

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМОЖНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ФЕРРОТОРОИДНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В БОРАЦИТАХ

Д. Г. Санников*

Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 апреля 2001 г.

Рассмотрена феноменологическая теория последовательности двух близких по температуре T фазовых переходов второго рода, наблюдаемой в Ni–Br-бораците. Термодинамический потенциал записывается как функция векторов поляризации P_i , намагниченности M_i и тороидного момента T_i , а также полей E_i и H_i . Параметром порядка считается T_i . Предполагается, что только один коэффициент при T_i^2 проходит через нуль при понижении T . Показана возможность последовательности двух собственных ферротороидных фазовых переходов по компонентам T_1 и T_2 . Для трех фаз получены спонтанные значения векторов T_i , P_i , M_i , а также выражения для тензоров восприимчивостей: диэлектрической, $\chi_{ij} = dP_i/dE_j$, магнитной, $k_{ij} = dM_i/dH_j$, и магнитоэлектрической, $\alpha_{ij} = dP_i/dH_j = dM_j/dE_i$. Некоторые из них имеют ярко выраженные температурные аномалии в окрестностях переходов. Рассмотрены все возможные последовательности ферротороидных фазовых переходов в борацитах, которые в зависимости от значений двух коэффициентов потенциала могут состоять из одного, двух и трех таких переходов.

PACS: 75.30.-m, 75.50.Dd, 77.80.e

1. ВВЕДЕНИЕ

В Ni–Br-бораците ($\text{Ni}_3\text{Br}_7\text{O}_{13}\text{Br}$) наблюдается последовательность фазовых переходов, которую для удобства обозначим $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$. Высокотемпературный фазовый переход первого рода происходит при температуре $T = 398$ К из группы $T_d' = \bar{4}3m1'$ кубической фазы G_0 в группу $C_{2v}' = mm21'$ орторомбической фазы G_1 . Затем имеет место последовательность двух низкотемпературных фазовых переходов второго рода при $T = 30$ К из фазы G_1 в орторомбическую же фазу G_2 — группа симметрии C_{2v} (C_s) = $m'm2'$ — и при $T = 21$ К из фазы G_2 в фазу G_3 — группа симметрии $C_1 = 1$ [1]. Заметим, что правильность последнего результата (группа $C_1 = 1$) вызывает сомнение (см. ниже).

В ряде других борацитов Co–Br [2], Co–I [3], Ni–Cl [4] наблюдался один низкотемпературный фазовый переход второго рода $G_1 \rightarrow G_2$ с тем же изменением групп симметрии. Этот переход был идентифицирован в [5] как собственный ферротороидный

фазовый переход (параметр порядка — компонента T_1 тороидного момента T_i), что позволило объяснить узкий температурный пик компоненты α_{32} магнитоэлектрического тензора α_{ij} в окрестности перехода $G_1 \rightarrow G_2$ в фазе G_2 (и отсутствие такого пика у компоненты α_{23}). Заметим, что фазовые переходы с параметром порядка T_i были впервые выделены в самостоятельный класс переходов в работе [6] (см. также [7]). Феноменологический подход к фазовому переходу в Ni–I-бораците как ферротороидному (или тороидному — терминология еще не установилась) переходу был впервые рассмотрен в работе [8]. Наличие двух близких по температуре T переходов в Ni–Br-бораците позволяет предположить, что они обусловлены одним механизмом. Иными словами, их можно описать с помощью единого термодинамического потенциала, в котором лишь один коэффициент A при T_i^2 зависит от температуры, проходя через нуль при понижении T . Таким образом, оба перехода предполагаются собственными ферротороидными фазовыми переходами: первый $G_1 \rightarrow G_2$ по компоненте T_1 , второй $G_2 \rightarrow G_3$ по компоненте

*E-mail: baranov@ns.crys.ras.ru

T_2 вектора T_i . Кроме того, будут исследованы все другие возможные последовательности ферротороидных фазовых переходов в борацитах.

Заметим, что обозначение температуры T и вектора тороидного момента T_i одинаковым символом не должно приводить к недоразумению, поскольку T_i записывается всегда с индексами.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Начнем с записи термодинамического потенциала. Используем удобную с точки зрения эксперимента систему координат x_1, x_2, x_3 орторомбической фазы G_1 , которая повернута на угол 45° вокруг оси z системы координат x, y, z кубической фазы G_0 . Связь координат выражается, таким образом, соотношениями

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y), \quad x_3 = z. \quad (1)$$

При записи потенциала будем исходить из симметрии кубической фазы G_0 . Так проще составить инварианты и в дальнейшем по коэффициентам при них сравнивать порядки величин в полученных выражениях для спонтанных векторов P_i, M_i, T_i и тензоров восприимчивостей $\chi_{ij}, k_{ij}, \alpha_{ij}$ в различных фазах G_0, G_1, G_2, G_3 .

Термодинамический потенциал представим в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \alpha R^2 - \frac{1}{2}\bar{\beta}R^4 + \frac{1}{3}\gamma R^6 + \frac{1}{2}AT_i^2 + \frac{1}{4}CT_i^4 - \\ & - \bar{D}R^2T_i^2 + \frac{1}{2}\kappa P_i^2 - \sigma P_3R^2 + \frac{1}{2}BM_i^2 + \\ & + cI_1 - dI_2 + aI_3 - bI_4 - P_iE_i - M_iH_i. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь R^2 — квадрат параметра порядка для перехода $G_0 \rightarrow G_1$. Этот шестикомпонентный параметр R_i преобразуется по шестимерному представлению пространственной группы $T_d^5 = F\bar{4}3c$ кубической фазы G_0 [9]. Смешанный инвариант, пропорциональный P_3R^2 , должен содержать угловые переменные в пространстве R_i (так же, как и некоторые инварианты четвертого и шестого порядков по R_i). Будем считать, что по угловым переменным уже проведено минимизирование. Строго говоря, необходимо учитывать инвариант R^6 , поскольку переход $G_0 \rightarrow G_1$ является переходом первого рода. Предполагается, что спонтанная поляризация в фазе G_1 направлена вдоль оси x_3 и что $P_3 > 0$ — кристалл однодоменный. Коэффициенты $\sigma > 0, \bar{\beta} > 0$ и $\gamma > 0$. Структурные инварианты имеют коэффициенты, обозначаемые греческими буквами, обменные инварианты —

прописными латинскими буквами, релятивистские инварианты — строчными латинскими буквами. Релятивистские инварианты в (2) имеют вид

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{4}(T_1^2 - T_2^2)^2 + (T_1^2 + T_2^2)T_3^2, \\ I_2 &= (P_1T_1 - P_2T_2)T_3 + \frac{1}{2}P_3(T_1^2 - T_2^2), \\ I_3 &= (P_2M_3 - P_3M_2)T_1 + (P_3M_1 - P_1M_3)T_2 + \\ &+ (P_1M_2 - P_2M_1)T_3, \\ I_4 &= (M_2T_1 - M_1T_2)(T_1^2 - T_2^2) - \\ &- 2(M_2T_1 + M_1T_2)T_3^2 + 4M_3T_1T_2T_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Подробнее о выборе инвариантов и записи термодинамического потенциала см. [5].

Исключим переменную R^2 (не представляющую интереса для последующего рассмотрения) из потенциала Φ , тем самым упростив его. Коэффициент α , зависящий от температуры T , заменим на величину, известную из эксперимента. В качестве такой величины удобно выбрать спонтанную поляризацию. Варьируя потенциал (2) по переменным R^2 и P_3 , используя решение $P_3 = P_0(T)$ для фазы G_1 и применяя обычные для переходов первого рода разложения, получим

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \frac{1}{2}\bar{A}T_i^2 + \frac{1}{4}\bar{C}T_i^4 + \frac{1}{2}\kappa(P_1^2 + P_2^2) + \\ & + \frac{1}{2}\tilde{\kappa}P_3^2 - \tilde{\kappa}P_0P_3 - \tilde{\kappa}DP_3T_i^2 + \frac{1}{2}BM_i^2 + \\ & + cI_1 - dI_2 + aI_3 - bI_4 - P_iE_i - M_iH_i. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь и далее используются обозначения

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \frac{\tilde{\beta}^3}{3\gamma^2} - \frac{\beta\tilde{\kappa}^2}{2\sigma^2}P_0^2, \\ \tilde{\beta} &= \bar{\beta} + \frac{\sigma^2}{\kappa}, \quad \beta = \tilde{\beta} + \frac{\sigma^2}{\kappa}, \\ \tilde{\kappa} &= \kappa - \frac{\sigma^2}{\beta}, \quad \beta\tilde{\kappa} = \tilde{\beta}\kappa, \quad D = \frac{\sigma\bar{D}}{\beta\tilde{\kappa}}, \\ \bar{A} &= A - 2\frac{\tilde{\kappa}D}{\sigma}P_0, \quad \tilde{A} = \bar{A} - 2\tilde{\kappa}DP_0 - dP_0, \\ \bar{C} &= C - 2\frac{\bar{D}^2}{\beta}, \quad \tilde{C} = \bar{C} - 2\tilde{\kappa}D^2 + c - 2Dd, \\ c' &= c - Dd, \quad c'' = c + Dd. \end{aligned} \quad (5)$$

Заметим, что результат (4), (5) отличается от результата, полученного в [5], где инвариант γR^6 не учитывался, только выражением для Φ_0 (не имеющим существенного значения, так как оно не входит ни в какие последующие формулы). Поскольку при выводе (4) использовалось решение для фазы G_1 , потенциал (4) не справедлив для фазы G_0 , в отличие

от потенциала (2). Для упрощения записи последующих выражений коэффициент D заменен здесь (в отличие от [5]) на \bar{D} и введен новый коэффициент D , выражаемый через \bar{D} .

Для того чтобы осуществлялся ферротороидный фазовый переход $G_1 \rightarrow G_2$, необходимо предположить, что коэффициент \bar{A} , точнее \tilde{A} (см. (5)), меняет знак при понижении температуры T . Как обычно, предполагается, что он линейно зависит от T :

$$\tilde{A} = A_T(T - \theta_1). \tag{6}$$

Остальные коэффициенты предполагаются не зависящими от T (хотя их зависимость от T может вытекать из экспериментальных данных, и тогда это надо учитывать). Зависимость $P_0(T)$ определяется из эксперимента в фазе G_1 (а также путем экстраполяции в фазах G_2 и G_3). Как следует из записи потенциалов (2) и (4) (см. также (5) и (6)), коэффициенты $\beta > 0$, $\tilde{\beta} > 0$, $\kappa > 0$, $\tilde{\kappa} > 0$, $\tilde{C} > 0$, $B > 0$, $a_T > 0$. Коэффициенты D , a , b , c , d имеют произвольные знаки.

3. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Как показывает анализ потенциала (4), при условии (6) возможны различные последовательности ферротороидных фазовых переходов в зависимости от знаков коэффициентов c и Dd . Диаграмма на рис. 1 наглядно представляет четыре разных случая, обозначаемых областями I–IV на плоскости c, Dd . Рассмотрим их последовательно. Область I: $c > 0, c - Dd > 0$, возможна последовательность двух переходов $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$ при $T = \theta_1$ по T_1 и

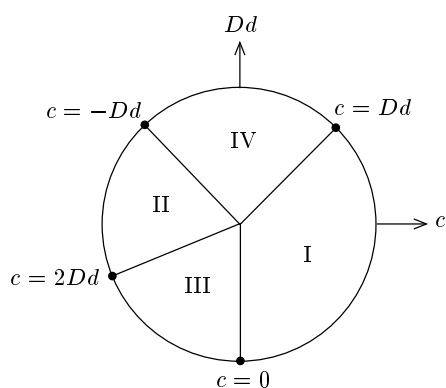


Рис. 1. Диаграмма на плоскости коэффициентов c и Dd , представляющая четыре возможных случая реализации последовательностей ферротороидных фазовых переходов в борацитах

при $T = \theta_2$ по T_2 . Заметим, что здесь и далее употребляется слово «возможно», а не «осуществляется», поскольку температуры переходов $\theta_1, \theta_2, \theta'_2, \theta_3$ могут формально оказаться ниже абсолютного нуля температуры.

Область II: $c + Dd < 0, c - 2Dd < 0$, возможна последовательность двух переходов $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G'_3$ при $T = \theta_1$ по T_1 и при $T = \theta'_2$ по T_3 . Область III: $c < 0, c - 2Dd > 0$, возможна последовательность трех переходов $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G'_3 \rightarrow G_4$ при $T = \theta_1$ по T_1 , при $T = \theta'_2$ по T_3 , при $T = \theta_3$ по T_2 . Область IV: $c - Dd < 0, c + Dd > 0$, возможен только один переход $G_1 \rightarrow G_2$ при $T = \theta_1$ по T_1 . Такой случай был уже рассмотрен в [5]. В данной работе подробно рассмотрены случаи I и II.

Всюду в дальнейшем будем предполагать, что P_0 — величина относительно малая (хотя рассматриваемые значения P_0 берутся вдали от перехода $G_0 \rightarrow G_1$, при котором P_0 возникает, однако P_0 слабо растет с понижением T). Будем предполагать малыми также спонтанные значения T_i во всей области ферротороидных переходов. Малыми являются и коэффициенты a, b, c, d при релятивистских инвариантах по сравнению с коэффициентами B, C, D при обменных инвариантах. По всем этим величинам P_0, T_i^2, a, b, c, d будут проводиться разложения и будут учитываться, как правило, только старшие члены разложений. Заметим, что разложение по P_0 и T_i^2 заложено уже в самой записи потенциалов (2) и (4), где не учитывались инварианты более высоких степеней по P_0 и T_i^2 . В этой связи обратим внимание на то, что любой коэффициент во всех полученных ниже выражениях может быть заменен, например κ на $\kappa + \kappa'P_0 + \kappa''T_i^2$ (при условии, что спонтанные P_0 и T_i^2 существуют в рассматриваемой фазе).

4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ДВУХ ПЕРЕХОДОВ ПО T_1 И T_2

Рассмотрим случай I. Варьируя термодинамический потенциал (4) по переменным P_i, M_i, T_i (при $E_i = H_i = 0$) и решая полученные уравнения, найдем для спонтанных значений P_i, M_i, T_i в фазах G_1, G_2 и G_3 следующие выражения (приводим всюду только отличные от нуля компоненты).

В фазе G_1

$$P_3 = P_0. \tag{7}$$

В фазе G_2

$$T_1^2 = -\frac{\tilde{A}}{\tilde{C}} = \frac{A_T}{\tilde{C}}(\theta_1 - T), \quad P_3 = P_0 + DT_1^2, \quad (8)$$

$$M_2 = \frac{aP_0}{B}T_1 + \frac{Da + b}{B}T_1^3.$$

Из (8) следует, что при собственном ферротороидном фазовом переходе $G_1 \rightarrow G_2$ возникает спонтанное значение компоненты T_1 , квадрат которой, согласно (6), линейно зависит от температуры T . Спонтанная поляризация P_3 приобретает в фазе G_2 , по сравнению с фазой G_1 , новое слагаемое, пропорциональное T_1^2 , благодаря смешанному инварианту с коэффициентом D в потенциале (4). Поэтому переход $G_1 \rightarrow G_2$ является одновременно несобственным сегнетоэлектрическим (с индексом слабости $f = 2$). В фазе G_2 возникает также спонтанное значение намагниченности M_2 . Второе слагаемое в выражении для M_2 обусловлено смешанными инвариантами $bM_2T_1^3$, а также $\tilde{\kappa}DP_3T_1^2$ и $aM_2P_3T_1$, связывающими линейно M_2 с T_1^3 . Поэтому переход $G_1 \rightarrow G_2$ является несобственным ферромагнитным (с индексом слабости $f = 3$; скрытый антиферромагнетизм по терминологии [10]). Первое слагаемое M_2 в (8) обусловлено линейной связью M_2 и T_1 в потенциале (4), благодаря инварианту $aP_3M_2T_1$ и спонтанному значению $P_3 = P_0$ в фазе G_1 . Поэтому переход $G_1 \rightarrow G_2$ является слабым ферромагнитным (константа связи aP_0 мала). Можно сказать, что переход $G_1 \rightarrow G_2$ оказывается таким из-за предшествующего перехода $G_0 \rightarrow G_1$, при котором возникает спонтанное значение P_0 .

В фазе G_3

$$T_1^2 = \frac{d}{c'}P_0 \left[1 + \frac{c''}{dP_0}T_2^2 \right], \quad T_2^2 = \frac{c'}{2c} \frac{A_T}{\tilde{C}}(\theta_2 - T),$$

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\tilde{C}}{A_T} \frac{d}{c'}P_0, \quad P_3 = \frac{c}{c'}P_0 \left[1 + \frac{2D}{P_0}T_2^2 \right], \quad (9)$$

$$M_1 = -\frac{ac + bd}{Bc'}P_0T_2 \left[1 + \frac{2D}{P_0}T_2^2 \right],$$

$$M_2 = \frac{ac + bd}{Bc'}P_0T_1 \left[1 + \frac{2D}{P_0}T_2^2 \right].$$

Как следует из (9), при переходе $G_2 \rightarrow G_3$ возникает спонтанное значение компоненты T_2 , которая является параметром порядка для перехода $G_2 \rightarrow G_3$, а сам переход тем самым является собственным ферротороидным. Подобно рассмотренному выше переходу $G_1 \rightarrow G_2$ переход $G_2 \rightarrow G_3$ является одновременно несобственным сегнетоэлектрическим ($f = 2$) относительно компоненты P_3 и несобственным ферромагнитным ($f = 2$) относительно компоненты M_2 ,

а также слабым ферромагнитным переходом относительно компоненты M_1 , спонтанное значение которой возникает в фазе G_3 наряду и вследствие возникновения спонтанного значения T_2 . Разность температур двух ферротороидных переходов $\theta_1 - \theta_2$ мала в меру малости P_0 (см. (9)). Коэффициенты a, b, c, d будем для простоты считать одинакового порядка малости (хотя это может быть и не так).

5. ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Продолжим рассмотрение случая I. Вычислим восприимчивости: диэлектрическую, $\chi_{ij} = dP_i/dE_j$, магнитную, $k_{ij} = dM_i/dH_j$, и магнитоэлектрическую, $\alpha_{ij} = dP_i/dH_j = dM_j/dE_i$. Для этого проварьируем потенциал (4) дважды сначала по переменным P_i, M_i, T_i , а затем по полям E_i, H_i . Решая полученные уравнения, придем к следующим выражениям.

В фазе G_0

$$\chi_{ii} = \frac{1}{\kappa}, \quad k_{ii} = \frac{1}{B}. \quad (10)$$

Этот результат получается из потенциала (2).

В фазе G_1

$$\chi_{11} = \chi_{22} = \frac{1}{\kappa}, \quad \chi_{33} = \frac{1}{\tilde{\kappa}},$$

$$k_{11} = k_{33} = \frac{1}{B}, \quad k_{22} = \frac{1}{B} + \frac{a^2P_0^2}{B^2A_T(T - \theta_1)}. \quad (11)$$

Из сравнения (10) и (11) следует, что при переходе $G_0 \rightarrow G_1$ компонента χ_{33} испытывает скачок вверх, как это должно быть при несобственном ($f = 2$) сегнетоэлектрическом по компоненте P_3 переходе. Компонента k_{22} подчиняется закону Кюри–Вейсса в окрестности перехода $G_1 \rightarrow G_2$ в фазе G_2 с очень малой константой Кюри, пропорциональной $a^2P_0^2$, и аналогично в фазе G_2 с вдвое меньшей константой (см. ниже). Поэтому температурный пик k_{22} в окрестности перехода $G_1 \rightarrow G_2$ должен быть очень узким (рис. 2).

В фазе G_2

$$\chi_{11} = \chi_{22} = \frac{1}{\kappa}, \quad \chi_{33} = \frac{1}{\tilde{\kappa}} + \frac{2D^2}{\tilde{C}},$$

$$k_{11} = \frac{1}{B} + \frac{(ac + bd)^2P_0}{2B^2c'^2d} \frac{\theta_1 - \theta_2}{T - \theta_2},$$

$$k_{22} = \frac{1}{B} + \frac{a^2P_0^2}{2B^2A_T(\theta_1 - T)}, \quad k_{33} = \frac{1}{B}, \quad (12)$$

$$\alpha_{23} = -\frac{a}{\kappa B} T_1,$$

$$\alpha_{32} = \frac{DaP_0}{B\tilde{C}} \frac{1}{T_1} \left\{ 1 + \left[\frac{3(Da+b)}{\tilde{C}a} + \frac{1}{\tilde{\kappa}D} \right] \frac{\tilde{C}}{P_0} T_1^2 \right\}.$$

Из сравнения (11) и (12) видно, что при переходе $G_1 \rightarrow G_2$ компонента χ_{33} испытывает, как и следовало ожидать, скачок вверх (скачок не содержит малых величин). Компонента k_{11} подчиняется закону Кюри–Вейсса в окрестности перехода $G_2 \rightarrow G_3$ (при котором возникает спонтанное значение $M_1 \propto T_2$, см. (9)) с малой константой Кюри, пропорциональной cP_0^2 , и аналогично в фазе G_3 с вдвое меньшей константой (см. ниже). Поэтому температурный пик k_{11} в окрестности перехода $G_2 \rightarrow G_3$ должен быть узким (рис. 2).

При переходе $G_1 \rightarrow G_2$ возникают недиагональные компоненты α_{23} и α_{32} тензора магнитоэлектрического эффекта α_{ij} , что является отличительной особенностью ферротороидных фазовых переходов. Это связано с наличием инварианта $aI_3 = a[\mathbf{P} \times \mathbf{M}] \cdot \mathbf{T}$, который всегда существует вследствие трансформационных свойств векторов P_i , M_i и T_i . Компонента α_{32} в отличие от α_{23} имеет узкий ($\propto aP_0$) температурный пик ($\propto T_1^{-1}$) в окрестности перехода $G_1 \rightarrow G_2$ в фазе G_2 (рис. 2). Различие в температурной зависимости компонент α_{32} и α_{23} можно пояснить следующим образом. Соглас-

но (4), в уравнение для P_3 входит слагаемое DT_1^2 (в отличие от уравнения для P_2 , где такого слагаемого нет), а в уравнение для T_1 входят слагаемые $CT_1^3 - aP_3M_2 + DP_3T_1$. Поэтому при дифференцировании P_3 по H_2 (в отличие от дифференцирования P_2 по H_3) возникает дополнительное слагаемое, пропорциональное $1/T_1$. Аналогично сравнение результатов дифференцирования уравнений для M_2 и M_3 соответственно по E_3 и E_2 .

Узкие температурные пики компоненты α_{32} наблюдались при переходе $G_1 \rightarrow G_2$ в ряде борацитов Co–Br, Co–I, Ni–Cl [2–4], что свидетельствует в пользу рассмотрения этого перехода как ферротороидного [5]. Сложнее оказалось объяснить сильные изменения при понижении температуры T компоненты α_{32} (два раза проходит через нуль и затем круто возрастает в Co–I-бораците) и компоненты α_{23} (проходит через нуль и круто возрастает в Co–Br-бораците). Возможно, это связано с изменением знака какого-либо из коэффициентов D, a, b, c или с аномально большими значениями этих или других коэффициентов типа κ', κ'' (см. выше). Попытку объяснить такое поведение компонент α_{32} и α_{23} , предпринятую в [5] и основанную на учете инвариантов более высокого порядка по P_i и T_i , следует считать неудачной.

В фазе G_3

$$\chi_{11} = \chi_{22} = \frac{1}{\kappa},$$

$$\chi_{33} = \frac{1}{\tilde{\kappa}} + \frac{2D^2}{\tilde{C}} + \frac{1}{\tilde{\kappa}} \left(\frac{1}{2\tilde{\kappa}} + \frac{D^2}{\tilde{C}} \right) \frac{d^2}{c},$$

$$\chi_{12} = \chi_{22} = -\frac{d^2}{2\kappa^2 c} \frac{T_2}{T_1} \left[1 - \frac{c'}{dP_0} T_2^2 \right],$$

$$k_{11} = \frac{1}{B} + \frac{(ac + bd)^2 P_0}{4B^2 c^2 d} \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_2 - T},$$

$$k_{22} = k_{33} = \frac{1}{B}, \tag{13}$$

$$k_{12} = k_{21} = \frac{(ac + bd)(ac + 5bd)P_0}{8B^2 cc'd} \frac{T_1}{T_2},$$

$$\alpha_{13} = \frac{ac + 2bd}{\kappa B c} T_2,$$

$$\alpha_{23} = -\frac{a}{\kappa B} T_1 \left[1 + \frac{2bc'}{acP_0} T_2^2 \right],$$

$$\alpha_{31} = \frac{(ac + bd)P_0}{2Bc} \frac{1}{T_2} \left(-\frac{D}{\tilde{C}} + \frac{d}{2\tilde{\kappa}c'} \right) \times$$

$$\times \left[1 + o\left(\frac{1}{P_0} T_2^2 \right) \right],$$

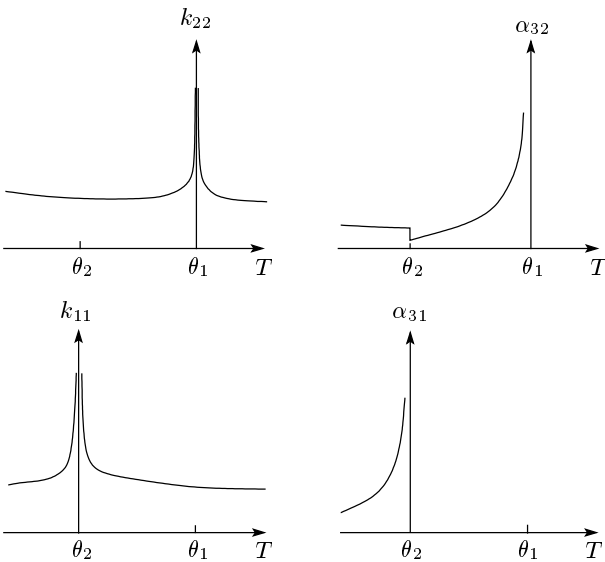


Рис. 2. Схематическое изображение зависимостей k_{22} , α_{32} , k_{11} , α_{31} от температуры T в окрестности фазовых переходов $G_1 \rightarrow G_2$ ($T = \theta_1$) и $G_2 \rightarrow G_3$ ($T = \theta_2$)

$$\alpha_{32} = \frac{(ac + bd)}{2Bcd} T_1 \left[\frac{D(c + 5Dd)}{\tilde{C}} + \frac{5d}{2\tilde{\kappa}} \right] \times \left[1 + o\left(\frac{1}{P_0} T_2^2\right) \right].$$

Заметим, что слагаемые, пропорциональные $P_0^{-1} T_2^2$, не приводятся из-за их громоздкости, а также из-за их экспериментальной невосребованности. Из сравнения (12) и (13) следует, что при переходе $G_2 \rightarrow G_3$ возникает дополнительный, но малый, пропорциональный d скачок χ_{33} (несобственный сегнетоэлектрический по P_3 переход с $f = 2$) и новые компоненты $\chi_{12} = \chi_{21} \propto T_2$. Возникают также новые компоненты $k_{12} = k_{21}$, которые имеют в фазе G_3 узкий температурный пик, пропорциональный T_2^{-1} , с малой константой, пропорциональной $aP_0 T_1$. Возникают и новые компоненты α_{13} и α_{31} , причем α_{31} , в отличие от α_{13} , имеет узкий температурный пик, пропорциональный T_2^{-1} , с малой константой, пропорциональной aP_0 (рис. 2). Как следует из сравнения (12) и (13), компоненты α_{23} и α_{32} не имеют особенностей при переходе $G_2 \rightarrow G_3$.

Поскольку фазовый переход $G_2 \rightarrow G_3$ является собственным ферротороидным по компоненте T_2 переходом, группа симметрии фазы G_3 должна быть $C_2(C_1) = 2'$. Из сравнения со случаем II (см. ниже) следует, что случай I ближе к экспериментальным данным для Ni-Vr-борацита [1]. Наблюдение полученных выше ярко выраженных температурных аномалий компонент k_{11} , $k_{12} = k_{21}$, α_{31} при переходе $G_2 \rightarrow G_3$ могло бы служить проверкой правильности предложенной теории. Группа $C_1 = 1$ фазы G_3 , определенная экспериментально [1], не является ближайшей подгруппой группы $C_{2v}(C_s) = m'm2'$ фазы G_2 , и поэтому фазовый переход $G_2 \rightarrow G_3$ второго рода, строго говоря, не может осуществляться в фазу с группой симметрии $C_1 = 1$. Это тоже требует экспериментальной проверки.

6. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ДВУХ ПЕРЕХОДОВ ПО T_1 И T_3

Рассмотрим теперь случай II, останавливаясь подробно лишь на его отличиях от случая I. Обозначим последовательность переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G'_3$ при температурах соответственно θ_0 , θ_1 , θ'_2 .

В фазе G'_3 (вместо (9) в фазе G_3) имеем

$$T_1^2 = -\frac{d}{c''} P_0 \left[1 - \frac{3c}{dP_0} T_3^2 \right],$$

$$T_3^2 = \frac{c''}{3c} \frac{A_T}{\tilde{C}} (\theta'_2 - T),$$

$$P_1 = \frac{d}{\kappa} T_1 T_3, \quad P_3 = \frac{c}{c''} P_0 \left[1 + \frac{3D}{P_0} T_3^2 \right], \quad (14)$$

$$M_2 = \frac{ac - bd}{Bc''} P_0 T_1 \left[1 + \frac{3D}{P_0} T_3^2 \right],$$

$$\theta_1 - \theta'_2 = \frac{\tilde{C}}{A_T} \frac{dP_0}{-c''}.$$

Вместо спонтанного T_2 возникает спонтанное T_3 (T_3 — параметр порядка фазового перехода $G_2 \rightarrow G'_3$). Возникает спонтанное P_1 и не возникает спонтанное M_1 . Фазовый переход $G_2 \rightarrow G'_3$, как и переход $G_2 \rightarrow G_3$, является несобственным сегнетоэлектрическим по компоненте P_3 ($f = 2$), а также несобственным ферромагнитным по компоненте M_2 ($f = 2$). Разность температур переходов $\theta_1 - \theta'_2$ мала в меру малости P_0 .

Выражения для восприимчивостей χ_{ij} , k_{ij} , α_{ij} будут отличаться от случая I уже в фазе G_2 (ср. (8)):

$$\chi_{11} = \frac{1}{\kappa} - \frac{d^2}{\kappa^2 c''} \frac{\theta_1 - \theta'_2}{T - \theta'_2}, \quad k_{11} = \frac{1}{B}. \quad (15)$$

Выражения для остальных компонент совпадают с (8). Теперь χ_{11} меняется по закону Кюри-Вейсса с малой константой Кюри, пропорциональной dP_0 , в окрестности перехода $G_2 \rightarrow G'_3$ в фазе G_2 , и аналогично в фазе G'_3 с в два раза меньшей константой (см. ниже). При этом k_{11} не меняется.

В фазе G'_3

$$\chi_{11} = \frac{1}{\kappa} - \frac{d^2}{2\kappa^2 c''} \frac{\theta_1 - \theta'_2}{\theta'_2 - T}, \quad \chi_{22} = \frac{1}{\kappa},$$

$$\chi_{33} = \frac{1}{\tilde{\kappa}} + \frac{2D^2}{\tilde{C}} + o(c),$$

$$\chi_{13} = \chi_{31} = \frac{d}{2\kappa c} \frac{T_1}{T_3} \left(\frac{d}{2\tilde{\kappa}} + \frac{Dc''}{\tilde{C}} \right) \times \left[1 + o\left(\frac{1}{P_0} T_3^2\right) \right],$$

$$k_{11} = k_{22} = k_{33} = \frac{1}{B},$$

$$k_{13} = k_{31} = -\frac{(ac - bd)b}{B^2 cd} T_1 T_3, \quad (16)$$

$$\alpha_{12} = \frac{(ac - 7bd)dP_0}{6\kappa B c c''} \frac{1}{T_3} \left[1 + o\left(\frac{1}{P_0} T_3^2\right) \right],$$

$$\alpha_{21} = \frac{5ac - bd}{4\kappa B c} T_3,$$

$$\alpha_{23} = -\frac{a}{\kappa B} T_1 \left[1 + \frac{bc''}{ac} \frac{1}{P_0} T_3^2 \right],$$

$$\alpha_{32} = \frac{ac - bd}{3Bcd} T_1 \left[\frac{7d}{2\tilde{\kappa}} + \frac{D(ac + 5Dd)}{\tilde{C}} \right] \times \left[1 + o\left(\frac{1}{P_0} T_3^2\right) \right].$$

Опять не приводим слагаемых, пропорциональных $P_0^{-1}T_3^2$, из-за их громоздкости (и экспериментальной невостребованности). Появляются компоненты $\chi_{13} = \chi_{31}$, которые имеют температурный пик, пропорциональный T_3^{-1} , с постоянной, пропорциональной T_1 . Компонента k_{11} не подчиняется закону Кюри–Вейсса (ср. (8)). Появляются компоненты α_{12} и α_{21} вместо α_{13} и α_{31} , причем α_{12} (также как α_{31} при переходе $G_2 \rightarrow G_3$) имеет температурный пик, пропорциональный T_3^{-1} , с постоянной, пропорциональной dP_0 . Компоненты α_{23} и α_{32} ведут себя регулярным образом, как и в (8). Поскольку фазовый переход $G_2 \rightarrow G'_3$ является собственным ферротороидным по компоненте T_3 переходом, группа симметрии фазы G'_3 должна быть $C_s = m$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Случай III рассматривать здесь не будем, поскольку он еще не востребован экспериментально: последовательность переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G'_3 \rightarrow G_4$ не наблюдалась ни в одном из борацитов. Отметим только, что

$$\theta'_2 - \theta_3 = \frac{3cdP_0\tilde{C}}{(c - 2Dd)c'A_T}, \quad (17)$$

где θ_3 — температура собственного ферротороидного по компоненте T_2 перехода $G'_3 \rightarrow G_4$. Разность $\theta'_2 - \theta_3$ мала в меру малости P_0 . При переходе $G'_3 \rightarrow G_4$ возникают все недостающие в фазе G'_3 компоненты векторов P_i , M_i , T_i и тензоров χ_{ij} , k_{ij} , α_{ij} . Группой симметрии фазы G_4 является $C_1 = 1$.

Случай IV был рассмотрен в [5] и фактически воспроизведен в данной работе, см. (7), (8), (10)–(12). В [5] подчеркивалось, что замкнутая система спинов образует структуру, которая имеет спонтанный тороидный момент, перпендикулярный плоскости спинов, и что, следовательно, такую структуру спинов следовало бы искать в борацитах. Однако и система антипараллельных спинов будет иметь перпендикулярный к их плоскости тороидный момент, если только расстояния между противоположно направленными спинами будут неодинаковыми. Заметим, что объяснение температурного пика компоненты α_{32} в борацитах было дано в более ранней работе [11]. Фазовый переход $G_1 \rightarrow G_2$ рассматривался в [11] как антиферромагнитный переход. Подчеркнем в этой связи, что с точки зрения феноменологической теории фазовых переходов [12] существен не физический смысл параметра порядка, а лишь его трансформационные

свойства, т.е. то представление исходной группы симметрии кристалла, по которому он преобразуется. Если, к примеру, рассмотреть высшую точечную магнитную группу симметрии O'_h , то по одному из четырех магнитных трехмерных представлений преобразуется вектор намагниченности M_i , а по трем другим — векторы антиферромагнетизма L_i . Иными словами, существуют три разных по трансформационным свойствам вектора антиферромагнетизма. Вектор тороидного момента T_i преобразуется как один из них. Таким образом, можно сказать, что T_i является по трансформационным свойствам особым случаем L_i .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 00-02-17746).

ЛИТЕРАТУРА

1. S.-Yu Mao, H. Schmid, G. Triscone, and J. Muller, J. Magn. Magn. Mat. **195**, 65 (1999).
2. M. Clin, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Ferroelectrics **79**, 173 (1988).
3. M. Clin, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Ferroelectrics **108**, 213 (1990).
4. J.-P. Rivera and H. Schmid, J. Appl. Phys. **70**, 6410 (1991).
5. Д. Г. Санников, ЖЭТФ **111**, 536 (1997).
6. V. L. Ginzburg, A. A. Gorbatsevich, Yu. V. Kopaev, and B. A. Volkov, Sol. St. Comm. **50**, 339 (1984).
7. Б. А. Волков, А. А. Горбацевич, Ю. В. Кобаев, В. В. Тугушев, ЖЭТФ **85**, 729 (1981).
8. Д. Г. Санников, И. С. Желудев, ФТТ **27**, 1369 (1985).
9. V. Dvorak and J. Petzelt, Czech. J. Phys. B **21**, 1141 (1971); V. Dvorak, Czech. J. Phys. B **21**, 1250 (1971).
10. И. Е. Дзялошинский, В. И. Манько, ЖЭТФ **46**, 1352 (1964).
11. И. Е. Чупис, ФНТ **18**, 306 (1992).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1995).