

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ «СЛАБОГО» ФЕРРОМАГНЕТИЗМА АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ

И. Е. Дзялошинский

Развита термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MnCO_3 и CoCO_3 на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау. Показано, что причиной «слабого» ферромагнетизма являются релятивистские взаимодействия спин — решетка и магнитное дипольное взаимодействие. Отмечена сильная зависимость свойств таких «слабых» ферромагнетиков от магнитной симметрии кристалла. Изучено их поведение во внешнем магнитном поле.

Некоторые антиферромагнитные кристаллы, например $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и карбонаты MnCO_3 и CoCO_3 , обнаруживают спонтанное намагничение. Однако величина их магнитного момента крайне мала и колеблется в пределах 10^{-2} — 10^{-5} от номинального. У $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ он составляет 0,02% по измерениям Нееля и Потене [1], а у карбонатов по измерениям А. С. Боровика-Романова и М. П. Орловой [2] 0,2% для MnCO_3 и 2% для CoCO_3 . Малость спонтанного момента указывает на то, что мы имеем здесь дело не с обычным обменным ферромагнетизмом, в случае которого всюду, за исключением окрестности точки Кюри, спонтанный момент по порядку величины равен номинальному.

В недавней работе Ли Инь-Юаня [3] это явление объясняется существованием антиферромагнитных доменов с намагниченными границами. Но, как указывает и сам автор, образование таких доменов энергетически невыгодно и было бы возможно только благодаря неоднородностям и примесям в кристалле. Поэтому ферромагнитные свойства кристалла сильно зависели бы от его чистоты и однородности, менялись бы от образца к образцу и, очевидно, совсем пропадали бы в идеальном кристалле.

Работа [2], проведенная с весьма чистыми поликристаллическими образцами, свидетельствует, что ферромагнетизм сохраняется и в этом случае, а, тем самым, связь слабого ферромагнетизма с какого-либо рода неравновесными явлениями представляется очень мало вероятной. Мы покажем, что многие свойства таких «слабых» ферромагнетиков являются непосредственным следствием термодинамики и могут быть полностью объяснены в рамках теории фазовых переходов второго рода, развитой Ландау [4,5], их магнитной симметрией.

Магнитная симметрия

Помимо аномальной малости спонтанного магнитного момента «слабый» ферромагнетизм характеризует очень большая чувствительность к симметрии кристалла.

Рассмотрим, например, два изоморфных антиферромагнетика $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 . Оба они относятся к ромбоэдрической системе и расположение их атомов обладает симметрией пространственной группы D_{3d}^6 [6]. В их элементарной ячейке находятся четыре иона Fe^{+3} или Cr^{+3} , расположенных вдоль пространственной диагонали ромбоэдра (см. рис. 1). Нейтронографическими исследованиями Шалла и др. и Брукхауза [7,8] было установлено, что в антиферромагнитном состоянии магнитная элементарная ячейка совпадает с пространственной. Спины ионов 1, 2, 3 и 4 отличаются лишь знаком и сумма их по ячейке равна нулю, причем у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $s_1 = -s_2 = -s_3 =$

$= s_4$, а у Cr_2O_3 $s_1 = -s_2 = s_3 = -s_4$ (см. рис. 1, б, в). Направление спинов относительно кристаллических осей у Cr_2O_3 определено не было. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры может находиться в двух различных антиферромагнитных состояниях: при $T < 250^\circ\text{K}$ 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).

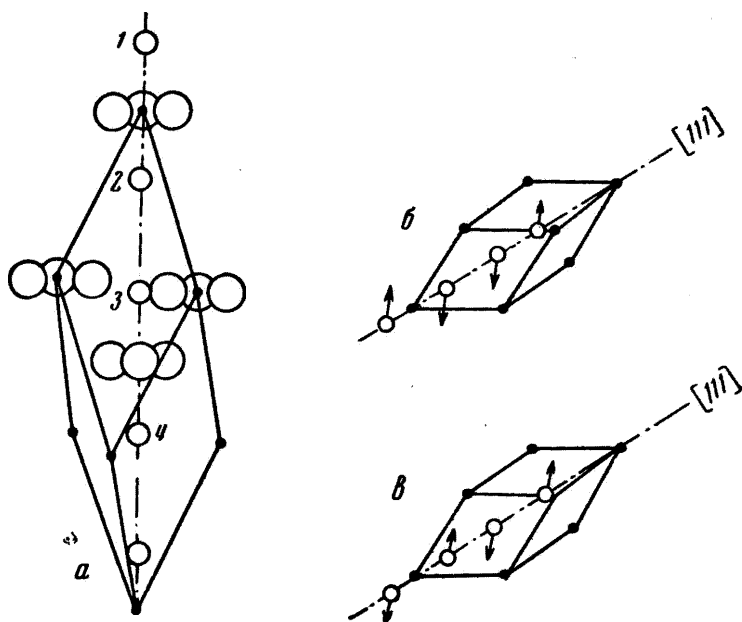


Рис. 1. а — элементарная ячейка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 : большими кружками обозначены ионы кислорода, маленькими — металлические ионы; б — антиферромагнитная структура $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; в — антиферромагнитная структура Cr_2O_3

Оказывается, что Cr_2O_3 вообще не обладает ферромагнетизмом, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферромагнитен только в состоянии II. С понижением температуры, когда он переходит из состояния II в состояние I, спонтанный магнитный момент пропадает.

Пусть нам известна симметрия антиферромагнитного распределения спинов, при котором их сумма по элементарной ячейке равна нулю. Тогда

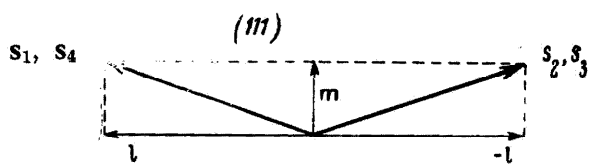


Рис. 2. Проекция спинов ионов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на плоскость (111)

возникает вопрос, допускает данная симметрия ферромагнетизм или нет? Иными словами, можно ли изменить направления или величины s_1, s_2, s_3, s_4 , не нарушив при этом симметрии их исходного распределения так, чтобы сумма спинов по элементарной ячейке уже была бы отлична от нуля?

Например, в состоянии II у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферромагнетизм возник бы, если бы все спины вышли из плоскости симметрии и повернулись навстречу друг другу (рис. 2). Возможность такого поворота в действительности зависит от того, совпадают ли магнитная симметрия состояния II и симметрия состояния с повернутыми спинами.

Симметрия магнитного кристалла определяется не только расположением его атомов, но и значением среднего спина в каждой точке $s(x, y, z)$. Как известно (см. напр. [5]), векторная величина $s(x, y, z)$ помимо обычных преобразований симметрии, то есть поворотных осей, плоскостей симметрии и трансляций, может обладать еще одним своеобразным элементом симмет-

рии R , заключающимся в изменении ее знака: $\mathbf{s}(x, y, z) \rightarrow -\mathbf{s}(x, y, z)$. Это является следствием инвариантности уравнений механики относительно одновременной замены знака времени и знака магнитных полей и спинов.

Если распределение спина обладает элементом R самим по себе, то $\mathbf{s}(x, y, z) = -\mathbf{s}(x, y, z) = 0$ и кристалл будет парамагнитным. Отличное от нуля $\mathbf{s}(x, y, z)$ может, однако, оставаться инвариантным относительно различных комбинаций R с осями вращения, плоскостями симметрии и трансляциями. Поэтому, наряду с известными 230 пространственными группами, описывающими все возможные типы симметрии расположения атомов в кристалле, возникнут новые специально «магнитные» пространственные группы, описывающие симметрию распределения спинов.

Все получающиеся таким способом группы до сих пор не построены. Однако для описания симметрии ферромагнитного тела и не нужно знать соответствующую пространственную группу. Симметрия ферромагнитных, как и всех вообще макроскопических свойств, определяется классом симметрии, т. е. точечной группой, получающейся из соответствующей пространственной замены трансляций тождественными преобразованиями, а винтовых осей и плоскостей скольжения простыми осями и плоскостями. Все возможные «магнитные» классы были построены Тавгером и Зайцевым [9].

казалось, что, кроме обычных 32 классов, содержащих элемент R сам по себе, существует еще 58 специально «магнитных» классов.

Определим классы симметрии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 в антиферромагнитном состоянии. Как уже указывалось, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может находиться в двух антиферромагнитных состояниях: со спинами, направленными по оси кристалла (состояние I), и со спинами, лежащими в одной из плоскостей симметрии (состояние II). Из соображений симметрии следует рассмотреть еще одну возможную ориентацию спинов, именно по одной из осей второго порядка (состояние III).

Используя описание пространственной группы D_{3d}^6 , данное в [10], легко найти, к каким классам принадлежат состояния I, II и III для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Выпишем элементы симметрии, образующие соответствующие классы¹:

$$\begin{array}{ll} \text{I} & 2C_3, 3U_2, I, 2S_6, 3\sigma_d, \\ \text{II} & U_2, I, \sigma_d, \\ \text{III} & U_2R, I, \sigma_dR. \end{array} \quad (1)$$

Спонтанный магнитный момент \mathbf{m} может существовать, очевидно, только в том случае, если он остается инвариантным под действием всех преобразований симметрии класса. В состоянии I \mathbf{m} тождественно равно 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.

Итак, экспериментально наблюдаемый факт, что $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферромагнитен в состоянии II и не ферромагнитен в состоянии I, является просто следствием их магнитной симметрии. Кроме того, соображения симметрии позволяют определить направление спонтанного магнитного момента: он направлен по одной из осей второго порядка, перпендикулярной плоскости симметрии, в которой лежат антиферромагнитные составляющие спинов.

Перейдем к Cr_2O_3 . Как уже упоминалось, спины ионов Cr^{+3} отличаются лишь знаком, причем $\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_3 = -\mathbf{s}_4$. Легко видеть, что такая антиферромагнитная структура обладает элементом симметрии IR . Отсюда сразу следует, что Cr_2O_3 вообще не может быть ферромагнитным. Действительно, применяя элемент IR к вектору магнитного момента \mathbf{m} , найдем $\mathbf{m} = -\mathbf{m} = 0$.

¹ C_3 здесь обозначает вертикальную ось третьего порядка, U_2 — горизонтальную ось второго порядка, σ_d — вертикальную плоскость симметрии, S_6 — зеркально-поворотную ось шестого порядка, наконец, I — операцию инверсии.

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

Теория фазовых переходов второго рода Ландау

Состояние магнитного кристалла описывается средней плотностью распределения спина $s(x, y, z)$. Если в элементарной ячейке находятся несколько магнитных ионов, которые нельзя перевести друг в друга трансляциями, то средний спин каждого типа ионов будет описываться своей функцией $s_a(x, y, z)$. Симметрия магнитного кристалла совпадает с симметрией векторной функции $s(x, y, z)$ и определяется одной из «магнитных» пространственных групп². При фазовом переходе второго рода плотность спина $s(x, y, z)$, то есть величина и ориентация спинов в кристалле, меняется непрерывным образом, однако ее симметрия меняется скачком, причем в самой точке перехода симметрии обеих фаз совпадают.

Рассмотрим, например, переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. В парамагнитной фазе $s(x, y, z) = 0$ и ее симметрия описывается одной из 230 «магнитных» групп, содержащих элемент R сам по себе³. В антиферромагнитной фазе $s(x, y, z) \neq 0$ (но равен нулю интеграл от плотности спина по элементарной ячейке $\int s dV$) и ее симметрия совпадает с симметрией функции $s(x, y, z)$. Переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 происходит без изменения элементарной ячейки. В этом случае общая теория Ландау [4,5] существенно упрощается. Именно, магнитное строение рассматриваемых кристаллов теперь полностью определяется заданием среднего спина каждого из четырех ионов Fe^{+3} или Cr^{+3} s_1, s_2, s_3, s_4 (см. рис. 1). Вблизи точки перехода средние спины ионов s_1, s_2, s_3, s_4 малы и термодинамический потенциал Φ может быть разложен в ряд по степеням их компонент. При этом в разложение войдут только четные степени, так как Φ должно быть, очевидно, инвариантно по отношению к преобразованию R замены всех s на $-s$. Далее, разложение должно оставаться инвариантным под действием всех преобразований симметрии обычной пространственной группы кристалла D_{3d}^6 . Однако, поскольку мы имеем здесь дело с переходом без изменения элементарной ячейки, все трансляции на целый период решетки следует считать тождественными преобразованиями.

Введем вместо векторов s векторы $\mathbf{m}, \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$, определяемые равенствами

$$\begin{aligned} \mathbf{m} &= \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_4, & \mathbf{s}_1 &= \frac{1}{4}(\mathbf{m} + \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3), \\ \mathbf{l}_1 &= \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_4, & \mathbf{s}_2 &= \frac{1}{4}(\mathbf{m} - \mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3), \\ \mathbf{l}_2 &= \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4, & \mathbf{s}_3 &= \frac{1}{4}(\mathbf{m} - \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 - \mathbf{l}_3), \\ \mathbf{l}_3 &= \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4, & \mathbf{s}_4 &= \frac{1}{4}(\mathbf{m} + \mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2 - \mathbf{l}_3). \end{aligned}$$

² Симметрия распределения атомов получится из симметрии распределения среднего спина, если в соответствующей магнитной группе считать элемент R тождественным преобразованием.

³ Если обычная пространственная группа кристалла есть G , то в парамагнитном состоянии его магнитная группа есть $G \times R$.

Вектор \mathbf{m} , очевидно, есть просто средний магнитный момент элементарной ячейки⁴.

Легко теперь написать самый общий вид разложения Φ , допускаемый симметрией кристалла. Выпишем пока только члены второго порядка в разложении Φ ⁵:

$$\Phi = A_1 \mathbf{l}_1^2 + A_2 \mathbf{l}_2^2 + A_3 \mathbf{l}_3^2 + B \mathbf{m}^2 + \alpha_1 l_{1z}^2 + \alpha_2 l_{2z}^2 + \alpha_3 l_{3z}^2 + \beta m_z^2 + \beta_1 (l_{1x} m_y - l_{1y} m_x) + \beta_2 (l_{2x} l_{3y} - l_{2y} l_{3x}). \quad (2)$$

В выражении (2) для магнитной энергии имеются члены различной структуры, соответствующие различным типам спинового взаимодействия. Члены вида $A \mathbf{l}^2$ не зависят от ориентации вектора \mathbf{l} , а тем самым и самих спинов \mathbf{s} , относительно кристаллических осей и представляют собой обменное взаимодействие; члены же вида αl_z^2 и $\beta (l_x m_y - l_y m_x)$ возникают благодаря релятивистским взаимодействиям спин-решетка и магнитному дипольному взаимодействию и обуславливают магнитную анизотропию кристалла. Отношение энергии магнитной анизотропии к обменной α/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 $l_{1x} m_y - l_{1y} m_x$ и $l_{2x} l_{3y} - l_{2y} l_{3x}$. С математической точки зрения они появляются благодаря тому, что x — и y — компоненты векторов \mathbf{m} и \mathbf{l}_1 (или \mathbf{l}_2 и \mathbf{l}_3) преобразуются по одинаковым представлениям. Как мы увидим, первый из этих членов и приводит к ферромагнетизму $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В парамагнитной фазе все $A > 0$ и $B > 0$ и минимуму термодинамического потенциала отвечает состояние, в котором все \mathbf{l} и \mathbf{m} равны нулю. Переход происходит в точке обращения в нуль одного из A ⁶. Если бы взаимодействие спинов в кристалле было чисто обменным, то ниже точки перехода от нуля отличался бы лишь вектор \mathbf{l} , стоящий при отрицательном A и, следовательно, в кристаллах рассматриваемой симметрии мог бы возникнуть один из следующих трех типов антиферромагнитной структуры:

$$1) \mathbf{l}_1 \neq 0, \mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_3 = \mathbf{m} = 0, \mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = -\mathbf{s}_3 = \mathbf{s}_4,$$

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

$$2) \mathbf{l}_2 \neq 0, \mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_3 = \mathbf{m} = 0, \mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_3 = -\mathbf{s}_4,$$

т. е. структура Cr_2O_3 ;

$$3) \mathbf{l}_3 \neq 0, \mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_2 = \mathbf{m} = 0, \mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2 = -\mathbf{s}_3 = -\mathbf{s}_4.$$

Однако в действительности из-за релятивистских взаимодействий, приводящих к появлению члена $l_{1x} m_y - l_{1y} m_x$, в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к основному антиферромагнитному распределению спинов, описываемому вектором \mathbf{l}_1 , добавится малый

⁴ Легко видеть, что при всех преобразованиях симметрии векторы \mathbf{l} и \mathbf{m} преобразуются независимо друг от друга. Компоненты $m_z, l_{1z}, l_{2z}, l_{3z}$ преобразуются по одномерным представлениям $A_{2g}, A_{1g}, A_{1u}, A_{2u}$ точечной группы D_{3d} (таблицы характеров неприводимых представлений см. например в [11]). x и y — компоненты векторов \mathbf{m} и \mathbf{l}_1 преобразуются по одному и тому же двумерному представлению E_g , а векторов \mathbf{l}_2 и \mathbf{l}_3 — по E_u .

⁵ Мы будем пользоваться прямоугольной системой координат с осью z , направленной по оси кристалла, и осью x — по одной из осей второго порядка.

⁶ Мы будем считать, что B всегда больше нуля, ибо в противном случае кристалл оказался бы обычным обменным ферромагнетиком.

вектор \mathbf{m} и кристалл станет ферромагнитным. Этот ферромагнетизм, как видно, будет уже не обменной, а релятивистской природы.

По той же причине антиферромагнитная структура Cr_2O_3 будет определяться совместно векторами \mathbf{l}_2 и \mathbf{l}_3 (о строении Cr_2O_3 см. ниже).

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

Изучим подробнее магнитное строение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вблизи точки перехода \mathbf{l} и \mathbf{m} малы и для их определения достаточно рассмотреть лишь члены второго порядка в разложении термодинамического потенциала, прибавив к ним обменный член, пропорциональный \mathbf{l}_1^4 , поскольку остальные члены четвертого порядка малы по сравнению с этим. Тогда Φ запишется в виде:

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

где мы опустили индекс 1 у всех букв. Минимум Φ при заданном \mathbf{l} определяется уравнениями

$$\begin{aligned} \beta m_y &= \lambda l_x, \quad -\beta m_x = \lambda l_y, \quad \alpha l_z = \lambda l_z; \\ B m_x - \beta l_y &= 0, \quad B m_y + \beta l_x = 0; \quad (B + b) m_z = 0; \\ l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 &= \mathbf{l}^2. \end{aligned}$$

Эта система имеет два решения:

$$\begin{aligned} \text{I) } \mathbf{m} &= 0, \quad l_x = l_y = 0; \\ \text{II) } l_z &= 0, \quad m_z = 0, \quad m_x = (\beta/B) l_y, \quad m_y = -(\beta/B) l_x. \end{aligned}$$

В состоянии I спины ионов направлены по оси кристалла, а ферромагнетизм отсутствует. В состоянии II спины лежат в плоскости (111), причем возникает спонтанный магнитный момент, перпендикулярный вектору \mathbf{l} , величины $m = (|\beta|/B) l$. Как мы уже говорили, $|\beta|/B \sim 10^{-2} - 10^{-5}$, 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 $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_4$ и $\mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3$ уже больше не компенсируются, а повернуты друг относительно друга на малый угол порядка 10^{-4} , как показано на рис. 2.

Направление вектора \mathbf{l} в плоскости (111) членами второго порядка в разложении Φ не определяется. Для этого нужно рассмотреть инвариант наиболее низкого порядка, который можно составить из l_x и l_y . Таковым является $(l_x + i l_y)^6 + (l_x - i l_y)^6$ и в зависимости от коэффициента при нем \mathbf{l} 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 выше из соображений симметрии.

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

$$\Phi_{\text{I}} = \frac{A}{2} l^2 + \frac{\alpha}{2} l^2 + \frac{C}{4} l^4,$$

а в случае II

$$\Phi_{\text{II}} = \frac{A}{2} l^2 - \frac{\beta^2}{2B} l^2 + \frac{C}{4} l^4.$$

Минимизируя их по l^2 , получим

$$\Phi_{\text{I}} = -\frac{(A + \alpha)^2}{4C}, \quad \Phi_{\text{II}} = \frac{(A - \beta^2/B)^2}{4C}, \quad l^2 \approx -\frac{A}{C}.$$

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

$$\Phi_I \cong -A^2/4C - A\alpha/C, \quad \Phi_{II} \cong -A^2/4C.$$

Следовательно, тот или иной вариант будет возникать в зависимости от знака α . Шаллом и другими [7] 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 [111], откуда $\alpha > 0$ при $250^\circ\text{K} < T_0 < 950^\circ\text{K}$ (напомним, что $A < 0$) и $\alpha < 0$ при $T < 250^\circ\text{K}$.

Для определения зависимости l и m от температуры вблизи точки перехода положим, как обычно, $A = \lambda(T - T_k)$, откуда

$$l = \sqrt{\lambda(T_k - T)/C}, \quad m = (|\beta|/B) \sqrt{\lambda(T_k - T)/C}.$$

Вдали от точки перехода \mathbf{l} уже не мало и разложение по его степеням, вообще говоря, некорректно. Однако сохраняет смысл разложение по степеням единичного вектора $\boldsymbol{\gamma}$ в направлении \mathbf{l} (легко видеть, что такое разложение эквивалентно разложению по степеням $(v/c)^2$). Разложение по степеням \mathbf{m} , разумеется, всегда возможно ввиду его малости.

Выпишем инварианты четвертого порядка по $\boldsymbol{\gamma}$ и \mathbf{m} , содержащие \mathbf{m} только в степени не выше второй (инварианты, в которые \mathbf{m} входит в более высоких степенях, пренебрежимо малы). 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 инвариантам, — $(v/c)^4$, отчего последние мы будем называть иногда дважды релятивистскими.

Для кристалла с симметрией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеется всего один обменный инвариант четвертого порядка $(\mathbf{m}\boldsymbol{\gamma})^2$, два смешанных $m_z\gamma_z$, $\gamma_z^2 m_z^2$ и 5 дважды релятивистских инвариантов

$$[(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - (\gamma_x - i\gamma_y)^3] \gamma_z, [(\gamma_y + i\gamma_x)^3 + (\gamma_x - i\gamma_y)^3] m_z, \\ \gamma_z^4, (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x)^2, \gamma_z^2 (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x).$$

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

Окончательно термодинамический потенциал Φ запишется в виде

$$\Phi = \frac{a}{2} \gamma_z^2 + \frac{B}{2} \mathbf{m}^2 + q (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x) + \frac{b}{2} m_z^2 + \\ + \frac{D}{2} (\boldsymbol{\gamma}\mathbf{m})^2 + \frac{d}{2i} [(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - (\gamma_x - i\gamma_y)^3] \gamma_z + \frac{f}{2} [(\gamma_x + i\gamma_y)^3 + \\ + (\gamma_x - i\gamma_y)^3] m_z + \frac{e}{2} [(\gamma_x + i\gamma_y)^6 + (\gamma_x - i\gamma_y)^6] + \frac{g}{4} \gamma_z^4. \quad (3)$$

Определим магнитное строение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах, лежащих между точкой перехода в парамагнитное 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 $d/a \sim f/a \sim g/a \sim (v/c)^2$, а $e/a \sim (v/c)^4$. Перепишем выражение для Φ (3), введя полярные координаты для вектора $\boldsymbol{\gamma}$ и отбросив член $1/4g\gamma_z^4$, как можно легко убедиться в дальнейшем,

несущественный в этой области.

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{a}{2} \cos^2 \theta + \frac{B}{2} m^2 + q \sin \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + \\ & + \frac{b}{2} m_z^2 + \frac{D}{2} [m_z \cos \theta + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)]^2 + \\ & + d \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + e \cos 6\varphi \sin^6 \theta + f m_z \sin^3 \theta \cos 3\varphi. \end{aligned} \quad (3a)$$

Минимизируя Φ по \mathbf{m} при заданных значениях углов φ и θ , найдем

$$m_x = \frac{q}{B} \sin \theta \sin \varphi, \quad m_y = -\frac{q}{B} \sin \theta \cos \varphi, \quad m_z = -\frac{f}{B} \cos 3\varphi \sin^3 \theta. \quad (4)$$

Минимуму термодинамического потенциала Φ отвечают три набора значений \mathbf{m} , θ и φ :

I) $\theta = 0, \mathbf{m} = 0.$

II) $\theta \approx \pi/2 - d/a, \varphi = \pi/2, m_x = q/B, m_y = m_z = 0.$

III) $\theta = \pi/2, \varphi = 0, m_y = -q/B, m_z = -f/B, m_x = 0.$ (5)

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 малым ($\sim d/a \sim (v/c)^2$) углом к плоскости (111); спонтанный магнитный момент $m_0 = |q|B \sim (v/c)^2$ 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, $m_0 = |q|/B$ и лежит в плоскости симметрии, перпендикулярной упомянутой оси второго порядка под малым (порядка $f/q \sim (v/c)^2$) углом к плоскости (111).

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

Согласно измерениям Нееля и Потене [1] $m_0 = 0,4$ CGSM, а $B = 5 \cdot 10^4$ (B — обратная величина магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе⁷). Отсюда для q получаем значение $2 \cdot 10^4$ CGSM.

В действительности при заданных температуре и давлении осуществляется то из трех состояний, которому соответствует наименьшее значение Φ . Используя (5), найдем

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

Поскольку, вообще говоря, $|a| \gg q^2/2B$, $d^2/4|a|$ и $|e|$, то при $a > 0$ осуществляется состояние II, если $e > -d^2/8a$ (что согласно [7] и имеет место при $250^\circ \text{K} < T < 950^\circ \text{K}$) и состояние III, если $e < -d^2/8a$. При $a < 0$ осуществляется состояние I (согласно [1,7] 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 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 состояниями I и III и состояни-

⁷ Действительно, в парамагнитной фазе термодинамический потенциал Φ имеет вид $\Phi = 1/2 B m^2 + 1/2 b m_z^2$. Откуда, так как $\partial \Phi / \partial \mathbf{m} = \mathbf{H}$, имеем

$$m_x = H_x / B, \quad m_y = H_y / B, \quad m_z = H_z / (B + b),$$

причем $b/B \ll 1$.

ями II и III заведомо невозможен. Класс симметрии состояния II является подгруппой класса симметрии состояния I. Однако для того чтобы переход второго рода между этими состояниями мог действительно осуществиться, необходимо, чтобы в разложении термодинамического потенциала вблизи точки перехода отсутствовали члены третьего порядка [4,5]. В случае перехода из состояния I в состояние II малыми величинами, по которым происходит разложение Φ , являются x - и y -компоненты вектора γ . Легко проверить, что магнитная симметрия состояния I допускает существование инварианта третьего порядка $(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - (\gamma_x - i\gamma_y)^3$, а следовательно, переход $I \rightleftharpoons II$ является также переходом первого 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 (3) достаточно удержать члены

$$\Phi = \frac{a}{2} \gamma_z^2 + \frac{B}{2} m^2 + q (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x) + \frac{D}{2} (\mathbf{m}\boldsymbol{\gamma})^2 + \frac{d}{2i} [(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - (\gamma_x - i\gamma_y)^3] \gamma_z + \frac{g}{4} \gamma_z^4.$$

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

$$\Phi = -\frac{q^2}{2B} + \frac{1}{2} a' \cos^2 \theta + \frac{1}{4} g \cos^4 \theta + d \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi,$$

где $a' = a + q^2/B$. В состоянии I $\cos \theta = \pm 1$, а в состоянии II $\sin 3\varphi = \pm 1$, поэтому, считая $\theta < \pi/2$, имеем

$$\Phi_I = -\frac{q^2}{2B} + \frac{1}{2} a' + \frac{1}{4} g,$$

$$\Phi_{II} = \Phi_I - \frac{1}{2} a' \cos^2 \theta - \frac{1}{4} g (1 + \cos^2 \theta) \sin^2 \theta - |d| \cos \theta \sin^3 \theta.$$

Угол θ определяется из уравнения

$$a' \cos \theta + g \cos^3 \theta - |d| \sin^3 \theta + 3 |d| \cos^2 \theta \sin \theta = 0$$

В самой точке перехода $\Phi_I = \Phi_{II}$, $\partial \Phi_{II} / \partial \theta = 0$, что дает следующие два уравнения для определения угла θ_k и величины a'_k :

$$\begin{aligned} |d| \operatorname{tg}^3 \theta_k - a'_k \operatorname{tg}^2 \theta_k - 3 |d| \operatorname{tg} \theta_k - a'_k - g &= 0, \\ (a'_k + \frac{1}{2} g) \operatorname{tg}^2 \theta_k + 2 |d| \operatorname{tg} \theta_k + a'_k + g &= 0, \end{aligned}$$

откуда

$$|d| \operatorname{tg}^2 \theta_k + \frac{1}{2} g \operatorname{tg} \theta_k - |d| = 0, \quad \operatorname{tg} \theta_k = -g/4|d| + \sqrt{(g/4d)^2 + 1}.$$

Вычислим далее значение спонтанного магнитного момента m_k в точке перехода и энтропию перехода. Используя (4), найдем

$$m_k = (|q|/B) \sin \theta_k, \quad \text{или} \quad \sin \theta_k = m_k / m_0,$$

где m_0 — значение магнитного момента вдали от точки перехода. Далее,

$$\Delta S = -\frac{\partial}{\partial T} (\Phi_I - \Phi_{II}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{da'}{dT} \right)_k \sin^2 \theta_k$$

и теплота перехода

$$q = -\frac{1}{2} T_k (da' / dT)_k (m_k / m_0)^2.$$

Теперь мы можем полностью описать поведение кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при изменении температуры. 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 Fe^{+3} отличаются

лишь знаком, причем $s_1 = -s_2 = -s_3 = s_4$ и направлены вдоль линии пересечения плоскости (111) и одной из плоскостей симметрии. В следующем приближении спины s_1, s_4 и s_2, s_3 оказываются повернутыми навстречу друг другу вокруг оси кристалла [111] на малый угол порядка 10^{-4} , как на рис. 2, благодаря чему возникает спонтанный магнитный момент, составляющий 0,04% от номинального и направленный по оси второго порядка⁸. Кроме того, спины в действительности не лежат в плоскости (111), а составляют с нею малый угол порядка $(v/c)^2$ (см. рис. 3). При подходе к $T = 250^\circ \text{ К}$ со стороны высоких температур угол спинов с осью [111] начинает быстро уменьшаться. При $T = 250^\circ \text{ К}$ он достигает некоторого критического значения θ_k , а спонтанный магнитный момент падает до значения m_k . При $T = 250^\circ \text{ К}$ происходит фазовый переход первого рода, при котором спины скачком переходят в направлении [111], а спонтанный магнитный момент пропадает. При $T < 250^\circ \text{ К}$ кристалл находится в антиферромагнитном состоянии со спинами, ориентированными вдоль оси кристалла; ферромагнетизм в этом состоянии отсутствует.

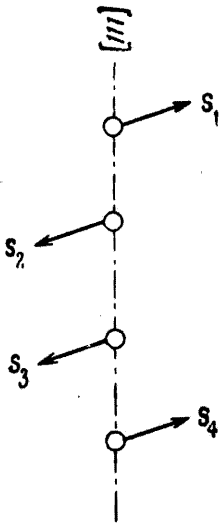


Рис. 3. Проекция спинов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на плоскость симметрии

Поведение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в магнитном поле

Наибольший интерес представляет поведение в магнитном поле ферромагнитной модификации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку его магнитные свойства в чисто антиферромагнитном состоянии I 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 $10^5 - 10^6 \text{ Ое}$.

В присутствии внешнего магнитного поля термодинамический потенциал имеет вид⁹

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = \Phi - \mathbf{mH} = & \frac{1}{2} a \cos^2 \theta + \frac{1}{2} B m^2 + \frac{1}{2} b m_z^2 + q \sin \theta (m_y \cos \varphi - \\ & - m_x \sin \varphi) + \frac{1}{2} D [m_z \cos \theta + \sin \theta (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)]^2 + \\ & + d \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + e \cos 6\varphi \sin^6 \theta + f m_z \sin^3 \theta \cos 3\varphi - \mathbf{mH}. \end{aligned} \quad (6)$$

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 $e \cos 6\varphi \sin^6 \theta$. Поскольку при условии $H^2 \ll aB$, $\cos \theta$ по-прежнему остается малой величиной порядка d/a , энергия анизотропии по порядку величины равна $e + d^2/a$. Энергия магнитного поля в основном складывается из энергии спонтанного магнитного момента $m_0 = |q|/B$ в этом поле $H|q|/B$. Таким образом, критерий слабости поля может быть выражен следующим образом

$$\frac{H|q|}{B} \ll \frac{d^2}{a} + e \quad \text{или} \quad H \ll H_k = \frac{6B}{|q|} \left(e + \frac{d^2}{4a} \right)$$

⁸ Впервые такую картину возникновения слабого ферромагнетизма у MnCO_3 и CoCO_3 предположили Боровик-Романов и Орлова [2].

⁹ Φ есть термодинамический потенциал в переменных ρ, T, \mathbf{m} , потенциал же $\tilde{\Phi}$ — в переменных ρ, T и \mathbf{H} , то есть $(d\tilde{\Phi})_{T, \rho} = -\mathbf{m}d\mathbf{H}$, и именно он должен быть минимальным при заданном значении \mathbf{H} .

(в качестве H_k мы сразу ввели величину, удобную для дальнейших вычислений).

В отсутствие поля кристалл находится в состоянии II. При этом спонтанный магнитный момент его направлен по оси x , $\varphi = \pi/2$ и $\theta = \pi/2 - d/a$. В слабом магнитном поле термодинамический потенциал будет квадратичной функцией от компонент напряженности, а величины $m_x - |q|/B$, m_y , m_z , $\pi/2 - \varphi$ и $\pi/2 - d/a - \theta$ линейными функциями напряженности. Введем обозначения

$$m'_x = m_x - \frac{|q|}{B}, \quad x = \frac{\pi}{2} - \varphi, \quad \alpha = \frac{\pi}{2} - d/a - \theta$$

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

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = & -\frac{q^2}{2B} - \frac{d^2}{2a} - e + \frac{a}{2} \alpha^2 + \frac{dq}{a} \alpha m'_x + \left(\frac{q^2}{2B} + \frac{Dq^2}{2B^2} + \frac{9}{2} \frac{d^2}{a} + 18e \right) x^2 + \\ & + q \left(1 + \frac{D}{B} \right) x m_y + \left(\frac{Dqd}{Ba} - 3f \right) x m_z + \frac{B}{2} m_x'^2 + \frac{B+D}{2} m_y^2 + \\ & + \frac{B+b}{2} m_z^2 + \frac{Dd}{a} m_y m_z - H_x m'_x - H_y m_y - H_z m_z. \end{aligned}$$

Введем, далее, вместо m_y величину $m'_y = m_y + qx/B$. Тогда $\tilde{\Phi}$ перепишется в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = & \frac{a}{2} \alpha^2 + \frac{dq}{a} \alpha m'_x + \frac{B}{2} m_x'^2 - H_x m'_x + \frac{B+D}{2} m_y'^2 + \\ & + \frac{B+b}{2} m_z^2 + \frac{Dd}{a} m_z m'_y - 3fx m_z + \frac{q}{B} H_y x + 18e' x^2 - H_z m_z - H_y m'_y, \end{aligned}$$

где мы обозначили через e' величину $e + d^2/4a$ и отбросили несущественные постоянные члены.

Определяя α , x , m'_x , m'_y и m_z из условия минимума $\tilde{\Phi}$, получим систему уравнений

$$\begin{aligned} \alpha \alpha + \frac{dq}{a} m'_x = 0, \quad B m'_x + \frac{dq}{a} \alpha - H_x = 0, \quad 36e' x + \frac{q}{B} H_y - 3f m_z = 0, \\ (B+D) m'_y + \frac{Dd}{a} m_z - H_y = 0, \quad (B+b) m_z + \frac{Dd}{a} m'_y - 3fx - H_z = 0, \end{aligned}$$

откуда после несложных вычислений, сохраняя только наибольшие по порядку величины члены, находим для x и α

$$x = -\frac{q}{36e'B} H_y + \frac{f}{12e'B} H_z, \quad \alpha = -\frac{dq}{a^2 B} H_x, \quad (7)$$

для компонент магнитного момента

$$\begin{aligned} m_x &= |q|/B + H_x/B, \\ m_y &= q^2 H_y / 36e' B^2 - qf H_z / 12e' B^2, \\ m_z &= H_z / (B+b) - qf H_y / 12e' B^2 \end{aligned} \quad (8)$$

и для магнитной восприимчивости

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

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

Обращение χ_{xy} и χ_{xz} в нуль не является случайным. Термодинамиче-

ский потенциал Φ как функция компонент напряженности поля должен оставаться инвариантным относительно всех преобразований симметрии кристалла. Выше мы установили, что группа симметрии состояния II состоит из элементов U_2 , I и σ_d . Самая общая комбинация из H_x , H_y и H_z , инвариантная относительно этих преобразований, есть

$$\tilde{\Phi} = -m_0 H_x - \frac{1}{2} \chi_{xx} H_x^2 - \frac{1}{2} \chi_{yy} H_y^2 - \frac{1}{2} \chi_{zz} H_z^2 - \chi_{yz} H_y H_z,$$

откуда для магнитного момента получается выражение типа (8).

Перейдем к обратному предельному случаю полей $H \gg H_k$. 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 θ от прямого. После этого $\tilde{\Phi}$ запишется в виде:

$$\tilde{\Phi} = \frac{B}{2} m^2 + \frac{b}{2} m_z^2 + q(m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + \\ + \frac{D}{2} (m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi)^2 - \mathbf{mH}.$$

Выразим магнитный момент \mathbf{m} через внешнее поле и угол φ .

$$-q \sin \varphi + D(m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi) \cos \varphi + B m_x = H_x, \\ q \cos \varphi + D(m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi) \sin \varphi + B m_y = H_y, \\ (B + b) m_z = H_z$$

и далее

$$m_x = \frac{q}{B} \sin \varphi + \frac{H_x}{B} - \frac{D}{B+D} (H_x \cos \varphi + H_y \sin \varphi) \cos \varphi, \\ m_y = -\frac{q}{B} \cos \varphi + \frac{H_y}{B} - \frac{D}{B+D} (H_x \cos \varphi + H_y \sin \varphi) \sin \varphi, \\ m_z = H_z / (B + b).$$

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 \mathbf{m} на направление \mathbf{H}_t и перпендикулярное ему направление.

$$m_{\parallel} = -\frac{q}{B} \sin(\psi - \varphi) + \frac{H_t}{B} - \frac{DH_t}{B(B+D)} \cos^2(\psi - \varphi), \\ m_{\perp} = \frac{q}{B} \cos(\psi - \varphi) - \frac{DH_t}{B(B+D)} \cos(\psi - \varphi) \sin(\psi - \varphi), \\ m_z = H_z / (B + b). \quad (9)$$

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

$$\tilde{\Phi} = \frac{q}{B} H_t \sin(\psi - \varphi) + \frac{DH_t^2}{2B(B+D)} \cos^2(\varphi - \psi). \quad (10)$$

φ как функция H_t определяется из уравнения

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \varphi} = -\frac{q}{B} H_t \cos(\psi - \varphi) + \frac{DH_t^2}{B(B+D)} \cos(\psi - \varphi) \sin(\psi - \varphi) = 0,$$

которое имеет два решения:

- 1) $\cos(\psi - \varphi) = 0$,
- 2) $\sin(\psi - \varphi) = q(B + D) / DH_t$.

Им соответствуют значения химического потенциала

$$\tilde{\Phi}_1 = -\frac{|q|}{B} H_t \text{ и } \tilde{\Phi}_2 = \frac{DH_t^2}{2B(B+D)} + \frac{q^2(B+D)}{2BD},$$

причем знак разности

$$\tilde{\Phi}_2 - \tilde{\Phi}_1 = \frac{D}{2B(B+D)} \left(H_t + \frac{|q|(B+D)}{D} \right)^2.$$

совпадает со знаком D .

Таким образом, в полях $H \gg H_k$ кристалл может находиться в зависимости от знака D в двух состояниях. В первом

$$D > 0, \varphi = \psi + \pi/2 \text{ и}$$

$$m_{\parallel} = |q|/B + H_t/B, m_{\perp} = 0, m_z = H_z/(B+b).$$

Спонтанный магнитный момент, лежащий в плоскости xy , направлен по полю, а антиферромагнитные составляющие спинов—перпендикулярно

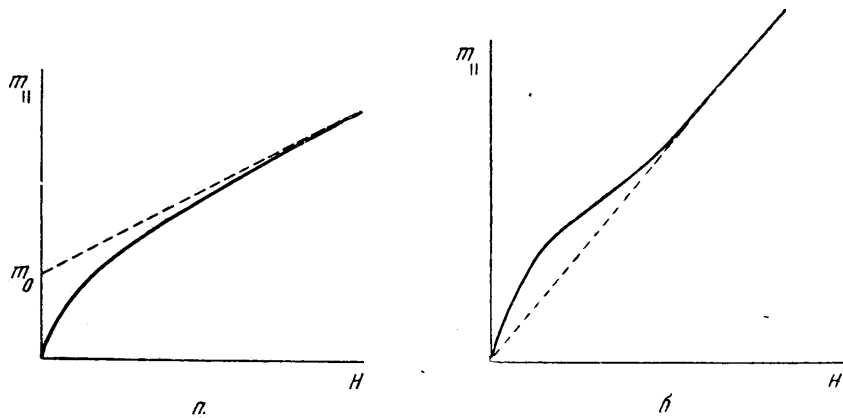


Рис. 4. Кривая намагничения: а—в случае $D > 0$, б—в случае $D < 0$

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 Нееля и Потене [1], что свидетельствует в пользу положительности D .

Во втором состоянии $D < 0$. Из (9) получается

$$m_{\parallel} = H_t/(B+D), m_{\perp} = 0, m_z = H_z/(B+b).$$

Восприимчивость резко анизотропна в направлении оси кристалла, а спонтанный магнитный момент вообще отсутствует, то есть кристалл ведет себя как обычный антиферромагнетик. На рис. 4, а, б, схематически изображена зависимость m_{\parallel} от поля, для разных знаков D .

Остановимся, наконец, на области магнитных полей $H \sim H_k$. В этом случае, как можно показать путем несложных, но громоздких вычислений, к выражению (10) для термодинамического потенциала следует прибавить член $e' \cos 6\varphi$, представляющий собой энергию анизотропии

$$\tilde{\Phi} = \frac{q}{B} H_t \sin(\varphi - \psi) + \frac{DH_t^2}{2B(B+D)} \cos^2(\psi - \varphi) + e' \cos 6\varphi. \quad (11)$$

Для магнитного же момента по-прежнему остается справедливым выражение (9).

При $H_t \sim H_k$ второй член в (11) мал по сравнению с первым, поскольку $H_k = 6Be'/|q|$ и $|q|H_k/B \sim (v/c)^6$, а $H_k^2/B \sim (v/c)^8$. Поэтому окон-

чательно можно написать выражение для $\tilde{\Phi}$

$$\tilde{\Phi} = \frac{q}{B} H_t \sin(\psi - \varphi) + e' \cos 6\varphi \quad (12)$$

и уравнение, определяющее φ ,

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

Последнее уравнение и выражение (12) можно привести к безразмерному виду, вводя вместо H_t переменную $h = H_t/H_k$:

$$\tilde{\Phi}/e = 6h \sin(\psi - \varphi) + \cos 6\varphi, \quad h \cos(\psi - \varphi) + \sin 6\varphi = 0. \quad (13)$$

На рис. 5 приведены равновесные кривые намагничивания, подсчитанные путем численного решения уравнения (13). По оси ординат здесь отложена величина $m_{\parallel} = H_t/B$, измеренная в единицах спонтанного магнитного момента $m_0 = |q|/B$.

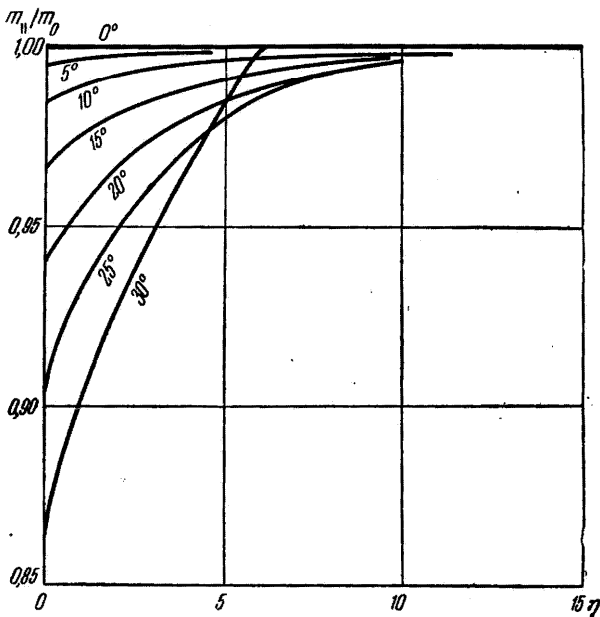


Рис. 5. Равновесные кривые намагничивания для различных направлений внешнего поля. Цифры при кривых указывают значения ψ

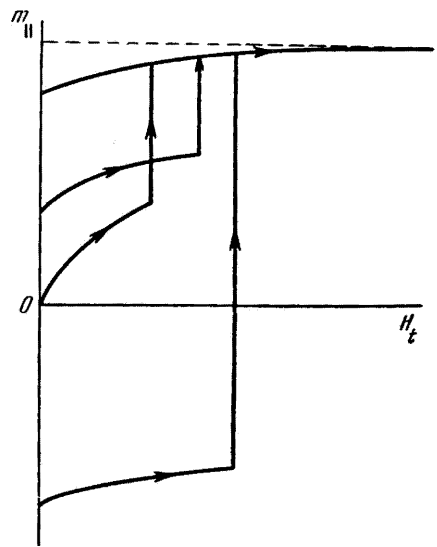


Рис. 6. Типичные гистерезисные кривые

Помимо равновесных решений уравнения (13) содержат неравновесные решения гистерезисного типа. Область, вне которой гистерезис уже во всяком случае невозможен, определяется двумя известными условиями $\partial \tilde{\Phi} / \partial \varphi = \partial^2 \tilde{\Phi} / \partial \varphi^2 = 0$, что дает уравнения граничной кривой в параметрической форме:

$$h \cos(\psi - \varphi) + \sin 6\varphi = 0, \quad h \sin(\psi - \varphi) + 6 \cos 6\varphi = 0. \quad (14)$$

На рис. 6 схематически изображены типичные кривые гистерезиса, даваемые уравнением (13) и условиями (14).

Cr_2O_3

Остановимся кратко на антиферромагнитной структуре Cr_2O_3 . Распределение спинов ионов Cr^{+3} описывается векторами \mathbf{l}_2 и \mathbf{l}_3 . Выше было выяснено, что компоненты \mathbf{l}_2 и \mathbf{l}_3 преобразуются при преобразованиях симметрии кристалла точно так же, как \mathbf{l}_1 и \mathbf{m} , описывающие магнитную структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с той лишь разницей, что \mathbf{l}_2 и \mathbf{l}_3 меняют знак при преобразовании инверсии, а \mathbf{l}_1 и \mathbf{m} не меняют. Так как в разложение термодинамического потенциала \mathbf{l}_2 и \mathbf{l}_3 входят только в четных степенях, их свойства в отношении

инверсии не скажутся на виде этого разложения, и Φ для Cr_2O_3 можно получить из Φ для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, заменив в последнем \mathbf{l}_1 на \mathbf{l}_2 и \mathbf{m} на \mathbf{l}_3 . Поэтому можно, не повторяя вычислений, описать термодинамически возможные антиферромагнитные структуры Cr_2O_3 .

В первом приближении антиферромагнитная структура Cr_2O_3 описывается вектором \mathbf{l}_2 . Все четыре иона Cr^{+3} имеют спины одинаковой величины и направления, причем $\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_3 = -\mathbf{s}_4$ (см. рис. 1, в). Как и раньше, возможны три состояния, отличающиеся направлениями спинов \mathbf{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.

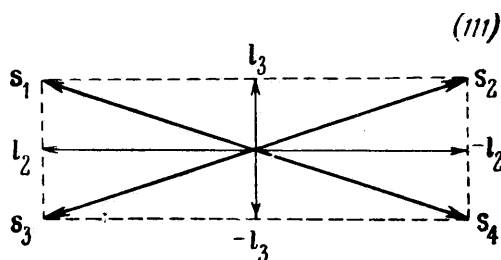


Рис. 7. Проекция спинов Cr_2O_3 на плоскость (111) .

В следующем приближении спины \mathbf{s}_1 и \mathbf{s}_2 и спины \mathbf{s}_3 и \mathbf{s}_4 в состояниях II и III поворачиваются навстречу друг другу на малый угол вокруг оси $[111]$, как показано на рис. 7. При этом, однако, их сумма остается равной нулю, так что ферромагнетизма не возникает, точнее,

$$\mathbf{s}_1 = \frac{1}{4}(\mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3), \quad \mathbf{s}_2 = \frac{1}{4}(-\mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3), \quad \mathbf{s}_3 = \frac{1}{4}(\mathbf{l}_2 - \mathbf{l}_3), \quad \mathbf{s}_4 = -\frac{1}{4}(\mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3),$$

т. е.

$$\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_4, \quad \mathbf{s}_2 = -\mathbf{s}_3.$$

Магнитные свойства Cr_2O_3 не будут отличаться от таковых 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 Боровиком-Романовым и Орловой [2]. По их измерениям спонтанный магнитный момент MnCO_3 составляет 0,2% от номинального, а $\text{CoCO}_3 \sim 2\%$. FeCO_3 исследовался Бизеттом [12], причем оказалось, что в антиферромагнитном состоянии спины 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 ромбоэдрической системе, и симметрия их описывается пространственной группой D_{3d}^6 [6], то есть той же группой, что и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 . Содержащиеся в элементарной ячейке два металлических иона расположены на пространственной диагонали ромбоэдра в положениях $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ и $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$.

Будем, как и раньше, описывать их магнитную структуру при помощи спинов ионов \mathbf{s}_1 и \mathbf{s}_2 . Введем векторы $\mathbf{m} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ и $\mathbf{l} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2$. Легко проверить, что при всех преобразованиях симметрии \mathbf{m} и \mathbf{l} преобразуются независимо друг от друга, причем m_z и l_z преобразуются по одномерным представлениям A_{2g} и A_{1g} точечной группы D_{3d} , а их x и y — компоненты по

одному представлению E_g , то есть по тем же представлениям, что и векторы \mathbf{m} и \mathbf{I}_1 для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

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 FeCO_3 не обнаруживает ферромагнетизма, полностью объясняется тем, что спины ионов Fe^{+2} направлены по оси кристалла (состояние I).

Обратно, из наличия ферромагнетизма у MnCO_3 и 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 MnCO_3 и CoCO_3 .

Выражаю благодарность акад. Л. Д. Ландау и проф. Е. М. Лифшицу за ценные советы и обсуждение результатов. Автор благодарен также А. С. Боровику-Романову за полезные дискуссии.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 февраля 1957 г.

Литература

- [1] L. Neel, R. Pauthenet. C. R. **234**, 2172, 1952.— [2] А. С. Боровик—Романов, М. П. Орлова. ЖЭТФ, **31**, 579, 1956.— [3] Yin-Yuan Li. Phys. Rev., **101**, 1450, 1956.— [4] Л. Ландау. ЖЭТФ, **7**, 19, 1937.— [5] Л. Ландау, Е. Лифшиц. Статистическая физика, М.—Л., Гостехиздат, 1951. [6] R. W. G. Wyckoff. The Structure of Crystals, New — York, 1931. [7] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan. Phys. Rev., **83**, 333, 1951.— [8] В. Н. Брокхаусе. J. Chem., Phys., **21**, 961, 1953.— [9] Б. А. Тавгер, В. М. Зайцев. ЖЭТФ, **30**, 564, 1956. [10] Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. 1. 1935.— [11] Л. Ландау, Е. Лифшиц. Квантовая механика, М.—Л., Гостехиздат, 1948.— [12] H. Bizette J. Phys. Rad., **12**, 161, 1951.

A THERMODYNAMICAL THEORY OF «WEAK» FERROMAGNETISM IN ANTIFERROMAGNETIC SUBSTANCES

I. E. Dzyaloshinsky

A thermodynamical theory of «weak» ferromagnetism of Fe_2O_3 and MnCO_3 and CoCO_3 is developed on the basis of Landau's theory of phase transitions of the second kind. It is shown that «weak» ferromagnetism is due to relativistic spin-lattice and magnetic dipole interactions. A strong dependence of the properties of such «weak» ferromagnetic substances on the magnetic symmetry of the crystal is noted. Their behaviour in an external magnetic field is studied.