. 9. Элементарная ячейка  $MnCO_3$ .  
Показаны только ионы  $Mn^{+2}$ .

При таком выборе элементарного ромбовдра, как на рис.9, элементы группы  $\tilde{D}_{3d}^6$  расположены в нем следующим образом: в точке С, лежащей посередине между ионами 1 и 2, находится точечная группа  $D_3$  с осью третьего порядка, направленной по диагонали ромбовдра; положение центра инверсии I совпадает с положением ионов 1 и 2.

Введем векторы  $\vec{m} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  и  $\vec{b} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$ . Легко проверить, что при всех преобразованиях симметрии  $E$  и  $\tilde{I}$  преобразуются независимо. Выпишем характеры представлений, осуществляемых их  $\vec{m}$  и  $\vec{b}$  - компонентами

	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\tilde{I}$	$2\tilde{S}_6$	$3\tilde{S}_4$
$m_x$	1	1	-i	1	1	-i
$b_x$	1	1	1	1	1	1
$m_y, m_z$	2	-1	0	2	-1	0
$b_y, b_z$	2	-1	0	2	-1	0

Сравнивая эту таблицу с таблицей характеров группы  $D_{3d}$ , изоморфной  $\tilde{D}_{3d}^6$ , найден, что  $m_x$  и  $b_x$  преобразуются по одномерным неприводимым представлениям  $A_{1g}$  и  $A_{1g}$ , а  $m_y$  - компоненты векторов  $\vec{m}$  и  $\vec{b}$  по одному и тому же двумерному представлению  $E_g$ , то есть по тем же представлениям, что и векторы  $\vec{m}$  и  $\vec{b}$ , в случае  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, свойства магнитной симметрии наших кристаллов полностью совпадают с таковыми для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и поэтому все полученные для последнего результаты могут быть перенесены на этот случай.

В частности, тот факт, что  $\text{FeCO}_3$  не обнаруживает ферромагнетизма, полностью объясняется тем, что спины ионов  $\text{Fe}^{+2}$  направлены по оси кристалла (состояние I).

Обратно, из наличия ферромагнетизма у  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$  мы можем с необходимостью заключить, что они находятся в состояниях со спинами, лежащими в плоскости (111) (состояние II или III).

Все расчеты, касающиеся магнитных свойств  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  полностью применимы для ферромагнитных  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$ .

## ГЛАВА III.

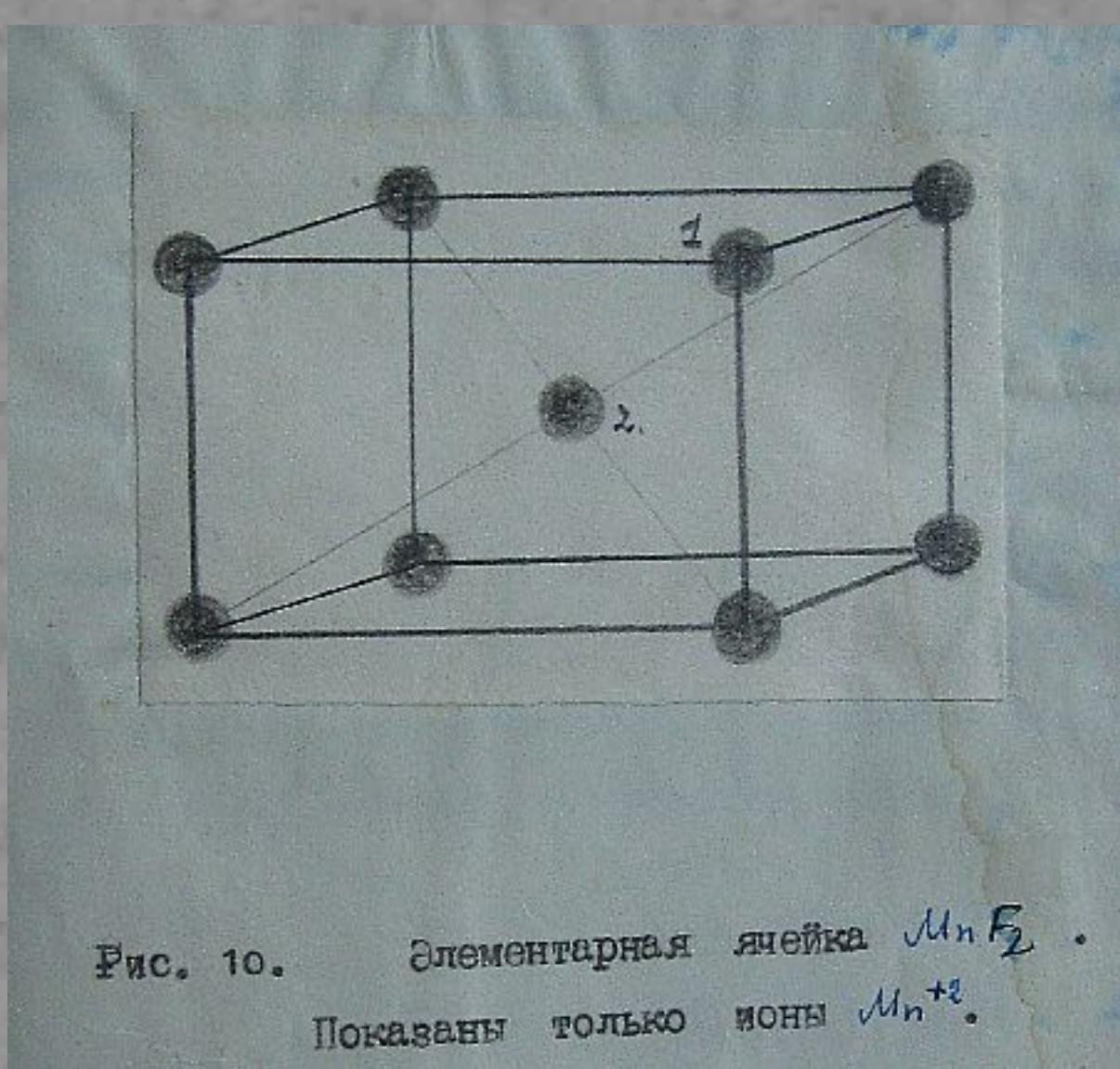
О МАГНИТНОМ СТРОЕНИИ ФТОРИДОВ ПЕРЕГОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

В этой главе методом теории фазовых переходов второго рода изучается магнитное строение  $MnF_2$ ,  $CoF_2$ ,  $FeF_2$ ,  $NiF_2$ .

Эти кристаллы изоморфны, имеют простую тетрагональную решетку и симметрию пространственной группы  $D_{4h}^{14}$ .

[14]. В их элементарной ячейке находятся два металлических иона в положениях (0 0 0) и ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) (см.рис. 10; здесь изображены только металлические ионы). Магнитное строение рассматриваемых веществ изучалось нейтронографически Бриксоном [22]. Оказалось, что все они являются антиферромагнетиками, причем спины ионов, находящихся в центрах кристаллических ячеек равны по величине и противоположны по знаку спинам ионов, расположенным в узлах решетки. У  $MnF_2$ ,  $CoF_2$  и  $FeF_2$  спины направлены по оси кристалла. В случае  $NiF_2$  малая интенсивность магнитного рассеяния на ионах никеля не позволяет с достоверностью определить направления спинов; сам Бриксон пришел к выводу, что с наблюдаемыми интенсивностями лучше всего согласуется картина, при которой спини составляют с осью кристалла угол примерно в  $10^\circ$ .

Поскольку, как это следует из работы Бриксона, антиферромагнитный переход во всех четырех фторидах происходит без изменения элементарной ячейки, их магнитное строение описывается средними значениями спинов  $S_1$  и  $S_2$  двух магнитных ионов, находящихся в элементарной ячейке.



Разложим, как и раньше, термодинамический потенциал  $\Phi$  по степеням компонент  $\vec{S}_1$  и  $\vec{S}_2$ . Для этого нужно разложить представление группы симметрии кристалла, осуществляемое  $\vec{S}_1$  и  $\vec{S}_2$ , на неприводимые. Группа симметрии есть  $\tilde{\mathcal{D}}_{4h}^{14} \times R$  или, поскольку переход происходит без изменения решетки Браво, достаточно рассмотреть группу  $\tilde{\mathcal{D}}_{4h}^{14} \times R$  получавшуюся, если считать все трансляции на целый период тождественным преобразованием. Расположение элементов  $\tilde{\mathcal{D}}_{4h}^{14}$  в ячейке решетки Браво приведено в ~~таблице~~.

Таблица [1\*].

Введем векторы  $\vec{m} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  и  $\vec{l} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$ . Легко проверить, что при всех преобразованиях из  $\tilde{\mathcal{D}}_{4h}^{14}$   $\vec{m}$  и  $\vec{l}$  преобразуются независимо друг от друга. Вынимем характеристики представлений, осуществляемых  $z$ -компонентами  $\vec{m}$  и  $\vec{l}$  (ось  $z$  направлена по оси кристалла) и их  $xy$ -компонентами.

	$C_2$	$2C_4$	$2U_1$	$2U'_1$	$\Gamma$	$\sigma_h$	$2S$	$2G_y$	$2G'_y$
$m_z$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$\cancel{\rightarrow} l_z$	1	-1	+1	$\pm 1$	1	1	-1	-1	1
$m_x, m_y$	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
$l_x, l_y$	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0

Здесь  $C_2$  означает вертикальную ось второго порядка,  $C_4$  — вертикальную ось четвертого порядка,  $U_1$  — горизонтальную ось второго порядка, направленную по  $[100]$  или

по [010],  $U_2'$  - ось второго порядка, направленная по [110] или [110],  $S_4$  - веркальная ось четвертого порядка,  $\sigma_v$  и  $\sigma_v'$  - вертикальные плоскости симметрии, перпендикулярные осям  $U_2$  и  $U_2'$  соответственно,  $\sigma$  - горизонтальная плоскость симметрии, I - операция инверсии.

Сравнивая полученную таблицу с таблицей характеров неприводимых представлений точечной группы  $D_{4h}$  (см. напр. [18]), изоморфной  $\tilde{D}_{4h}^{14}$ , находим, что  $m_z$  и  $\ell_2$  преобразуются по одномерным неприводимым представлениям  $A_{1g}$  и  $B_{1g}$  соответственно, а  $\chi_y$  - компоненты  $\vec{m}$  и  $\vec{\ell}$  - по одному и тому же двумерному представлению  $E_g$ .

Теперь уже не представляет труда получить общий вид разложения  $\Phi$ . Однако, имея в виду рассмотреть поведение кристалла в широкой области температур, а не специально вблизи точек перехода из парамагнитного состояния, мы выпишем сразу разложение  $\Phi$  по степеням магнитного момента  $\vec{m}$  и единичного вектора  $\vec{\gamma}$  в направлении  $\vec{\ell}$ .

Термодинамический потенциал с точностью до членов четвертого порядка, допускаемых симметрией кристалла имеет вид

$$\begin{aligned}\Phi = & \frac{a}{2} \gamma_x^2 + \frac{a}{2} m^2 + \frac{b}{2} m_z^2 + e (\gamma_x m_y + \gamma_y m_x) \\ & + \frac{d}{2} (\vec{\gamma} \vec{m})^2 + 2 d (\vec{\gamma} \vec{m}) \gamma_x \gamma_y + \frac{e}{4} \gamma_2^4 + \frac{g}{2} \gamma_x^2 \gamma_y^2 \\ & + h (\vec{\gamma} \vec{m}) \gamma_2 m_z + \frac{h}{3} (\gamma_x^3 m_y + \gamma_y^3 m_x) + \\ & + p \gamma_2 m_z \gamma_x \gamma_y + \frac{q}{2} (\gamma_x m_y + \gamma_y m_x)^2 + \frac{r}{2} (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x)^2\end{aligned}\quad (16)$$

Члены  $m^2$  и  $(\vec{m})^2$  соответствуют обменному взаимодействию спинов. Коэффициенты  $a, b, e, d, h$ , стоят при членах, представляющих реалистические взаимодействия спинов и поэтому пропорциональны  $(v/c)^2$ , где  $v$  — электронная скорость; коэффициенты  $f, g, \kappa, p, q, r$  пропорциональны  $(v/c)^4$ .

Присутствие члена  $\gamma_x m_y + \gamma_y m_x$  в разложении термодинамического потенциала приводит, как и в главе II, к тому, что кристаллы в некоторых состояниях может иметь спонтанный магнитный момент порядка  $(v/c)^2$  от номинального. Можно видеть поэтому, что член  $b m_z^2/2$  и последние пять членов в разложении (16) малы по сравнению с остальными. Действительно,

$$\frac{b}{2} m_z^2 \sim (v/c)^6 \quad (b \sim (v/c)^2, m_z \sim (v/c)^2), \quad h(\vec{m}) b_2 m_2 \sim \\ \sim (v/c)^6; \quad \frac{g}{2} (\gamma_x m_y + \gamma_y m_x)^2 \sim (v/c)^8 \quad \text{и т.д.}$$

Введем полярные координаты для вектора  $\vec{m}$  и перепишем выражение (16), сохранив лишь величины четвертого порядка по  $(v/c)^2$ . Имеем

$$\Phi = \frac{a}{2} \cos^2 \theta + \frac{b}{2} m_z^2 + c \sin \theta (m_y \cos \varphi + \\ + m_x \sin \varphi) + d(\vec{m}) \sin^3 \theta \sin^2 \varphi + \frac{d}{2} (\vec{m})^2 + \\ + \frac{f}{4} \cos^4 \theta + \frac{g}{4} \sin^4 \theta \sin^2 \varphi. \quad (17)$$

Варьируя (17) по  $\vec{m}$  при заданных  $\theta$  и  $\varphi$ , находим

$$B m_x + c \sin \theta \sin \varphi + d \sin^3 \theta \sin^2 \varphi \cos \varphi + \partial(\vec{m}) \sin \theta \sin \varphi = 0$$

$$B m_y + c \sin \theta \cos \varphi + d \sin^3 \theta \sin^2 \varphi \sin \varphi + \partial(\vec{m}) \sin \theta \sin \varphi = 0$$

$$B m_z + d \sin^2 \theta \cos \theta \sin^2 \varphi + \partial(\vec{m}) \cos \theta = 0$$

откуда

$$\vec{r}^m = - \frac{e+d}{B+2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \quad (18)$$

и

$$\begin{aligned} m_x &= - \frac{e}{B} \sin \theta \sin \varphi + \frac{e\vartheta - dB}{B(B+2)} \sin^3 \theta \sin 2\varphi \cos \varphi \\ m_y &= - \frac{e}{B} \sin \theta \cos \varphi + \frac{e\vartheta - dB}{B(B+2)} \sin^3 \theta \sin 2\varphi \sin \varphi \\ m_z &= \frac{e\vartheta - dB}{B(B+2)} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\varphi \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя (18) и (19) в (17) находим окончательно

$$\Phi = - \frac{e^2}{2B} + \frac{a'}{2} \cos^2 \theta + \frac{f}{4} \cos^4 \theta + \frac{g'}{4} \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi, \quad (20)$$

где

$$a' = a + \frac{e^2}{B},$$

$$g' = g + 2 \frac{e^2}{B} \frac{\vartheta}{B+2} + 2 \frac{d^2 \vartheta}{B+2}$$

Минимуму  $\Phi$  отвечает  $\theta$  и  $\varphi$ , удовлетворяющие

уравнениям

$$\sin^4 \theta \sin^2 2\varphi \cos 2\varphi = 0$$

$$\sin \theta \cos \theta (a' + f \cos^2 \theta - g' \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi) = 0,$$

которые имеют следующие 5 типов решений:

$$I \quad \sin \theta = 0, \vec{m} = 0;$$

$$\Pi_1 \cos \theta = 0, \psi = 0, m_x = m_z = 0, m_y = -\frac{e}{B},$$

$$\Pi_2 \cos \theta = 0, \psi = \frac{\pi}{4}, m_x = m_y = -\frac{e+d}{B+D} \frac{d}{\sqrt{2}},$$

$$m_z = 0 \quad (\vec{m} = -\frac{e+d}{B+D} \vec{\gamma});$$

$$\Pi_1 \psi = 0, \cos^2 \theta = -\frac{g'}{f}, m_z = 0;$$

$$\Pi_2 \psi = \frac{\pi}{4}, \cos^2 \theta = -\frac{a' - g'}{f + g'}.$$

В действительности при данных  $a', f, g'$  из этих пяти возможных состояний будет осуществляться то, которое имеет наименьшее возможное значение термодинамического потенциала  $\Phi$ . (Легко проверить, что

$$\Phi_I = \frac{a'}{2} + \frac{d}{4}, \Phi_{\bar{I}_1} = 0, \Phi_{\bar{I}_2} = \frac{g'}{4}, \Phi_{\bar{II}} = -\frac{a'^2}{4f}, \Phi_{\bar{III}_2} = \frac{g'}{4} - \frac{(a' - g')^2}{4(f + g')}$$

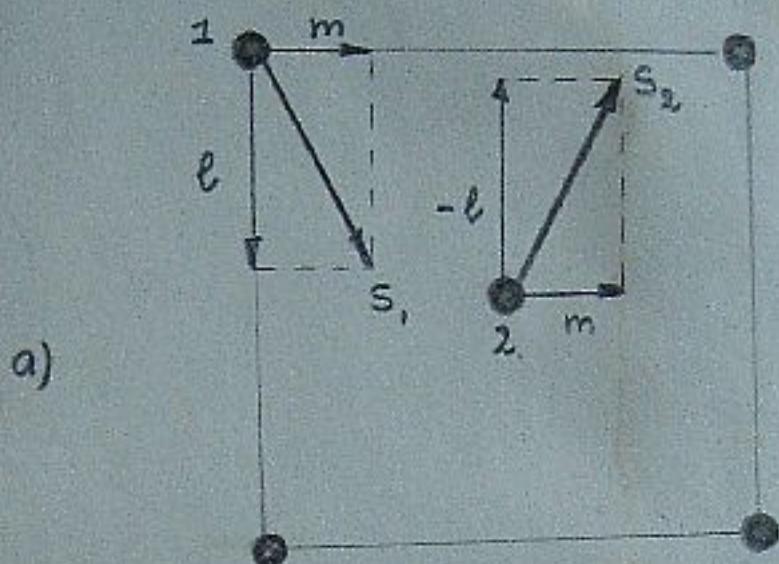
Именно в случае, когда  $2a' + f < 0 < g'$  или  $2d - f < g' < 0$  сдвиги обеих металлических ионов равны и противоположны по знаку и направлены по оси кристалла (состояние I). Такую антиферромагнитную структуру обнаружил Бринеон у  $MnF_2$ ,  $CoF_2$  и  $FeF_2$ . В случае  $g' > 0, 2a' + f > 0$  (состояние  $\Pi_1$ ) сдвиги обеих ионов в первом приближении компенсированы и направлены по оси  $[100]$  (или  $[010]$ ) тетрагональной ячейки. Однако, в следующем приближении они поворачиваются навстречу друг другу вокруг оси крис-

тала, оставаясь при этом в плоскости (001) так, что  
 $\vec{m}$  (вектор магнитного момента) при этом <sup>спонтанном</sup> направленный по оси [010] (или [100]), то есть перпендикулярно вектору  $\vec{g}$  (рис.11а). Наконец, в случае  $g' < 0, 2a' + f > g'$  (состояние  $\Pi_2$ ) спины в первом приближении также скомпенсированы, но направлены по одной из осей [110]. В следующем приближении возникает спонтанный момент  $m = |e + d| / (B + 2)$ , направленный по той же оси [110], то есть спины металлических ионов делаются различными по величине при неизменном направлении (рис.11б).

Все эти антиферромагнитные состояния I,  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  могут осуществляться непосредственно путем фазового перехода второго рода из парамагнитного состояния. Переходы же между ними происходят в области обращения в нуль коэффициента  $a'$ . В случае, когда  $a'$  делается миним ( $\sim (v/c)^4$ ) (вообще же  $a' \sim (v/c)^2$ ) возможны еще два состояния, кроме уже указанных. При  $-f' < a' < a < g'$  (состояние  $\Pi_1'$ ) вектор  $\vec{g}$  лежит в плоскости (010) (или (100) под некоторым углом  $\Theta$  к оси кристалла, причем  $\cos \Theta = \sqrt{a'/f}$ : при этом существует спонтанный магнитный момент  $m = \frac{|e|}{B} \sqrt{1 + a'/f}$  направленный по [100] (или [010]). В состоянии  $\Pi_2'$  ( $-f < a' < g' < 0$ )  $\vec{g}$  лежат в одной из плоскостей (110), причем  $\vec{m}$  в этом случае имеет компоненту вдоль оси кристалла. Мы не будем приводить относящиеся к этому случаю громоздких формул для  $\Theta$  и  $m$ .

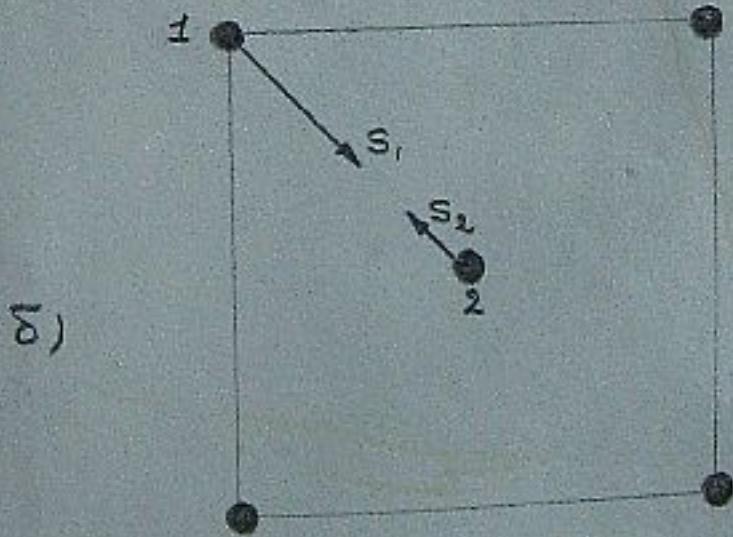
Остановимся теперь на вопросе о том, между какими из упомянутых выше состояний кристалла возможен фазовый

(111)



a)

(111)



б)

Рис. 11. Ориентация спинов ионов  $Mn^{+2}$ :  
а - в состоянии  $II_1$ ;  
б - в состоянии  $II_2$ .

переход второго рода. Согласно теории Ландау, фазовый переход между двуми состояниями может произойти только в том случае, если группа симметрии одного состояния является подгруппой симметрии другого. Выпишем элементы симметрии, образующие магнитные классы симметрии различных возможных состояний нашего кристалла.

1.  $C_2, 2C_2R, 2U_2, 2U'_2R, I, \tau_h, 2S, R, 2\sigma_V, 2\sigma'_VR$

$\Pi_1$   $C_2R, U_2R, U'_2,$   $I, \sigma_hR, \tau_VR, \sigma_V$

$\Pi_2$   $C_2R, U'_2R, U_2^+, I, \tau_hR, \tau_V'R, \sigma'_V$

$\Pi_1$   $U_2, I, \tau_V$

$\Pi_2$   $U'_2R, I, \sigma'_VR.$

Легко видеть, что возможны лишь следующие переходы второго рода:

$$I \leftrightarrow \overline{\Pi}_1, \overline{\Pi}_2, \quad \overline{\Pi}_1 \leftrightarrow \overline{\Pi}_1, \quad \overline{\Pi}_2 \leftrightarrow \overline{\Pi}_2.$$

Кроме того, можно показать, что в разложениях термодинамического потенциала, соответствующих этим переходам, отсутствуют члены третьего порядка, так что согласно теории Ландау указанные переходы действительно являются разрешенными.

Действительно, в случае переходов  $I \leftrightarrow \overline{\Pi}_1, \overline{\Pi}_2$ , малых параметрах, по которым происходит разложение в теории Ландау, являются  $\chi_x$  и  $\chi_y$ . Но любой инвариант,

кубичный по  $\gamma_x$  и  $\gamma_y$  будет менять знак под действием  $C_2$  поскольку  $C_2\gamma_x = -\gamma_x$ ,  $C_2\gamma_y = -\gamma_y$ . В случае переходов  $\bar{I}_1 \rightarrow \bar{II}_1$ ,  $\bar{II}_2 \rightarrow \bar{II}_2$  малым параметром теории является  $\delta_2$ .

Но  $\delta_2$  меняет знак под действием  $C_2 R$  и, следовательно, член  $\gamma_2^3$  в термодинамическом потенциале отсутствует.

Состояния  $\bar{I}_1$  и  $\bar{II}_2$  осуществляются, как уже указывалось, в очень узкой области температур, где обращается в нуль коэффициент  $A'$ , то есть в тех областях, где происходит переходы между состояниями  $I_1$  и  $i$  или  $II_2$  и  $i$ .

Рассмотрим, например, как происходит непрерывный переход между состояниями  $II_1$  и  $i$ . В состояниях  $II_1$  спини двух ионов, находящихся в элементарной ячейке расположены, как показано на рис. 11а. При некоторой температуре  $T_c'$  происходит переход между  $II_1$  и  $I_1$ . С дальнейшим изменением температуры спини выходят из плоскости (001) и начинают приближаться к оси кристалла, спонтанный магнитный момент при этом уменьшается по величине, сохраняя направление [100]. Наконец, при некоторой другой температуре  $T_c''$  происходит непрерывный переход из  $I_1$  в  $i$ . Спини ионов в этот момент лежат в направлении оси кристалла, а спонтанный магнитный момент равен нулю. Таким образом, переход между состояниями  $II_1$  и  $i$  осуществляется путем двух последовательных переходов второго рода.

Строение  $MnF_2$ ,  $CoF_2$ ,  $FeF_2$  с достоверностью найдено в цептромографических опытах Зрикона, которые показывают, что эти вещества находятся в состояниях  $i$  со спинами, направленными вдоль оси кристалла.

Вопрос об ориентации спинов в  $NiF_2$  экспериментально пока еще окончательно не выяснен. Результаты Эриксона, согласно которым спины в этом случае наклонены к оси кристалла под углом в  $10^\circ$ , позволяют заключить, что  $NiF_2$  находится либо в состоянии  $\Gamma_1$ , либо в  $\Gamma_2$ . Однако, как уже указывалось, эксперимент Эриксона обладает слишком малой точностью. Из наших вычислений следует, что в этом случае  $NiF_2$  должен быть ферромагнитным со спонтанным моментом порядка  $(V/c)^2$  от номинального. Измерения Струта и Матарасса [23] обнаруживших, повидимому, у  $MgF_2$  спонтанный магнитный момент нуляного порядка величины, показывают, что  $NiF_2$ , во всяком случае, не может находиться в состоянии 1.

ПРИЛОЖЕНИЕПЬЕЗОМАГНЕТИЗМ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ВЕЩЕЙ

С точки зрения симметрии кристалл будет пьезомагнитным, если можно составить линейное по магнитному полю  $H$  и тензору напряжений  $\sigma_{ik}$  выражение, которое будет инвариантным при всех преобразованиях симметрии кристалла.

Такой подход к вопросу о пьезомагнетизме впервые применил Сойт в своем фундаментальном труде по физике кристаллов

[24]. Однако, под симметрией кристалла он понимал не магнитную симметрию, а обычную симметрию пространственного распределения атомов, что делает его результаты с современной точки зрения неправильными.<sup>1)</sup>

С другой стороны, до последнего времени в литературе встречались утверждения, что в природе вообще не может существовать пьезомагнитных тел. Это заключение основывалось на инвариантности уравнений механики относительно изменения знака времени при одновременном изменении знаков всех магнитных полей и спинов, откуда сразу делался вывод, что в выражении для термодинамического потенциала любого вещества отсутствуют члены, линейные по магнитному полю (см. напр. [15]). Однако, в действительности такое рассуждение справедливо только для параметрических тел, группа магнитной симметрии которых содержит преобразование изменения знаков магнитного поля и спина  $R$  само по себе.

1) Формально результаты Сойта справедливы для тех 32 магнитных кристаллографических классов, среди элементов симметрии которых вообще не содержится преобразование  $R$ .

У веществ же, обладающих магнитной структурой, например, у антиферромагнетиков, группа магнитной симметрии не содержит элемента  $R$  самого по себе; он входит только в комбинациях с другими элементами симметрии или отсутствует вовсе. Поэтому такие вещества, вообще говоря, могут обладать пьезомагнитными свойствами [13, 26].

Здесь мы укажем примеры реально существующих в природе антиферромагнитных веществ, которые на основании соображений магнитной симметрии должны быть пьезомагнитными.

Рассмотрим, например, антиферромагнитные вещества  $\text{FeCO}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , последнее в его низкотемпературной антиферромагнитной фазе, в которой отсутствует ферромагнетизм. Как было показано в главе II, магнитный класс симметрии этих веществ состоит из следующих элементов

$$2C_3, 3U_2, I, 2S_6, 3Td$$

Пьезомагнетизм будет возможен, очевидно, только в том случае, если среди неприводимых представлений этой группы, на которые распадаются представления, осуществляющиеся с одной стороны псевдовектором  $\vec{H}$ , а с другой стороны симметричным тензором  $\sigma_{ik}$ , имеются одинаковые. Здесь мы, однако, имеем как раз тот случай, когда результаты Яйта остаются формально справедливыми (смотри примечание на предыдущей странице), и поэтому сразу можем выписать соответствующее выражение для термодинамического потенциала.

$$\Phi = -\lambda_1 \{ (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) H_x - 2\sigma_{xy} H_y \} - \lambda_2 (\sigma_{xz} H_y - \sigma_{yz} H_x)$$

дифференцируя  $\Phi$  по  $\vec{H}$ , найдем выражение для магнитного момента в отсутствие внешнего поля

$$m_x = \lambda_1 (\Gamma_{xx} - \Gamma_{yy}) - \lambda_2 \Gamma_{zz}$$

$$m_y = -2\lambda_1 \Gamma_{xy} + \lambda_2 \Gamma_{xz}.$$

Другим примером является антиферромагнетик  $MnF_2$ ,  $CoF_2$ ,  $FeF_2$ . Согласно результатам главы II их магнитный кристаллографический класс состоит из

$$C_2, 2C, R, 2U_2, 2U'_2R, T, \Gamma_h, 2S_4R, 2\Gamma_V, 2\Gamma'_VR$$

Эта группа изоморфна обычной точечной группе  $D_{3h}$ . Поэтому их неприводимые представления совпадают. Подсчитывая характеры соответствующих представлений, легко увидеться, что представление, осуществляемое симметричным тензором  $\Gamma_{ik}$ , распадается на неприводимые следующим образом:<sup>1)</sup>

$\Gamma_{zz}$	$A_{1g}$
$\Gamma_{xx} + \Gamma_{yy}$	$A_{2g}$
$\Gamma_{xx} - \Gamma_{yy}$	$B_{1g}$
$\Gamma_{xy}$	$B_{2g}$
$\Gamma_{xz}, \Gamma_{yz}$	$E_g$

Далее находим, что  $H_z$  преобразуется по представлению  $B_{2g}$ , а  $H_x$  и  $H_y$  по двумерному представлению  $E_g$ .

1) Таблицу характеров неприводимых представлений см. в [12]

Отсюда сразу видно, что можно составить одно инвариантное выражение из  $\sigma_{xy}$  и  $H_z$  и одно выражение из  $\sigma_{xz}, \sigma_{yz}$  и  $H_x, H_y$ . Термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi = -\lambda_1 \sigma_{xy} H_z - \lambda_2 (\sigma_{xz} H_y + \sigma_{yz} H_x),$$

откуда сразу находим

$$m_x = \lambda_2 \sigma_{yz}$$

$$m_y = \lambda_2 \sigma_{xz}$$

$$m_z = \lambda \sigma_{xy}$$

Тот факт, что рассмотренные нами вещества имеют кристаллографически изоморфные им вещества, которые обнаруживают слабый ферромагнетизм, позволяет просто оценить порядок величины пьезоэлектрических модулей  $\lambda$ . Действительно, когда упругая энергия кристалла  $\sigma^2/E$  ( $E$ -модуль Юнга) станет равной по порядку величине энергии магнитной анизотропии  $a$ , т.е.  $\sigma \sim \sqrt{aE}$ , кристалл перейдет в магнитную модификацию, обладающую слабым ферромагнетизмом, и получит соответствующий магнитный момент  $\bar{m}$ . С другой стороны,  $\bar{m} \sim \lambda \sigma$ , откуда находим

$$\lambda \sim \frac{\bar{m}}{\sqrt{aE}}$$

Магнитный момент  $\bar{m}$  в  $a/\theta$ , где  $\theta$  – температура Кюри в энергетических единицах, меньше, чем номинальный магнитный момент  $m_0$ . Используя, кроме того, соотношение

$\theta \sim m_0^2 / \chi$ , где  $\chi$  - магнитная восприимчивость, находим окончательно

$$\lambda \sim \sqrt{\frac{a\chi}{\theta E}}$$

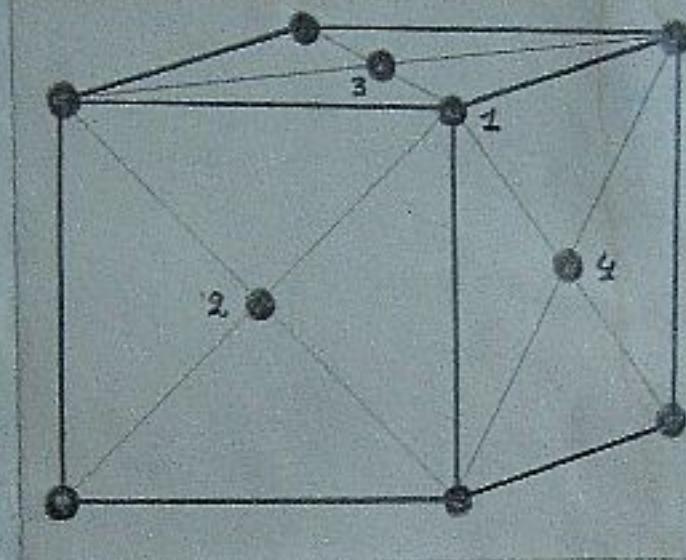


Рис. 12,а. Решетка  $VO_2$ .  
Показаны только ионы  $V^{+4}$ .

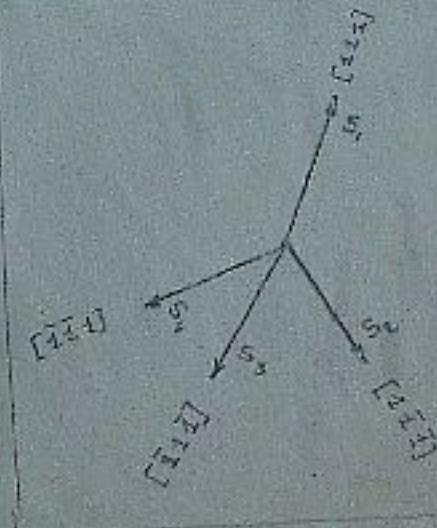


Рис. 12,б. Ориентация спинов ионов

Рассмотрим, наконец антиферромагнетик  $UO_2$ . Он принадлежит к кубической системе и обладает гранецентрированной решеткой [14] (см.рис.12а). Согласно выполненным в последнее время нейтронографическим исследованиям [27] в антиферромагнитном состоянии гранецентрированная решетка переходит в простую, причем ионы, находящиеся в положениях (000), ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ), ( $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ), ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) имеют спины равной величины, направленные соответственно по  $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$  (см.рис.12б). Не трудно проверить, что такая антиферромагнитная структура имеет магнитную симметрию, описываемую одним из кубических магнитных классов, а именно:

$$8C_3, 3C_2, 6U_1R, 6C_1R, I, 8S_4, 3\Gamma_h, 6\tilde{\sigma}_dR, 6S_R$$

Компоненты тензора напряжений преобразуются по следующим неприводимым представлениям точечной группы  $O_h$ , изоморфной магнитной группе кристалла:

$$\begin{aligned} \Gamma_{xx} + \Gamma_{yy} + \Gamma_{zz} &\quad \text{по} \quad A_{1g} \\ \left. \begin{aligned} \Gamma_{xx} + e^{\frac{2\pi i}{3}}\Gamma_{yy} + e^{-\frac{2\pi i}{3}}\Gamma_{zz} \\ \Gamma_{xx} + e^{-\frac{2\pi i}{3}}\Gamma_{yy} + e^{\frac{2\pi i}{3}}\Gamma_{zz} \end{aligned} \right\} &\quad \text{по} \quad E_g \\ \Gamma_{xy}, \Gamma_{xz}, \Gamma_{yz} &\quad \text{по} \quad F_{2g} \end{aligned}$$

Компоненты вектора  $\vec{H}$  преобразуются по троизмерному представлению  $F_{2g}$ . Отсюда сразу видно, что можно составить

инвариант из вектора  $\vec{H}$  и  $\tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$  - компонент тензора напряжений. Для термодинамического потенциала имеем выражение

$$\Phi = -\lambda (H_x \tau_{yz} + H_y \tau_{xz} + H_z \tau_{xy}),$$

откуда для магнитного момента получаем

$$m_x = \lambda \tau_{yz}$$

$$m_y = \lambda \tau_{xz}$$

$$m_z = \lambda \tau_{xy}$$

Автор пользуется случаем выразить глубокую благодарность акад. Л.Д. Ландау и Е.И. Лифшицу за ценные советы и обсуждение полученных результатов.

### Литература

1. T.T. Smith. Phys. Rev., 8, 721 (1916)
2. L. Neel, R. Panthenet. C.R., 234, 2172 (1952)
3. А.С.Боровик-Романов, М.П.Орлова, ЖЭТФ, 31, 579 (1956)
4. Yin-Yuan Li. Phys. Rev., 101, 1450 (1956)
5. L. Landau. Sov. Phys., 4, 675 (1933)
6. L. Neel. Ann. d. Phys., 3, 137 (1948); J.H. Van-Vleck. J. Chem. Phys., 5, 85 (1941); P.W. Anderson. Phys. Rev., 79, 705 (1950)
7. Л.Ландау ЖЭТФ, 7, 19 (1937)
8. Л.Ландау и Е.Лифшиц. Статистическая физика.Москва, 1951 г.
9. И.Е.Дзялошинская, ЖЭТФ, 32, 1547 (1957)
10. И.Е. Дзялошинский, ЖЭТФ, 33 (1957)
11. Н.В.Белов, Н.Н.Неронова, Т.С.Смирнова. Тр.ин-та крист. 11, 33 (1955); А.М.Золотарев.Кристаллография 2, 15 (1957).
12. Е.М.Лифшиц. ЖЭТФ, 11, 255, 269 (1941)
13. Б.А.Тавлер, В.М.Зайцев. ЖЭТФ, 30, 564 (1956)
14. R.W. G. Wyckoff. The Structure of Crystals. New-York 1931.
15. C. G. Shull, W.A. Strassler, E.O. Wollan. Phys. Rev., 83, 333 (1951)
16. B.N. Brockhouse. J. Chem. Phys., 21, 961 (1953)
17. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Bd 1. 1935.
18. Л.Ландау и Е.Лифшиц. Квантовая механика.Москва 1946.
19. L. Onsager. Phys. Rev., 65, 117 (1944)
20. W.M. Fairbank et al. Proceedings of the 5 International Conference on Low Temperature Physics. 1957.
21. H. Bizette'. J. Phys. Rad., 12, 161 (1951)
22. R.A. Erickson. Phys. Rev., 80, 773 (1953)
23. L. M. Matisse, J. W. Staub. Phys. Rev., 97, 1752 (1954)
24. W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig. 1828.
25. W. Zocher, H. Tözök. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 39, 681 (1953)

Dr. G. D. H. Cole, Z. J. K. L., The Entomological Society of Canada,  
Montreal, 1957.

Dr. G. D. H. Cole, Z. J. K. L., The Entomological Society of Canada, 1957.

Академия наук СССР  
Институт физических проблем  
И.Е.Дзялошинский

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СЛАБОГО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ  
Диссертация, представленная на соискание учёной  
степени кандидата физико-математических  
наук  
Москва, 1957

Научный руководитель: доктор физико-математических наук Е.М.Лифшиц  
*Копия сделана по экземпляру диссертации, хранящемуся в библиотеке ИФП РАН*  
*Дата изготовления копии: 21 июня 2017 г.*