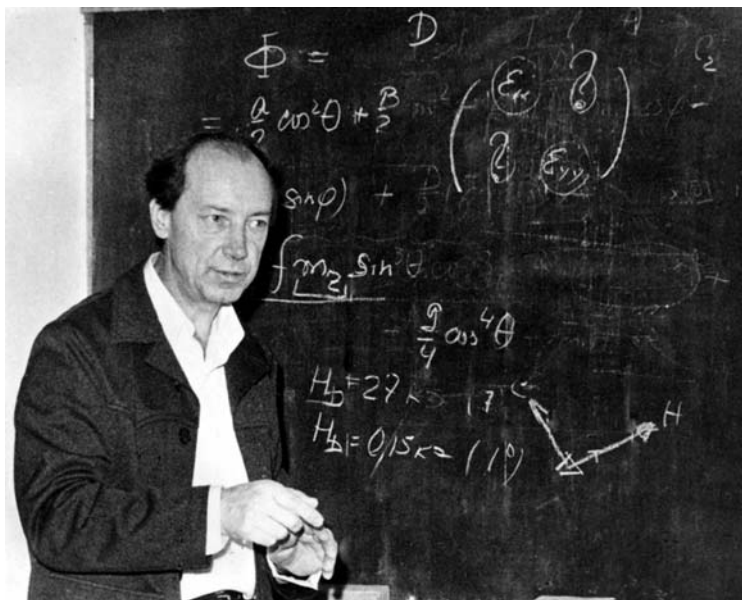


А. С. Боровик-Романов

ЛЕКЦИИ  
ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ  
МАГНЕТИЗМУ

Магнитная симметрия антиферромагнетиков

Москва · 2010 г.



Андрей Станиславович Боровик-Романов многие годы читал студентам курс “Низкотемпературный магнетизм”, в который входили основы физики твердого тела, свойства парамагнетиков, диамагнетиков и физика магнитоупорядоченных веществ. Особое внимание уделялось антиферромагнетикам. В это время антиферромагнетики интенсивно изучались во многих лабораториях мира, и работы Андрея Станиславовича оказывали существенное влияние на эту область магнетизма. Его открытия слабого ферромагнетизма и пьезомагнитного эффекта получили широкую известность. Сотрудничество с И. Е. Дзялошинским, построившим термодинамическую теорию антиферромагнетизма, позволило объяснить наблюдаемые необычные эффекты. Теоретические и экспериментальные исследования антиферромагнитного резонанса, выполненные А. С. Боровиком-Романовым, открыли новую страницу спиновой динамики. По свежим следам большой и увлекательной исследовательской работы написаны эти лекции, прочитанные на летней школе физиков в Праге в 1966 г. Первое издание брошюры относится к 1976 году и выпущено в Новосибирском Государственном Университете. Эта небольшая книга стала настольным учебным пособием для нескольких поколений исследователей, работающих в области магнетизма. В связи с 90-летием А. С. Боровика-Романова мы предлагаем читателю переиздание лекций по низкотемпературному магнетизму, полностью сохранив содержание первого выпуска.

# Содержание

<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>1. Магнитная симметрия</b>	<b>4</b>
1.1. Общие понятия о магнитной симметрии . . . . .	4
1.2. Магнитная структура ромбоэдрических кристаллов	7
1.3. Заключение . . . . .	13
<b>2. Термодинамическая теория магнитного упорядочения</b>	<b>13</b>
2.1. Разложение термодинамического потенциала . . . . .	13
2.2. Одноосный ферромагнетик . . . . .	18
2.3. Одноосный антиферромагнетик . . . . .	22
<b>3. Антиферромагнетики в сильных магнитных полях</b>	<b>25</b>
3.1. Опрокидывание подрешеток антиферромагнетика в магнитном поле . . . . .	25
3.2. Разрушение антиферромагнитного упорядочения в сильных магнитных полях . . . . .	28
<b>4. Слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков</b>	<b>31</b>
4.1. Основные экспериментальные результаты . . . . .	31
4.2. Теория Дзялошинского . . . . .	34
4.3. Изменение магнитной структуры под действием магнитного поля . . . . .	38
<b>5. Пьезомагнетизм</b>	<b>40</b>
5.1. Пьезомагнетизм фторидов переходных элементов .	42
5.2. Микроскопическое объяснение пьезомагнитного эффекта . . . . .	43
5.3. Домены в антиферромагнетиках . . . . .	44
5.4. Линейная магнитострикция антиферромагнетиков .	44
<b>6. Магнитоэлектрический эффект</b>	<b>45</b>
<b>7. Антиферромагнитный резонанс</b>	<b>47</b>
7.1. Одноосные антиферромагнетики . . . . .	48
7.2. Антиферромагнетики с лёгкой плоскостью . . . . .	50
<b>8. Заключение</b>	<b>52</b>

## Введение

В этих лекциях рассматриваются те свойства магнитных кристаллов, которые могут быть объяснены на основании самых общих представлений термодинамики и симметрии без каких-либо модельных предположений. При рассмотрении антиферромагнетиков такой подход привел к объяснению и предсказанию совершенно новых явлений: слабого ферромагнетизма, пьезомагнетизма, магнитоэлектрического эффекта. Толчком к развитию теоретических и экспериментальных работ в этой области послужили работы И. Е. Дзялошинского [1, 2, 3], выполненные им в 1956–57 гг. За короткое время, прошедшее с тех пор, исследования в этом направлении велись очень интенсивно. Автор не ставил своей целью дать исчерпывающее рассмотрение этой новой области, а стремился лишь в достаточно наглядной форме показать, какой круг вопросов может быть решен на основании термодинамического анализа антиферромагнетиков при учете их магнитной симметрии, и какие основные результаты при этом получаются.

## 1. Магнитная симметрия

### 1.1. Общие понятия о магнитной симметрии

В магнитных кристаллах преобразования симметрии не исчерпываются переносами, поворотами и отражениями. Это связано с тем, что симметрия таких кристаллов определяется не только симметрией функции средней плотности заряда  $\rho(\mathbf{r})$ , но также и симметрией средней плотности тока  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  и средней спиновой плотности  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ . Симметрию функции  $\rho(\mathbf{r})$  называют кристаллографической или кристаллохимической симметрией тела. Наличие в кристалле отличной от нуля плотности тока  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  не может привести к появлению макроскопического тока, но создает орбитальный магнитный момент. Мы будем рассматривать ниже функцию  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ , определяющую пространственное распределение плотности суммарного (спинового и орбитального) магнитного момента. Симметрию распределения плотности магнитного момента  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  можно рассматривать как симметрию расположения

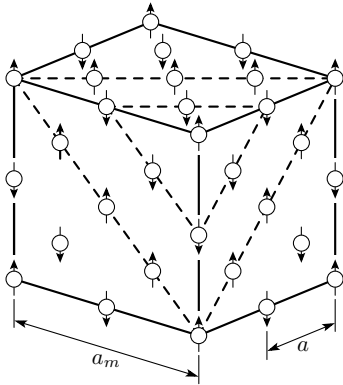
и ориентации магнитных моментов атомов в кристалле  $\mu_i$ . Функция  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  обладает специфическим преобразованием симметрии — изменением направления вектора на противоположное. Это преобразование, эквивалентное изменению знака времени, обозначается через  $R$  [4]. Если кристалл обладает элементом симметрии  $R$  самим по себе, то это значит, что в любой точке  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = -\mathbf{M}(\mathbf{r})$ , т. е.  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 0$ . Такими являются все пара- и диамагнитные тела. Если группа преобразований данного кристалла содержит элемент  $R$  только в комбинациях с другими элементами (трансляции, повороты, отражения), то, вообще говоря,  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) \neq 0$ . Про такие тела говорят, что они обладают магнитной структурой.

При этом могут быть две возможности. Если интеграл от момента  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  по элементарной ячейке не равен нулю ( $\int \mathbf{M} dr \neq 0$ ), то кристалл является ферромагнитным. Если же  $\int \mathbf{M} dr = 0$ , то мы имеем антиферромагнетик. Интегрирование здесь проводится по элементарной ячейке магнитной структуры, которая может не совпадать с кристаллохимической ячейкой.

Магнитная структура может быть определена экспериментально по наблюдению картины дифракции нейтронов.

Магнитная симметрия кристаллов определяется всей совокупностью преобразований типа  $A$  и  $M = AR$ , где  $A$  — любое из обычных кристаллографических преобразований, преобразующих кристалл сам в себя. Эта совокупность образует группу магнитной симметрии. Полное число магнитных пространственных групп равно 1651 [5, 6] вместо 230 кристаллографических пространственных групп. Среди магнитных пространственных групп есть такие, в которых элемент  $R$  перемножается с трансляцией —  $TR$ . Тогда очевидно, что хотя бы в одном направлении элементарная ячейка магнитной структуры будет обладать периодом вдвое большим, чем кристаллографическая ячейка. Примером таких магнитных структур являются антиферромагнитные окислы переходных элементов ( $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ) (см. рис. 1).

Для кристаллов, кристаллографическая элементарная ячейка которых содержит только один магнитный ион, это единственная возможность перейти в антиферромагнитное состояние. Однако, если элементарная ячейка содержит два или более магнитных



**Рис. 1.** Магнитная структура окислов переходных элементов типа  $\text{MnO}$ . Направления векторов  $\mu_\alpha$  относительно кристаллографических осей показано условно ( $a$  — период кристаллографической ячейки,  $a_m$  — период химической ячейки). Показаны только магнитные ионы.

ионов, то антиферромагнетизм возможен без изменения элементарной ячейки. Только такие кристаллы будут рассматриваться в настоящих лекциях. Для их описания нет необходимости рассматривать всю пространственную группу кристалла  $G$ . Достаточно рассмотреть лишь группу  $\tilde{G}$ , получающуюся из группы  $G$ , если в последней считать все трансляции на целый период тождественными преобразованиями. Мы ограничим свое рассмотрение только такими кристаллами, в которых все магнитные ионы в элементарной ячейке занимают кристаллографически эквивалентные позиции. Это означает, что если задать положение только одного магнитного иона в ячейке, то все остальные позиции магнитных ионов можно получить с помощью элементов преобразований группы  $\tilde{G}$ . Поскольку элементы преобразования не могут изменить величины магнитных моментов, а изменяют лишь их направление, абсолютные значения средних магнитных моментов ионов  $\langle \mu_i \rangle$  во всех позициях должны быть одинаковыми, отличаться могут лишь их направления. Совокупность всех магнитных ионов в кристалле, направления  $\mu_i$  для которых совпадают, называют магнитной подрешеткой. Число подрешеток при отсутствии элементов  $TR$  меньше или равно числу магнитных ионов в элементарной ячейке. Все трансляции в этом случае всегда преобразуют ионы только внутри подрешетки. Элементы преобразования, входящие в группу  $\tilde{G}$ , можно разделить на два класса: одни преобразуют ионы только внутри подрешеток, другие переставляют местами ионы из различных подрешеток.

Все макроскопические свойства магнитного кристалла определяются магнитным классом, т. е. точечной группой магнитной симметрии, получающейся из соответствующей группы  $\tilde{G}$  замены винтовых осей и плоскостей скольжения простыми осями и плоскостями.

Б. А. Тавгер и В. М. Зайцев [7] (а до них А. И. Шубников [8], рассматривавший группы симметрии многогранников с окрашенными гранями, которые изоморфны магнитным классам) показали, что из общего числа 122 магнитных классов 32 содержат элемент  $R$  сам по себе (пара- и диамагнетики), 32 не содержат его вовсе. Этими классами могут обладать антиферромагнетики с удвоенной магнитной ячейкой, если их пространственная группа содержит комбинацию трансляции с элементом  $R$ . Из оставшихся 58 классов 27 описывают антиферромагнетики [9]. Остальные классы допускают ферромагнетизм (включая и слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков).

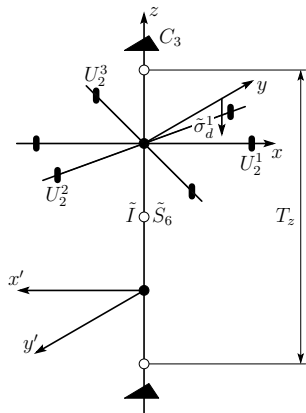
Если во всех элементах магнитного класса данного кристалла заменить  $R$  на  $E$ , то мы получим один из 32-х кристаллографических классов. Существенно, что этот класс представляет собой подгруппу кристаллографического класса данного кристалла. О том, как, зная кристаллографическую группу симметрии, найти возможные для неё классы магнитной симметрии, мы расскажем в следующих лекциях.

В качестве примера теперь рассмотрим элементы возможных классов магнитной симметрии для двух конкретных групп антиферромагнитных кристаллов и сравним их с элементами соответствующего кристаллографического класса.

## 1.2. Магнитная структура ромбоэдрических кристаллов

Мы будем рассматривать кристаллы, относящиеся к кристаллографической пространственной группе симметрии  $D_{3d}^6$ .

Соответствующая группа  $\tilde{D}_{3d}^6$  имеет следующее строение (см. рис. 2) [10]. Вдоль оси  $z$  направлена ось третьего порядка  $C_3$ , а также зеркальная ось шестого порядка  $\tilde{S}_6$ . Перпендикулярно ей в точках  $\bullet$  проходят три оси второго порядка  $U_2$ . На рис. 2 изобра-



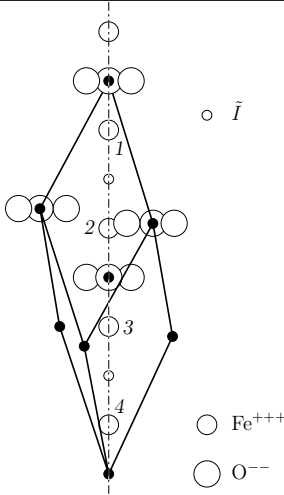
**Рис. 2.** Расположение элементов симметрии группы  $\tilde{D}_{3d}^6$ .  $C_3$  — ось третьего порядка,  $\tilde{S}_6$  — зеркально-поворотная ось шестого порядка (плоскость отражения проходит через центр инверсии),  $U_2$  — оси второго порядка,  $\tilde{\sigma}_d$  — сдвиговая плоскость симметрии (перпендикулярны каждой из осей  $U_2$  и проходят через ось  $C_3$ ),  $\circ$  — центр инверсии ( $\tilde{I}$ ).

жена только одна из них, направленная вдоль оси  $x$ . Перпендикулярно каждой из осей  $U_2$  расположены три сдвиговых плоскости симметрии  $\tilde{\sigma}_d$ . Вдоль одной из них направлена ось  $y$ . Центр инверсии  $\tilde{I}$  находится в точке  $\circ$ , расположенной на оси  $z$  посередине между двумя точками  $\bullet$ . Значок  $\sim$  означает, что соответствующая операция сопровождается переносом на половину периода кристалла вдоль оси  $z$  ( $\tilde{I}$  означает, что центр инверсии сдвинут из точки  $\bullet$  в точку  $\circ$ ). Элементарный период трансляции вдоль оси  $z$  обозначен на рис. 2 через  $T_z$ . Таким образом, кристаллографическая группа симметрии  $\tilde{D}_{3d}^6$  имеет следующие элементы

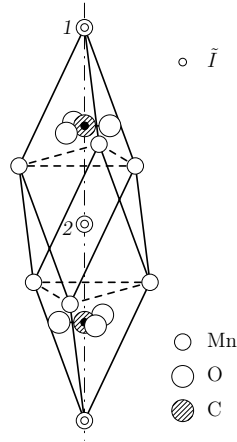
$$2C_3, 3U_2, \tilde{I}, 2\tilde{S}_6, 3\tilde{\sigma}_d. \quad (1)$$

В двух типах кристаллов, которые будут рассмотрены ниже, магнитные ионы лежат на оси  $z$ . Если мы поместим магнитный ион в точку 1, расположенную между точками  $\circ$  и  $\bullet$ , то, применяя операции (1), мы получим еще три положения для магнитных ионов (точки 2, 3, 4). Таким образом, элементарная ячейка будет содержать 4 магнитных иона. Такой структурой обладают окислы трёхвалентных железа и хрома ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Структура этих окислов показана на рис. 3. Если положение магнитного иона совпадает с положением центра инверсии  $\circ$ , то мы получаем структуру с двумя магнитными ионами в элементарной ячейке. Такой структурой обладают карбонаты переходных металлов ( $\text{MnCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{NiCO}_3, \text{FeCO}_3$ ) (см. рис. 4).





**Рис. 3.** Кристаллографическая структура окислов переходных элементов типа  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (• — точка пересечения осей симметрии).



**Рис. 4.** Кристаллографическая структура карбонатов переходных элементов типа  $\text{MnCO}_3$  (• — точка пересечения осей симметрии).

Посмотрим, как преобразуют элементы группы  $\tilde{D}_{3d}^6$  магнитные моменты ионов. При этом мы будем считать моменты локализованными в точках позиций ионов и обозначать их  $\mu_i$ . Для простоты рассмотрим структуру карбонатов с двумя ионами в элементарной ячейке.

В таблице 1 показано, как каждый из элементов симметрии преобразует каждую из компонент векторов  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . Если преобразование меняет местами позиции ионов, то это в таблице обозначено знаком  $1 \rightarrow 2$  или  $2 \rightarrow 1$ . При сохранении направления компоненты стоит знак «+»; знак «-» соответствует изменению её знака на обратный. В некоторых случаях преобразование изменяет направление компоненты  $\mu_i$  на угол, отличный от 0 и  $\pi$ ; это обозначается в таблице «0». Мы будем далее рассматривать возможные коллинеарные магнитные структуры. В данном случае их может быть две: ферромагнитная — ( $\mu_1 = \mu_2$ ) и антиферромагнитная — ( $\mu_1 = -\mu_2$ ). Наличие тех или иных элементов преобразования для каждой из них зависит от того, вдоль какой из осей ориентированы магнитные моменты. С помощью таблицы 1 легко

**Таблица 1.** Изменение позиции магнитного иона и направления его момента при преобразованиях группы  $\tilde{D}_{3d}^6$  в структуре карбонатов (обозначения см. в тексте).

Компонента магнитного момента	Элементы симметрии								
	$C_3$	$U_2^1$	$U_2^2$	$U_2^3$	$\tilde{I}$	$\tilde{\sigma}_{d^1}$	$\tilde{\sigma}_{d^2}$	$\tilde{\sigma}_{d^3}$	$\tilde{S}_6^6$
$\mu_{1x}$	0	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	0	0	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	0	0	0	0
$\mu_{1y}$	0	$\left. \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	0	0	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	0	0	0	0
$\mu_{1z}$	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\} (1 \rightarrow 2)$
$\mu_{2x}$	0	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	0	0	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	0	0	0	0
$\mu_{2y}$	0	$\left. \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	0	0	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	0	0	0	0
$\mu_{2z}$	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\} (2 \rightarrow 1)$

**Таблица 2.** Магнитные группы симметрии в ромбоэдрических карбонатах переходных элементов.

Тип магнитной структуры	Магнитные моменты направлены по оси:		
	$x$	$y$	$z$
$A$	$U_2R; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_dR$	$U_2; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_d$	$2C_3; 3U_2; \tilde{I}; 3\tilde{\sigma}_d; 2\tilde{S}_6$
$\Phi$	$U_2; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_d$	$U_2R; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_dR$	$2C_3; 3U_2R; \tilde{I}; 3\tilde{\sigma}_dR; 2S_6$

выписать все элементы симметрии, допускаемые каждой из структур. При этом для ферромагнитной структуры каждый элемент, дающий «+» входит в группу сам по себе, а элемент, дающий «-» должен быть умножен на  $R$ . Для антиферромагнитной структуры такое правило относится только к элементам, не меняющим позиции ионов. Для тех элементов, которые меняют позиции ионов, следует поступать точно наоборот. Пользуясь этими правилами, легко составить таблицу 2 элементов симметрии магнитных групп для рассматриваемых структур.

Следует обратить внимание на два обстоятельства. При изменении направления намагниченности в одной и той же структуре радикально меняется магнитная группа симметрии, описывающая эту структуру. Две пары различных магнитных структур:

$(A_x, \Phi_y)$  и  $(A_y, \Phi_x)$  принадлежат к одной и той же магнитной группе. Это последнее обстоятельство имеет очень важное значение для объяснения явления слабого ферромагнетизма. Мы вернемся к этому вопросу позже.

При построении таблицы 1 мы столкнулись с тем, что некоторые элементы симметрии преобразовывали переменные  $\mu_1$  в  $\mu_2$  и обратно. На языке теории групп это означает, что переменные  $\mu_1$  и  $\mu_2$  образуют приводимое представление группы. Удобно ввести новые переменные:

$$\mathbf{l} = \mu_1 - \mu_2, \quad (2)$$

$$\mathbf{m} = \mu_1 + \mu_2. \quad (3)$$

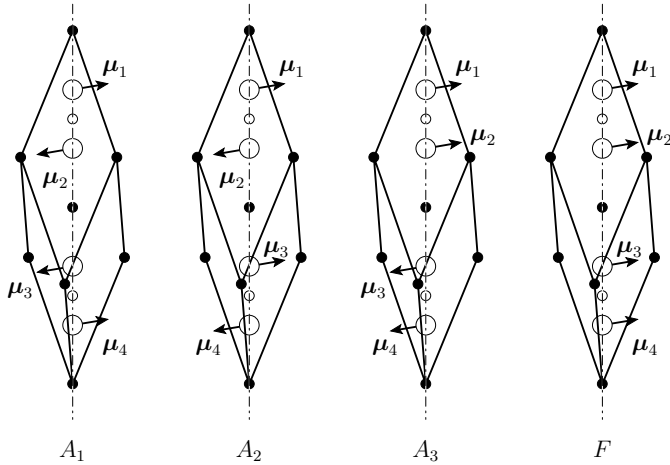
Легко проверить, что ни одно из преобразований симметрии не может перевести  $\mathbf{l}$  в  $\mathbf{m}$ , т. е. эти переменные образуют неприводимые представления. Физический смысл векторов  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{m}$  очевиден. Вектор  $\mathbf{m}$  — это полный магнитный момент элементарной ячейки. Вектор  $\mathbf{l}$  характеризует антиферромагнитное состояние; если  $\mu_1$  и  $\mu_2$  параллельны, мы имеем чисто ферромагнитное состояние ( $\Phi$ ) и  $\mathbf{l}=0$ ; если  $\mu_1$  и  $\mu_2$  строго антипараллельны, мы имеем чистый антиферромагнетизм ( $A$ ) и  $\mathbf{l} = |\mu_1| + |\mu_2|$  (при этом  $\mathbf{m}=0$ ).

В случае решетки с четырьмя магнитными ионами можно составить следующие их линейные комбинации:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{l}_1 &= \mu_1 - \mu_2 - \mu_3 + \mu_4, \\ \mathbf{l}_2 &= \mu_1 - \mu_2 + \mu_3 - \mu_4, \\ \mathbf{l}_3 &= \mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - \mu_4, \\ \mathbf{m} &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Соответственно мы можем иметь четыре типа магнитного упорядочения. Три из них антиферромагнитные:  $A_1$  ( $\mathbf{l}_1 \neq 0, \mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_3 = \mathbf{m} = 0$ ),  $A_2$  ( $\mathbf{l}_2 \neq 0$ ),  $A_3$  ( $\mathbf{l}_3 \neq 0$ ) и одно ферромагнитное  $\Phi$  ( $\mathbf{m} \neq 0$ ). Для случая рассмотренных выше ромбоэдрических кристаллов эти типы условно показаны на рис. 5. При этом однако нужно иметь в виду, что в каждом типе соответствующие векторы  $\mathbf{l}_i, \mathbf{m}$  могут быть направлены вдоль любой из осей координат<sup>1)</sup>. Таким

<sup>1)</sup>Могут быть такие структуры, в которых направление намагниченности не совпадает ни с одной из осей. (Прим. авт.)



**Рис. 5.** Четыре типа магнитных структур для ромбоэдрических окислов переходных элементов. Направление  $\mu_\alpha$  показано условно.

**Таблица 3.** Магнитные группы симметрии в ромбоэдрических окислах трехвалентных ионов переходных элементов.

Тип магнитной структуры	Магнитные моменты направлены по оси:		
	$x$	$y$	$z$
$A_1$	$U_2; \tilde{I}R; \tilde{\sigma}_d R$	$U_2 R; \tilde{I}R; \tilde{\sigma}_d$	$2C_3; 3U_2 R; \tilde{I}R; 3\tilde{\sigma}_d; 2\tilde{S}_6 R$
$A_2$	$U_2 R; \tilde{I}R; \tilde{\sigma}_d$	$U_2; \tilde{I}R; \tilde{\sigma}_d R$	$2C_3; 3U_2; \tilde{I}R; 3\tilde{\sigma}_d R; 2\tilde{S}_6 R$
$A_3$	$U_2 R; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_d R$	$U_2; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_d$	$2C_3; 3U_2; \tilde{I}; 3\tilde{\sigma}_d; 2\tilde{S}_6$
$\Phi$	$U_2; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_d$	$U_2 R; \tilde{I}; \tilde{\sigma}_d R$	$2C_3; 3U_2 R; \tilde{I}; 3\tilde{\sigma}_d R; 2S_6$

образом, всего можно рассмотреть 12 типов магнитной структуры. Повторяя приведенные выше соображения, можно построить магнитные группы симметрии для всех этих магнитных структур. Результат такого построения приведен в таблице 3. Мы видим, что и здесь два разных типа магнитной структуры описываются одинаковыми группами симметрии. Это  $A_{1x}$  и  $A_{2y}$ ;  $A_{1y}$  и  $A_{2x}$ ;  $A_{3z}$  и  $\Phi_y$ ;  $A_{3y}$  и  $\Phi_x$ .

### 1.3. Заключение

Как и в других вопросах физики, в проблеме магнетизма целый ряд свойств может быть предсказан только из рассмотрения симметрии данного кристалла без каких-либо модельных представлений относительно конкретных видов взаимодействия между магнитными ионами. В частности, знание магнитной симметрии данного кристалла позволяет сразу предсказать такие важные свойства, как существование слабого ферромагнетизма, возможность пьезомагнитного и магнитоэлектрического эффектов.

Проведенный анализ не позволяет сделать однозначный вывод о типе магнитной структуры, которая реализуется в данной кристаллографической структуре, не говоря уже о свойствах этих магнитных структур. Затронутые вопросы могут быть решены, если использовать термодинамическое рассмотрение, к которому мы и обратимся в следующей лекции.

## 2. Термодинамическая теория магнитного упорядочения

### 2.1. Разложение термодинамического потенциала

Переход из парамагнитного состояния в состояние с магнитной структурой является фазовым переходом второго рода. При этом состояние тела меняется непрерывным образом, но симметрия его меняется скачком. В своей теории фазовых переходов второго рода Л. Д. Ландау [4, 11] показал, как по известной симметрии кристалла выше точки перехода определить возможные классы его симметрии ниже точки фазового перехода. И. Е. Дзялошинский [1] подробно рассмотрел применение этой теории к переходам в антиферромагнитное состояние. В этом случае изменение симметрии связано с появлением ниже точки перехода отличных от нуля средних значений моментов магнитных ионов  $\mu_i$ . Как было показано выше, удобнее рассматривать их линейные комбинации  $\mathbf{I}_\alpha$ ,  $\mathbf{m}$ . Для нахождения их равновесных значений и, соответственно, возможных магнитных структур следует найти минимум термодинамического потенциала кристалла. В силу непрерывности пе-

рехода величины  $\mathbf{l}_\alpha$ ,  $\mathbf{m}$  должны быть малы вблизи точки перехода. Поэтому термодинамический потенциал  $\Phi$  можно разложить в ряд по степеням компонент векторов  $l_{\alpha k}$ ,  $m_i$ . Единственное условие, которое накладывается теорией на это разложение, состоит в том, что оно должно быть инвариантным относительно всех преобразований группы симметрии кристалла в парамагнитном состоянии. При этом, чтобы разложение  $\Phi$  было инвариантным относительно операции  $R$ , оно должно содержать только члены четных степеней по  $l_{\alpha k}$ ,  $m_i$ .

Для примера разберем подробнее, какой вид должно иметь разложение  $\Phi$  для рассмотренных выше ромбоэдрических кристаллов группы  $D_{3d}^6$  с четырьмя магнитными ионами в элементарной ячейке. Для того чтобы найти все члены второй степени по  $\mathbf{l}_{\alpha i}$ ,  $\mathbf{m}_i$ , инвариантные относительно преобразований кристаллографической группы  $\tilde{D}_{3d}^6$  рассмотрим несколько подробнее, как преобразуется каждая из компонент под действием элементов симметрии группы. Из таблицы 4 видно, что все  $z$ -компоненты

**Таблица 4.** Изменение знака компонент векторов  $\mathbf{l}_\alpha$  и  $\mathbf{m}$  при преобразованиях группы  $\tilde{D}_{3d}^6$  в ромбоэдрических кристаллах с четырьмя магнитными ионами.

Компоненты векторов	Элементы симметрии								
	$C_3$	$U_2^1$	$U_2^2$	$U_2^3$	$\tilde{I}$	$\tilde{\sigma}_{d^1}$	$\tilde{\sigma}_{d^2}$	$\tilde{\sigma}_{d^3}$	$\tilde{S}_6$
$l_{1x}$	0	+	0	0	-	-	0	0	0
$l_{1y}$	0	-	0	0	-	+	0	0	0
$l_{1z}$	+	-	-	-	-	+	+	+	-
$l_{2x}$	0	-	0	0	-	+	0	0	0
$l_{2y}$	0	+	0	0	-	-	0	0	0
$l_{2z}$	+	+	+	+	-	-	-	-	-
$l_{3x}$	0	-	0	0	+	-	0	0	0
$l_{3y}$	0	+	0	0	+	+	0	0	0
$l_{3z}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$m_x$	0	+	0	0	+	+	0	0	0
$m_y$	0	-	0	0	+	-	0	0	0
$m_z$	+	-	-	-	+	-	-	-	+

всех антиферромагнитных и ферромагнитного векторов при всех преобразованиях симметрии преобразуются так, что

$$l'_{\alpha z} = (\pm 1)l_{\alpha z} \text{ и } m'_z = (\pm 1)m_z \quad (5)$$

Здесь штрихом обозначены значения компонент векторов после применения какого-нибудь из преобразований симметрии. На языке теории групп это означает, что каждая из переменных  $l_{\alpha z}$  и  $m_z$  образует базис одномерного представления группы симметрии  $\tilde{D}_{3d}^6$ . Совокупность коэффициентов  $+1$  и  $-1$ , получающихся при применении всех элементов группы к данной компоненте, образует представление группы. Очевидно, что произведение двух величин, преобразующихся по одинаковым одномерным представлениям, будет инвариантно относительно всех преобразований группы. Из рассмотрения таблицы 4 видно, что все  $l_{\alpha z}$  и  $m_z$  преобразуются по различным представлениям. Таким образом, единственные инварианты второго порядка, которые могут быть из них составлены, это их квадраты, и, соответственно, в разложение термодинамического потенциала войдут следующие члены:

$$A_1''l_{1z}^2 + A_2''l_{2z}^2 + A_3''l_{3z}^2 + B''m_z^2. \quad (6)$$

Несколько сложнее обстоит дело с  $x$  и  $y$  компонентами  $\mathbf{l}_\alpha$ ,  $\mathbf{m}$ . Все преобразования симметрии группы  $\tilde{D}_{3d}^6$ , кроме центра инверсии и единичного элемента, действуют так, что компоненты каждой пары преобразуются друг через друга:

$$\left. \begin{aligned} m'_x &= a_{11}m_x + a_{12}m_y, \\ m'_y &= a_{21}m_x + a_{22}m_y. \end{aligned} \right\} \quad (5^*)$$

и, аналогично, для всех  $l_{\alpha x}$  и  $l_{\alpha y}$ . Например, для преобразования  $C_3$  имеем  $a_{11} = a_{22} = -1/2$ ;  $-a_{12} = a_{21} = \sqrt{3}/2$  и т. д. В этом случае каждая пара компонент является базисом двумерного представления. Матрицу  $a_{ik}$  называют матрицей преобразования. Совокупность матриц, получается при применении всех элементов группы к данной паре компонент, образует двумерное представление группы. Сумма диагональных членов каждой матрицы преобразования называется ее характером. Существенно, что таблицы

**Таблица 5.** Характеры неприводимых представлений группы осуществляемых  $x, y$  компонентами векторов  $\mathbf{l}_\alpha$  и  $\mathbf{m}$ .

Компоненты векторов	Элементы симметрии				
	$2C_3$	$2U_2$	$\tilde{I}$	$3\tilde{\sigma}_d$	$2\tilde{S}_6$
$l_{1x}, l_{1y}$	-1	0	-2	0	+1
$l_{2x}, l_{2y}$	-1	0	-2	0	+1
$l_{3x}, l_{3y}$	-1	0	+2	0	-1
$m_x, m_y$	-1	0	+2	0	-1

характеров одинаковых неприводимых представлений совпадают (более подробно о представлениях групп см. напр. [12]).

На основании сказанного мы можем составить таблицы характеров представлений группы  $\tilde{D}_{3d}^6$ , осуществляемых  $x, y$ -компонентами векторов  $\mathbf{l}_\alpha$  и  $\mathbf{m}$ . При этом следует иметь в виду, что характер матрицы преобразования для данного элемента симметрии не зависит от выбора осей координат. Поэтому характеры для всех бинарных осей  $U_2$ , так же, как и для всех плоскостей симметрии, должны быть одинаковыми. Таким образом получена таблица 5. Из этой таблицы видно, что  $x, y$ -компоненты векторов  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$  преобразуются по одинаковым двумерным представлениям, так же как и  $x, y$ -компоненты векторов  $\mathbf{l}_3$  и  $\mathbf{m}$ .

Теперь мы можем перейти к составлению инвариантов из  $x, y$ -компонент векторов  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$  и  $\mathbf{m}$ . При этом следует иметь в виду, что из каждой пары величин, являющихся базисом двумерного неприводимого представления, можно составить один инвариант второго порядка — сумму квадратов этих величин. Таким образом, мы получаем следующие члены разложения:

$$A_1'''(l_{1x}^2 + l_{1y}^2) + A_2'''(l_{2x}^2 + l_{2y}^2) + A_3'''(l_{3x}^2 + l_{3y}^2) + B'''(m_x^2 + m_y^2). \quad (6^*)$$

Кроме того, можно составить инвариант, являющийся линейной комбинацией смешанных произведений  $x, y$ -компонент векторов  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$ , преобразующихся по одинаковым двумерным представлениям. Такая линейная комбинация в данном случае имеет



вид:

$$l_{1x}l_{2y} - l_{1y}l_{2x}. \quad (6^{**})$$

Аналогично для  $x, y$ -компонент векторов  $\mathbf{l}_3$  и  $\mathbf{m}$ , также преобразующихся по одинаковым двумерным представлениям, получим

$$l_{3x}m_y - l_{3y}m_x. \quad (6^{***})$$

Прежде чем записать полное выражение для термодинамического потенциала, заметим, что, комбинируя (6) и (6\*), мы можем проделать следующее преобразование:

$$A_1''l_{1z}^2 + A_1'''(l_{1x}^2 + l_{1y}^2) = \frac{A_1}{2}\mathbf{l}_1^2 + \frac{a_1}{2}l_{1z}^2 = \frac{A_1'}{2}\mathbf{l}_1^2 + \frac{a_1'}{2}(l_{1x}^2 + l_{1y}^2), \quad (7)$$

и аналогично для  $\mathbf{l}_2$ ,  $\mathbf{l}_3$  и  $\mathbf{m}$ . Ниже мы будем использовать как тот, так и другой вид записи этих членов.

Итак, с точностью до членов второго порядка термодинамический потенциал имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi_1 = & \frac{A_1}{2}l_1^2 + \frac{A_2}{2}l_2^2 + \frac{A_3}{2}l_3^2 + \frac{a_1}{2}l_{1z}^2 + \frac{a_2}{2}l_{2z}^2 + \frac{a_3}{2}l_{3z}^2 + \\ & + \frac{b}{2}m_z^2 + \beta_1(l_{1x}l_{2y} - l_{1y}l_{2x}) + \beta_2(l_{3x}m_y - l_{3y}m_x). \quad (8) \end{aligned}$$

В этом выражении имеются члены, не зависящие от ориентации векторов  $\mathbf{l}_2$  и  $\mathbf{m}$  (и соответственно  $\boldsymbol{\mu}_i$ ) относительно осей кристалла, представляющие, очевидно, энергию обменного взаимодействия, и члены анизотропные, возникающие благодаря релятивистским взаимодействиям — спин-орбитальным и дипольным, — которые обычно в  $10^2$ – $10^5$  раз меньше обменных.

Для того, чтобы провести минимизацию потенциала (8), необходимо добавить члены четвёртого порядка. В силу сказанного выше, мы ограничимся только обменными членами. Тогда полное выражение для термодинамического потенциала имеет вид:

$$\Phi = \Phi_1 + \sum_i \frac{C_i}{4}\mathbf{l}_i^4 + \frac{C'}{4}\mathbf{m}^4 + \sum_i \frac{D_i}{2}(\mathbf{l}_i\mathbf{m})^2 + \sum_i \frac{D'_i}{2}\mathbf{l}_i^2\mathbf{m}^2. \quad (8^*)$$

В выражении (8\*) все коэффициенты являются функциями температуры. Выше точки перехода  $T_0$  кристалл парамагнитен

и  $\mathbf{l}_\alpha \equiv \mathbf{m} \equiv 0$ . Для того, чтобы это соответствовало минимуму  $\Phi$  при  $T > T_0$ , все  $A_i$ ,  $B$  и  $C_i$  должны быть положительными. Переход в магнитоупорядоченное состояние происходит при изменении знака одного из коэффициентов  $A_i$  и  $B$ . Таким образом, в точке перехода один из коэффициентов обращается в нуль, и его, по-видимому, можно разложить в ряд по степеням  $T - T_0$ :

$$A_i \text{ (или } B) = \lambda(T - T_0). \quad (9)$$

При  $T < T_0$  тогда должна реализоваться соответствующая антиферромагнитная или ферромагнитная структура, тип которой определяется минимизацией термодинамического потенциала (8\*). Для иллюстрации мы рассмотрим в следующих разделах два наиболее простых случая: одноосный ферромагнетик и одноосный антиферромагнетик. При этом, как и ранее, мы не будем ограничивать себя конкретной кристаллической структурой, поэтому будут опущены перекрёстные члены типа  $l_{i\alpha}m_\beta$  и  $l_{i\alpha}l_{k\beta}$ . В случае антиферромагнетика для простоты будем считать, что в элементарной ячейке имеются только два магнитных иона и, соответственно, имеется только одно значение  $\mathbf{l}_i$ . Далее мы будем записывать термодинамический потенциал для одного граммоля вещества и соответственно заменим (случай двух подрешеток):

$$\mathbf{M} = \frac{N}{2}\mathbf{m}; \quad \mathbf{L} = \frac{N}{2}\mathbf{l}, \quad (10)$$

где  $N$  — число магнитных ионов в одном граммоле вещества.

Соответственно для кристаллов, содержащих четыре подрешетки, имеем

$$\mathbf{M} = \frac{N}{4}\mathbf{m}; \quad \mathbf{L} = \frac{N}{4}\mathbf{l}. \quad (10^*)$$

## 2.2. Одноосный ферромагнетик

Термодинамическое рассмотрение ферромагнетика вблизи температуры Кюри было проведено в работах С. В. Вонсовского [13] и В. Л. Гинзбурга [14]. Ниже мы изложим основные выводы этих работ и их сравнение с экспериментом.

В случае ферромагнетика ( $\mathbf{L} = 0$ ) термодинамический потенциал (8\*) вблизи точки перехода с учетом магнитной энергии имеет вид:

$$\tilde{\Phi} = \Phi_0 + \frac{B}{2}\mathbf{M}^2 + \frac{b}{2}(M_x^2 + M_y^2) + \frac{C}{4}\mathbf{M}^4 - \mathbf{M}\mathbf{H}. \quad 2) \quad (11)$$

Равновесное значение намагниченности  $\mathbf{M}$  найдем из условия минимума термодинамического потенциала:  $\partial\tilde{\Phi}/\partial\mathbf{M} = 0$ .

Рассмотрим сначала ферромагнетик в отсутствие внешнего поля ( $\mathbf{H} = 0$ ). Тогда

$$\left. \begin{aligned} \partial\tilde{\Phi}/\partial M_x &= (B + b)M_x + CM^2M_x = 0, \\ \partial\tilde{\Phi}/\partial M_y &= (B + b)M_y + CM^2M_y = 0, \\ \partial\tilde{\Phi}/\partial M_z &= BM_z + CM^2M_z = 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Система уравнений (12) имеет три решения:

$$\text{I.} \quad M_x = M_y = M_z = 0; \quad (13)$$

$$\text{II.} \quad M_z = 0; \quad M_x^2 + M_y^2 = M_{\perp}^2 = -\frac{B + b}{C}; \quad (13^*)$$

$$\text{III.} \quad M_x = M_y = 0; \quad M_z^2 = -\frac{B}{C}. \quad (13^{**})$$

Поскольку  $B = \lambda(T - T_0)$  и  $C > 0$  во всей области температур  $T > T_0$ , минимуму потенциала соответствует решение I — отсутствие спонтанной намагниченности. Для того, чтобы выяснить, какое решение соответствует минимуму потенциала при  $T < T_0$ , подставим решения II и III в (9):

$$\Phi_{\text{II}} = \Phi_0 - \frac{(B + b)^2}{4C}, \quad (14)$$

$$\Phi_{\text{III}} = \Phi_0 - \frac{B^2}{4C}. \quad (15)$$

---

<sup>2)</sup>Мы будем обозначать через  $\Phi$  термодинамический потенциал в переменных  $p, T, \mathbf{m}$  и через  $\tilde{\Phi}$  — потенциал в переменных  $p, T, \mathbf{H}$ . При заданном поле  $\mathbf{H}$  минимальным должен быть  $\tilde{\Phi}$ .

Мы видим, что реализация II или III состояний зависит от знака коэффициента  $b$ . Если  $b < 0$ , то  $\Phi_{III} < \Phi_{II}$ , и реализуется состояние III с намагниченностью, направленной вдоль оси. Переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное при этом будет происходить при  $T_c = T_0$  (когда  $B = 0$ ). Если  $b > 0$ , то  $\Phi_{II} < \Phi_{III}$ , и намагниченность будет направлена перпендикулярно оси. При этом температура Кюри  $T_c = T_0 - b/\lambda$  (когда  $B + b = 0$ ). В отсутствие магнитного поля приведённая разница в значениях  $T_c$  не имеет физического смысла, так как она сводится лишь к переобозначению коэффициента  $B$ . Однако, как мы увидим ниже, в магнитном поле можно экспериментально определить обе температуры — и когда  $B$  обращается в нуль, и когда  $B + b$  обращается в нуль.

Из формул (13) видно, что термодинамическая теория даёт для температурной зависимости спонтанной намагниченности вблизи точки перехода следующее выражение

$$M^2 = \frac{\lambda}{c}(T - T_c). \quad (16)$$

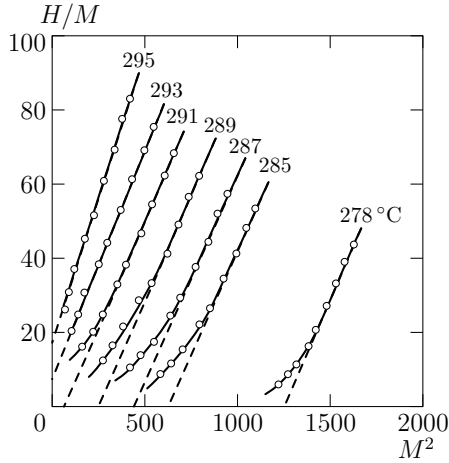
Качественно этот результат согласуется с выводами теории молекулярного поля. Однако он получен в гораздо более общих предположениях. При этом оказывается, что значение коэффициента  $\lambda/c$  в формуле (16) может быть произвольным, что действительно наблюдается на опыте.

Непосредственная экспериментальная проверка формулы (16) затруднена тем, что в отсутствие поля ферромагнетик разбивается на домены. Измерение макроскопического момента образца при этом не даёт информации о величине спонтанной намагниченности. Нейтронографические данные пока недостаточно точны, и, кроме того, в них трудно различить дальний и ближний порядок. Поэтому в настоящее время единственная возможность экспериментальной проверки теории — это исследование намагниченности в функции температуры и поля <sup>3)</sup>.

Произведем минимизацию (11) с учетом поля. Будем при этом считать  $b > 0$  и  $\mathbf{H} \parallel Oz$ . Тогда мы имеем состояние III с  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_z$

---

<sup>3)</sup>Более новое изложение теории ферромагнитного перехода и сравнение с опытом см. например в [58]. (Прим. ред. первого издания)



**Рис. 6.** Зависимость  $H/M$  от  $M^2$  для ферромагнитного сплава 36 % Ni–64 % Fe [15, 16] вблизи  $T_c$ .

и вместо (12)

$$\partial\Phi/\partial M_z = BM_z + CM_z^3 - H = 0, \quad (12^*)$$

или

$$H/M = CM^2 + B. \quad (17)$$

На рис. 6 показаны результаты, полученные в одной из работ К. П. Белова и др. [15, 16], который показывают удовлетворительное подтверждение формулы (17).

Из уравнения (12\*) можно получить также выражение для начальной восприимчивости парапроцесса

$$\chi_p = (\partial M/\partial H)_{H=0} = 1/(B + 3CM^2). \quad (18)$$

Поскольку при  $T > T_c$   $M^2 = 0$ , а при  $T < T_c$   $M^2 = -B/C$ , мы получаем

$$\chi_p = -1/2B = 1/2\lambda(T_c - T), \quad T < T_c, \quad (18^*)$$

$$\chi_p = 1/B = 1/\lambda(T - T_c), \quad T > T_c. \quad (18^{**})$$

Рассмотрим теперь случай, когда  $\mathbf{H} \perp Oz$  и по-прежнему  $b > 0$ . Тогда при достаточно сильном поле ( $MH > b \cdot B/2C = 0.5bM^2$ ) потенциал  $\tilde{\Phi}_{II}$  станет меньше  $\tilde{\Phi}_{III}$  и энергетически выгодным будет состояние с  $M_z = 0$ . Зависимость  $M$  от  $H$  в этом случае вместо (12\*) будет

$$\partial\tilde{\Phi}/\partial M_{\perp} = (B + b)M_{\perp} + CM_{\perp}^3 - H_{\perp} = 0, \quad (12^{**})$$

и соответствующие прямые на графиках, аналогичных изображённым на рис. 6, будут проходить через нуль, когда  $B + b = 0$ . Это будет иметь место при температуре  $T_1$ , которая определяется из

$$\lambda(T_1 - T_c) + b = 0$$

или

$$T_1 = T_c - b/\lambda. \quad (19)$$

Этот результат иногда ошибочно трактуют как некую анизотропию точки Кюри. В связи с этим уместно заметить, что переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является переходом второго рода только в отсутствие магнитного поля. В магнитном же поле, параллельном легкой оси намагничивания, магнитная симметрия кристалла как выше, так и ниже  $T_c$ , остается одной и той же ( $M_z \neq 0$ ). Это утверждение справедливо и в том случае, когда внешнее поле достаточно большой величины приложено перпендикулярно оси.

### 2.3. Одноосный антиферромагнетик

Рассмотрим теперь одноосный антиферромагнетик, содержащий два иона в подрешетке. Термодинамический потенциал в этом случае, в соответствии с (8\*), дается следующим выражением:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = \Phi_0 + (A/2)\mathbf{L}^2 + (B/2)\mathbf{M}^2 + (a/2)(L_x^2 + L_y^2) + (b/2)(M_x^2 + M_y^2) + \\ + (C/4)\mathbf{L}^4 + (D/2)(\mathbf{LM})^2 + (D'/2)\mathbf{L}^2\mathbf{M}^2 - \mathbf{MH}. \end{aligned} \quad (20)$$

В отсутствие магнитного поля ( $\mathbf{H} = 0$ )  $\mathbf{M} = 0$ , так как  $B, D$  и  $D' > 0$ . Тогда минимизируя потенциал только по  $\mathbf{L}$ , мы получим систему уравнений, подобную (12), и, соответственно, три

ВОЗМОЖНЫХ СОСТОЯНИЯ

$$(a) \quad L_x = L_y = L_z = 0; \quad (21)$$

$$(b) \quad L_z = 0; \quad L_x^2 + L_y^2 = L_{\perp}^2 = -\frac{A+a}{C}; \quad (22)$$

$$(c) \quad L_x = L_y = 0; \quad L_z^2 = -\frac{A}{C}. \quad (23)$$

Подстановка уравнений (22) и (23) для  $\mathbf{L}^2$  в выражение (20) дает значения  $\tilde{\Phi}$  для обоих магнитоупорядоченных состояний:

$$\tilde{\Phi}_b = \Phi_0 - (A+a)^2/4C; \quad \tilde{\Phi}_c = \Phi_0 - A^2/4C. \quad (24)$$

При  $a < 0$  имеем  $\tilde{\Phi}_b < \tilde{\Phi}_c$ , и, следовательно, термодинамически устойчивым является состояние (b) с  $L_z = 0$ . При  $a > 0$  осуществляется состояние (c) с антиферромагнитным вектором, направленным вдоль оси.

Из формул (22) и (23) следует также выражение для температурной зависимости намагничивания подрешеток:

$$L = \{(\lambda/C)(T_N - T)\}^{1/2}. \quad (25)$$

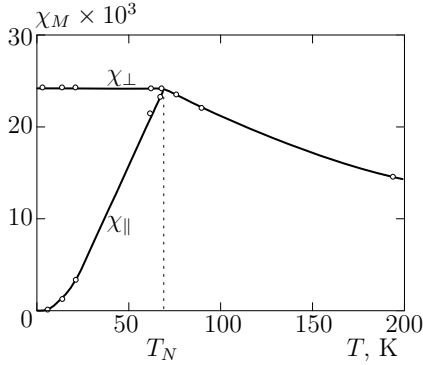
К этому выражению могут быть применены все утверждения, касавшиеся формулы (16).

Минимизируя потенциал (20) по  $\mathbf{M}$  при  $\mathbf{L} = 0$  (т. е. в парамагнитной области) в ненулевом поле, найдем соотношение между  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{H}$ :

$$M_x = H_x/(B+b); \quad M_y = H_y/(B+b); \quad M_z = H_z/B. \quad (26)$$

Таким образом, постоянная  $b$  определяет анизотропию восприимчивости в парамагнитной области, а константа  $B$  равна в первом приближении обратной восприимчивости в точке перехода. В дальнейшем мы пренебрегаем анизотропией восприимчивости в парамагнитной области ( $b = 0$ ). Тогда минимизация потенциала  $\tilde{\Phi}$  при заданном  $\mathbf{L} \neq 0$  приводит нас к следующей зависимости  $\mathbf{M}$  от  $\mathbf{H}$  в антиферромагнитной области:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{B + D'L^2} \left\{ \mathbf{H} - \frac{D}{B + (D + D')L^2} (\mathbf{LH})\mathbf{L} \right\}. \quad (27)$$



**Рис. 7.** Температурная зависимость молярной восприимчивости для одноосного антиферромагнетика ( $\text{MnF}_2$ ) [17].

Формула (27) подтверждает существование анизотропии магнитных свойств антиферромагнетика. На рис. 7 приведена характерная для антиферромагнетиков температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная для  $\text{MnF}_2$ .

Из выражения (27) следует, в частности, что когда поле направлено вдоль спонтанной намагниченности ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}$ ), восприимчивость равна

$$\chi_{\parallel} = \frac{1}{B + (D + D')L^2}. \quad (28)$$

Эксперименты показывают, что  $\partial\chi_{\parallel}/\partial T > 0$ , поэтому необходимо, чтобы  $D + D' > 0$ . Аналогично для перпендикулярной восприимчивости ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{L}$ ) мы получим

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{B + D'L^2}. \quad (29)$$

Сравнение с экспериментом даёт, что  $D' \ll D$  и  $D' \geq 0$ . Приведённые формулы иллюстрируют физический смысл констант, входящих в разложение термодинамического потенциала, а также указывают пути их экспериментального определения. Заметим ещё, что при помощи (28) и (29) формула (27) может быть переписана в виде:

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H} - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})(\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\gamma}), \quad (27^*)$$

где  $\boldsymbol{\gamma}$  — единичный вектор в направлении антиферромагнитного вектора.

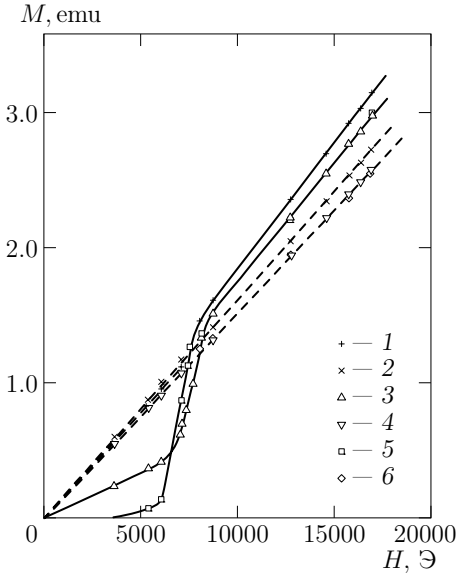


### 3. Антиферромагнетики в сильных магнитных полях

До сих пор мы рассматривали поведение антиферромагнетиков в слабых магнитных полях, т. е. считали, что магнитная энергия много меньше как обменной энергии, так и энергии анизотропии. Уже простые качественные соображения показывают, что должно существовать два критических поля, при которых изменяется магнитная структура антиферромагнетика. Во-первых, при некотором значении поля  $H_c$  разность магнитных энергий антиферромагнетика при параллельной и перпендикулярной взаимной ориентации внешнего поля и направления спонтанной намагниченности подрешеток  $(1/2)(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H_c^2$  становится равной энергии анизотропии. Очевидно, что при  $H > H_c$  намагниченность подрешеток будет всегда устанавливаться перпендикулярно приложенному полю (если  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ ). Второе критическое поле — это поле, в котором магнитная энергия становится равной обменной энергии. При этом должна разрушаться антиферромагнитная структура. В этой лекции мы рассмотрим оба эти явления.

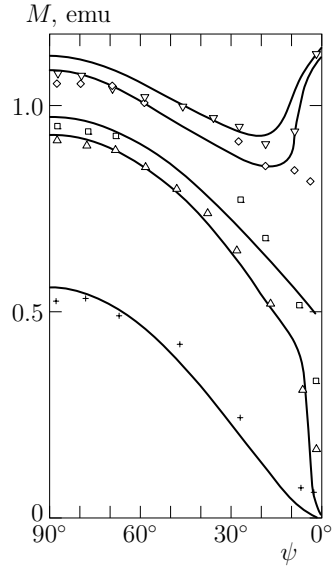
#### 3.1. Опрокидывание подрешеток антиферромагнетика в магнитном поле

Явление опрокидывания подрешеток в магнитном поле, когда это поле приложено вдоль оси спонтанной намагниченности подрешеток, было предсказано Л. Неэлем [18] и впервые наблюдается при изучении ядерного магнитного резонанса [19] и магнитной восприимчивости [20] антиферромагнитного монокристалла  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Мы приведем здесь результаты магнитных измерений Ван ден Ханделя, Гийсмана и Поулиса [20], где явление опрокидывания видно особенно отчетливо. На рис. 8 приведена зависимость магнитного момента от напряжённости поля, приложенного по осям  $a$  и  $c$ . В  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  намагниченность подрешеток направлена по оси  $a$ , поэтому, когда поле направлено вдоль  $a$ , измеряется  $\chi_{\parallel}$ , которая очень мала и много меньше  $\chi_{\perp}$ , измеренной вдоль оси  $c$ . Однако при достижении поля в 6 кэ намагниченность вдоль  $a$  скачком увеличится, после чего восприимчивости по обоим осям ока-



**Рис. 8.** Зависимость намагниченности  $M$  от поля  $H$  для  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20].

- 1 —  $T = 4.10 \text{ K}$ ,  $H \parallel a$ ;
- 2 —  $T = 4.10 \text{ K}$ ,  $H \parallel b$ ;
- 3 —  $T = 3.02 \text{ K}$ ,  $H \parallel a$ ;
- 4 —  $T = 3.02 \text{ K}$ ,  $H \parallel b$ ;
- 5 —  $T = 1.57 \text{ K}$ ,  $H \parallel a$ ;
- 6 —  $T = 1.57 \text{ K}$ ,  $H \parallel b$ .



**Рис. 9.** Сравнение экспериментальных данных для  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с формулами (35), (37) [20]:

- 1 —  $H/H_c = 0.569$ ;
- 2 —  $H/H_c = 0.948$ ;
- 3 —  $H/H_c = 1.000$ ;
- 4 —  $H/H_c = 1.106$ ;
- 5 —  $H/H_c = 1.145$ .

зываются примерно одинаковыми. Таким образом, при  $H > 6 \text{ кэ}$  всегда измеряется  $\chi_{\perp}$ , т.е. намагниченность подрешеток всегда устанавливается перпендикулярно полю. На рис. 9 показаны результаты, полученные при различных углах  $\psi$  между полем  $\mathbf{H}$  и направлением оси  $a$  (в плоскости  $ab$ ). Эти результаты удовлетворительно согласуются с формулой (35), выведенной Неэлем [18] в рамках теории молекулярного поля. Ниже мы дадим вывод той же формулы на основе теории фазовых переходов второго рода для антиферромагнетиков [21].

Подставляя в (20) выражение для  $\mathbf{M}$  (27) и опуская, не существенные для дальнейшего, изотропные члены с  $L^2$  и  $L^4$  мы получим формулу зависимости термодинамического потенциала

от  $\gamma$  и  $\mathbf{H}$ :

$$\tilde{\Phi} = \frac{aL^2}{2}(\gamma_x^2 + \gamma_y^2) - \frac{\chi_{\perp}}{2}H^2 + \frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{2}(\gamma\mathbf{H})^2. \quad (30)$$

Теперь удобно ввести полярные координаты. Угол между  $\gamma$  и осью кристалла  $z$  обозначим  $\vartheta$ . В плоскости, перпендикулярной оси, мы не имеем избранных направлений, поэтому здесь достаточно ввести угол  $\beta$  между проекциями на эту плоскость векторов  $\gamma$  и  $\mathbf{H}$ . Тогда, вводя  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$ , получим следующие два уравнения, из которых находятся равновесные значения  $\vartheta$  и  $\beta$  при заданном значении  $H$ :

$$\partial\tilde{\Phi}/\partial\vartheta = aL^2 \sin\vartheta \cos\vartheta + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})(\gamma\mathbf{H})(H_{\perp} \cos\vartheta \cos\beta - H_{\parallel} \sin\vartheta); \quad (31)$$

$$\partial\tilde{\Phi}/\partial\beta = -(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})\gamma\mathbf{H}(H_{\perp} \sin\vartheta \sin\beta) = 0. \quad (32)$$

Отсюда видно, что, если  $\gamma\mathbf{H} = 0$ , то  $\sin\vartheta \cos\vartheta = 0$ , причем минимуму  $\tilde{\Phi}$  при  $a > 0$  соответствует  $\sin\vartheta = 0$ . Таким образом, если магнитное поле приложено перпендикулярно оси  $z$ , то  $\gamma$  всегда направлен по оси. Если же  $\gamma\mathbf{H} \neq 0$  и поле направлено вдоль оси  $z$  ( $H_{\perp} = 0$ ), то (31) переходит в

$$aL^2 \sin\vartheta \cos\vartheta - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H_{\parallel}^2 \sin\vartheta \cos\vartheta = 0. \quad (31^*)$$

Это уравнение имеет решением любые значения  $\vartheta$  при

$$H_c^2 = \frac{aL^2}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}} = \frac{aB}{D} \{B + (D + 2D')L^2\} \approx \frac{aB^2}{D}. \quad (33)$$

Это критическое поле. При  $H < H_c$  минимуму потенциала соответствует решение  $\cos\vartheta = 0$ , т. е. скачком происходит опрокидывание подрешеток, как это и наблюдалось в описанных выше экспериментах (см. рис. 8).

В общем случае произвольного направления поля ( $(\gamma\mathbf{H} \neq 0)$  и  $H_{\perp} \neq 0$ ), из (32) получаем  $\sin\beta = 0$  и, следовательно,  $\cos\beta = \pm 1$ . Нетрудно показать, что минимуму  $\tilde{\Phi}$  всегда соответствует  $\cos\beta = -1$  (если, не нарушая общности, предположить, что  $\vartheta < \pi/2$ , а также

и угол между полем и осью  $\psi < \pi/2$ ). Тогда, решая (31), приходим к формуле

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{\sin 2\psi}{H_c^2/H^2 - \cos \psi}. \quad (34)$$

Если ввести угол  $\varphi = \vartheta + \psi$ , т. е. угол между  $\mathbf{H}$  и  $\boldsymbol{\gamma}$ , то формула (34) переходит в

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{\sin 2\psi}{\cos 2\psi - H^2/H_c^2}. \quad (35)$$

Если считать, что  $\chi_{\parallel} = 0$ , то из формулы (27\*) получаем

$$\mathbf{m} = \chi_{\perp} \mathbf{H} - \chi_{\perp} H \cos \varphi \cdot \boldsymbol{\gamma}. \quad (36)$$

Проекция этого момента на направление приложенного поля

$$m_{\varphi} = m_{\perp} \sin^2 \varphi. \quad (37)$$

На рис. 9 приведено сравнение формул (35) и (37) с результатами измерений на  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Учитывая, что экспериментальные данные получены при  $T = 2.1 \text{ К}$ , когда условие  $\chi_{\parallel} = 0$  ещё не выполняется, согласие следует признать удовлетворительным.

В последние годы с развитием техники получения сильных полей явление опрокидывания подрешеток наблюдалось также на высокотемпературных антиферромагнетиках:  $\text{MnF}_2$  [22],  $\text{FeCO}_3$  [23, 24],  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [25].

### 3.2. Разрушение антиферромагнитного упорядочения в сильных магнитных полях

Как мы уже указывали, кроме критического поля опрокидывания подрешеток  $H_c$ , должно существовать ещё одно критическое поле, в котором антиферромагнетизм разрушается. Разрушение антиферромагнетизма должно наступить, когда магнитная энергия в поле сравнивается с обменной энергией. При абсолютном нуле обменная энергия по порядку величины равна  $kT_N$ . Поэтому величину критического поля можно оценить из соотношения  $\mu H_{\text{кр}} \sim kT_N$ , т. е.  $H_{\text{кр}} \approx kT_N/\mu_{\text{eff}}$ . С повышением температуры величина  $H_{\text{кр}}$ , очевидно, будет убывать вместе с уменьшением

обменной энергии, обращаясь в нуль при  $T_N$ . Для экспериментального обнаружения этого явления Генри [26] исследовал антиферромагнетизм с низкой точкой перехода ( $\sim 2$  К) в сильном, до 60 кэ, магнитном поле. Им были измерены поликристаллические образцы  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и обнаружено, что с повышением напряженности поля максимум на кривых  $M(T)$  смещается в сторону низких температур.

Гийсман, Поулис и Ван ден Хандель [27] повторили изучение фазовых диаграмм для  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , однако уже на монокристаллических образцах. При этом измерения велись только до полей  $\approx 17$  кэ, и поэтому они смогли изучить только часть фазовой диаграммы, близкую к  $T_N$ . Кроме магнитных измерений, в этой работе изучались ядерный и электронный резонансы, что позволило более точно определять положение точек на фазовой диаграмме.

Область фазовой диаграммы вблизи  $T_N$  можно получить из теории фазовых переходов второго рода [21]. Обратимся вновь к разложению термодинамического потенциала для одноосного кристалла. Как и выше, мы пренебрежём анизотропией в парамагнитном состоянии ( $b = 0$ ). Будем далее считать, что в отсутствие поля намагниченность подрешеток направлена по оси  $z$  ( $a > 0$ ). Мы рассмотрим два частных случая:  $\mathbf{H} \parallel Oz$  и  $\mathbf{H} \perp Oz$ . В последнем случае, как показано выше, при всех значениях поля  $\mathbf{L}$  направлено по оси  $z$  и  $\mathbf{LM} = 0$ . Подставляя выражение для  $M_\perp$  (27) в разложение потенциала (20) и имея в виду, что  $L = L_z$ , получаем

$$\tilde{\Phi} = \Phi_0 + \frac{A}{2}L^2 + \frac{C}{4}L^4 - \frac{H^2}{2(B - D'L^2)}. \quad (38)$$

Минимизация (38) по  $L^2$  даёт уравнение, связывающее  $L^2$  с  $T$  и  $H$ . Откуда, считая  $D'L^2 \ll B$ :

$$L^2 = -\frac{1}{C} \left( A + \frac{2H^2D'}{B^2} \right). \quad (39)$$

причем, как и выше,  $A = \lambda(T - T_0)$ . Приравнявая (39) к нулю, получаем формулу для зависимости температуры перехода  $T_N$  от

поля:

$$T_H = T_0 - \frac{2D'}{\lambda B^2} H^2 \quad \text{при } \mathbf{H} \perp Oz. \quad (40)$$

Из (29) видно, что, если  $\chi_\perp$  убывает с понижением температуры ниже точки перехода, то  $D' > 0$ , и наложение поля будет понижать точку перехода.

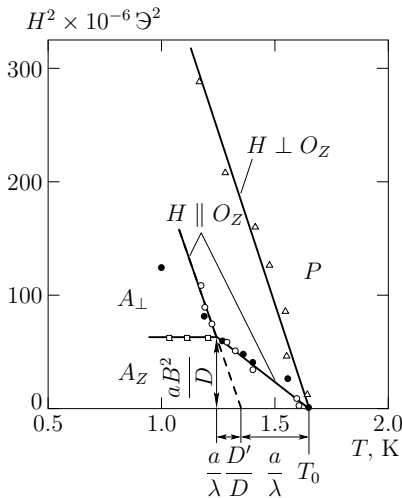
Если поле приложено параллельно оси  $z$ , то при  $H < H_c$  ( $H_c \approx ab^2/D$ ) справедливо  $(\mathbf{LH})^2 = \mathbf{L}^2 \mathbf{H}^2$ . Поэтому в данном случае в использованных выше формулах нужно заменить  $D'$  на  $D + D'$ . Таким образом,

$$T_H = T_0 - \frac{2(D + D')}{\lambda B^2} H^2 \quad \text{при } \mathbf{H} \parallel Oz, \quad H < H_c. \quad (41)$$

Если  $H > H_c$ , то происходит опрокидывание подрешеток. При этом  $L_z = 0$  и  $\mathbf{LM} = 0$ . Теми же рассуждениями мы получим формулу:

$$T_H = T_0 - \frac{a}{\lambda} - \frac{2D'}{\lambda B^2} H^2 \quad \text{при } \mathbf{H} \parallel Oz, \quad H > H_c. \quad (42)$$

Формулы (40)–(42) показывают, что, как это и следовало из качественных соображений, смещение точки перехода пропорционально квадрату приложенного поля. На рис. 10 показан вид фа-



**Рис. 10.** Фазовая диаграмма антиферромагнетика вблизи точки Нееля. Экспериментальные точки из [27].

зовой диаграммы, описываемой этими формулами. Там же показаны экспериментальные точки из работы [27]. Мы видим, что имеется вполне удовлетворительное согласие. Заметим, что эксперимент и теория указывают на различие в точках перехода при изучении антиферромагнитного превращения в параллельном и перпендикулярном полях. В отличие от ферромагнетиков, в антиферромагнетиках при наложении магнитного поля сохраняется фазовый переход, так как симметрия антиферромагнитной фазы отличается существенно от симметрии парамагнетика, помещённого в магнитное поле.

## 4. Слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков

Наиболее важным результатом применения теории фазовых переходов Ландау к антиферромагнетикам явилось объяснение долгое время остававшегося неразгаданным явления слабого ферромагнетизма и связанных с этим эффектов. Прежде чем излагать теорию, остановимся на основных экспериментальных фактах.

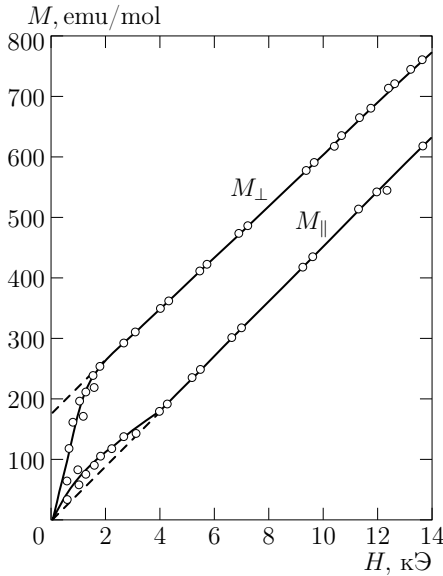
### 4.1. Основные экспериментальные результаты

Как указывалось выше, в обычных антиферромагнетиках в не слишком сильных полях намагниченность линейно зависит от поля (см. формулу (27)). Однако в ряде ромбоэдрических антиферромагнетиков ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub>) была обнаружена аномальная зависимость намагниченности от поля [28, 29]. В качестве примера на рис. 11 приведена зависимость магнитного момента от поля, полученная для разных кристаллографических направлений в монокристалле MnCO<sub>3</sub> [30]. В то время, как вдоль тригональной оси кристалла наблюдается нормальная зависимость

$$M_{\parallel} = \chi_{\parallel} H, \quad (43)$$

в плоскости, перпендикулярной оси, зависимость имеет, начиная с полей  $\approx 2$  кэ, вид

$$M_{\perp} = M_{\Phi} + \chi_{\perp} H. \quad (44)$$

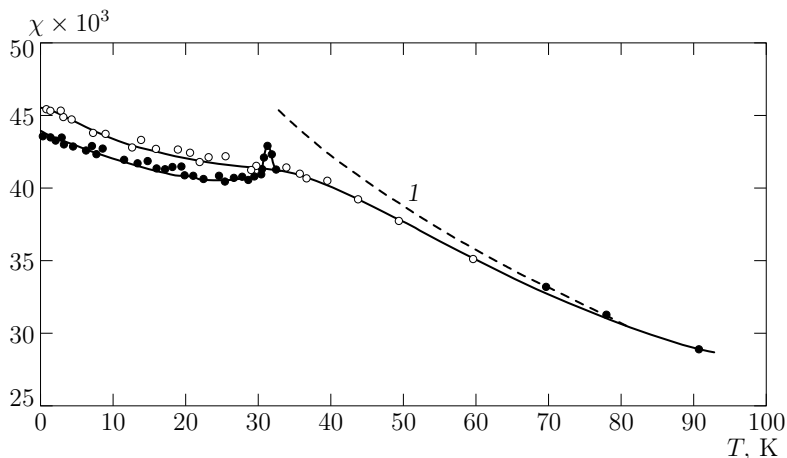


**Рис. 11.** Зависимость молярной намагниченности  $M_{\perp}$  и  $M_{\parallel}$  от  $H$  для  $\text{MnCO}_3$  при  $T = 4.2 \text{ K}$  [30].

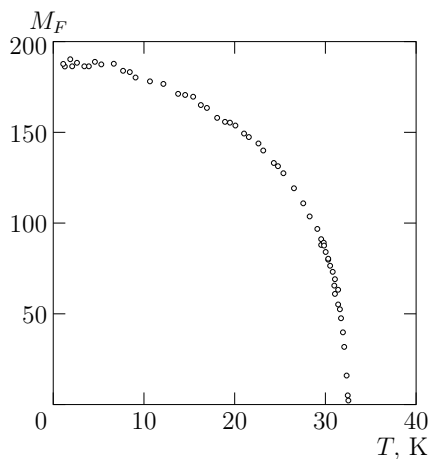
Величина спонтанного ферромагнитного момента  $M_{\text{Ф}}$  составляла небольшую долю номинального момента (от 0.1% до 10%). При этом оказалось, что в ряду кристаллографически изоморфных карбонатов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  первые три обладают аномальными свойствами, в то время как  $\text{FeCO}_3$  ведет себя как обычный антиферромагнетик. Более того, для гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) был обнаружен фазовый переход при температуре  $\approx -20^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры намагниченность гематита изменяется аналогично тому, как это показано на рис. 11, а ниже неё — ведет себя как у обычного антиферромагнетика. Правда, во многих исследованных образцах гематита на эту картину накладывался ещё примесный ферромагнетизм. Температурные зависимости  $\chi$  и  $M_{\text{Ф}}$  показаны на рис. 12 и 13.

Нейтроннографические исследования перечисленных соединений [31, 32] показали, что все они являются антиферромагнетиками. При этом в  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  и  $\text{NiCO}_3$  намагниченность под решеток перпендикулярна тригональной оси ( $\mathbf{L} \perp Oz$ ), а в  $\text{FeCO}_3$   $\mathbf{L} \parallel Oz$ . Для гематита была установлена антиферромагнитная структура типа  $A_3$  (см. рис. 5). При этом в высокотемпературной





**Рис. 12.** Температурная зависимость молярной восприимчивости  $\text{MnCO}_3$  [30].  $\circ$  —  $H \parallel Oz$ ;  $\bullet$  —  $H \perp Oy$ ; кривая 1 — экстраполяция закона Кюри-Вейсса.



**Рис. 13.** Температурная зависимость слабого ферромагнитного момента в  $\text{MnCO}_3$  [30].

модификации  $\mathbf{L} \perp Oz$ , а в низкотемпературной  $\mathbf{L} \parallel Oz$ . Сравнение нейтронографических и магнитных данных показывает, что слабый ферромагнитный момент  $M_F$  возникает только в тех антиферромагнитных структурах, в которых  $\mathbf{L} \perp Oz$ .

## 4.2. Теория Дзялошинского

Теоретическое объяснение возникновения у ряда магнитных структур слабого ферромагнитного момента при установлении антиферромагнитного упорядочения было дано И. Е. Дзялошинским [1]. В разделе, посвящённом магнитной симметрии, была подробно рассмотрена симметрия ромбоэдрических антиферромагнетиков и было показано, что некоторые ферро- и антиферромагнитные состояния описываются одинаковыми группами симметрии (см. табл. 2 и 3). Таким образом, в определённых случаях симметрия допускает возникновение смешанных антиферромагнитно-ферромагнитных состояний. Математическое описание таких смешанных состояний даёт теория фазовых переходов второго рода. Для этого вернёмся к выражению термодинамического потенциала (8). При этом нас сейчас будет интересовать состояние  $A_3$  ( $\mathbf{L}_3 \neq 0$ ). Поскольку в (8) нет членов, перемешивающих  $L_{3\alpha}$  с  $L_{1\alpha}$  или  $L_{2\alpha}$ , мы можем дальше считать  $\mathbf{L}_1 = \mathbf{L}_2 \equiv 0$  и будем опускать индекс состояния. Кроме того, как будет показано ниже,  $\mathbf{M} \ll \mathbf{L}_1$ , и, соответственно, в членах четвёртого порядка можно оставить только  $\frac{C}{4}L^4$ . Таким образом, интересующий нас потенциал с учётом магнитной энергии можно записать в виде:

$$\tilde{\Phi} = \Phi_0 + \frac{A}{2}L^2 + \frac{B}{2}M^2 + \frac{a}{2}L_z^2 + \frac{b}{2}M_z^2 + \beta(L_x M_y - L_y M_x) + \frac{C}{4}L^4 - \mathbf{M}\mathbf{H}. \quad (8^{**})$$

Как и в предыдущих случаях, равновесные значения  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{L}$  должны соответствовать минимуму потенциала  $\tilde{\Phi}$ . Минимизация (8<sup>\*\*</sup>) приводит нас к следующим шести уравнениям:

$$BM_x - \beta L_y - H_x = 0, \quad (45.1)$$

$$BM_y + \beta L_x - H_y = 0, \quad (45.2)$$

$$(B + b)M_z - H_z = 0, \quad (45.3)$$

$$AL_x + \beta M_y + CL^2 L_x = 0, \quad (45.4)$$

$$AL_y - \beta M_x + CL^2 L_y = 0, \quad (45.5)$$

$$(A + a)L_z + CL^2 L_z = 0. \quad (45.6)$$

Рассмотрим сначала возможные состояния при  $\mathbf{H} = 0$ . Тогда система (45.1)–(45.6) имеет три решения: первое —  $\mathbf{M} = \mathbf{L} = 0$ .

Это — парамагнитное состояние при  $T > T_N$ . Второе решение:

$$L_y = L_z = M_x = M_z = 0; \quad M_y = -\frac{\beta}{B} L_x; \quad L_x^2 = -\frac{A - \beta^2/B}{C} \quad (46)$$

или

$$L_x = L_z = M_y = M_z = 0; \quad M_x = \frac{\beta}{B} L_y; \quad L_y^2 = -\frac{A - \beta^2/B}{C}. \quad (46^*)$$

Оба эти условия соответствуют одному значению потенциала (8\*\*), поэтому с точностью до членов более высокого порядка направление векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{M}$  в плоскости, перпендикулярной тригональной оси, не определено. Для этого состояния существенно, что в нём одновременно возникают отличные от нуля  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{M}$ . При этом всегда  $\mathbf{L} \perp \mathbf{M}$  и ферромагнитный момент  $M_\Phi$  в отношении  $\beta/B$  раз меньше намагниченности подрешеток  $L$ . Выражения для температурных зависимостей  $L^2$  и  $M^2$  имеют обычный для теории фазовых переходов Ландау вид

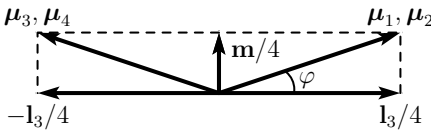
$$L = [\lambda/C(T_N - T)]^{1/2}, \quad (47)$$

$$M_\Phi = \frac{\beta}{B} [\lambda/C(T_N - T)]^{1/2}, \quad (47^*)$$

где  $T_N = T_0 - \beta^2/\lambda B$ . Это состояние реализуется при  $a > -\beta^2/B$ . Его основной особенностью является то, что векторы двух магнитных ионов (в случае кристаллов с двумя ионами в элементарной ячейке) ориентируются не строго антипараллельно, а отклоняются на небольшой угол  $\varphi = \beta/B$ , как это показано на рис. 14. Такую структуру иногда называют *canted antiferromagnet*.

Если  $a < \beta^2/B$ , то минимуму потенциала соответствует третье решение:

$$L_x = L_y = 0; \quad \mathbf{M} = 0; \quad L_z^2 = -\frac{A + a}{C}. \quad (48)$$



**Рис. 14.** Схема ориентации магнитных моментов  $\mu_\alpha$  четырёх ионов в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ось  $z$  перпендикулярна плоскости чертежа). Магнитная структура типа  $A_3$ .

Таким образом, в согласии с экспериментом, спонтанный ферромагнитный момент должен возникать только в тех магнитных структурах, в которых  $L_x \neq 0$  или  $L_y \neq 0$ . В дальнейшем мы будем интересоваться только такими магнитными структурами.

Если магнитное поле не равно нулю, то из (45.1)–(45.3) мы получаем

$$M_z = \chi_{\parallel} H \quad (43^*)$$

и

$$M_{\perp} = M_{\Phi} + \chi_{\perp} H, \quad (44^*)$$

где

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{B}; \quad \chi_{\parallel} = \frac{1}{B+b}; \quad M_{\Phi} = \frac{\beta L}{B}. \quad (49)$$

Удобно ввести эффективное поле  $H_D = \beta L$ . Тогда вместо (44\*) мы получим

$$M_{\perp} = \chi_{\perp} (H_D + H). \quad (44^{**})$$

В отсутствие анизотропии в плоскости базиса<sup>4)</sup> внешнее магнитное поле всегда ориентирует магнитные подрешетки так, что  $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$  и  $\mathbf{L} \perp \mathbf{H}$ . Формулы (43\*) и (44\*) подтверждают найденные экспериментально зависимости (см. стр. 32).

Наличие смешанных членов в выражении для термодинамического потенциала приводит к ещё одному важному следствию, касающемуся поведения рассматриваемых антиферромагнетиков в непосредственной окрестности  $T_N$  [33]. Подставляя (44\*) в (45.4) или (45.5), мы получаем

$$BCL^3 + B\lambda(T - T_N)L - \beta H = 0. \quad (50)$$

При  $T > T_N$  членом  $BCL^3$  в (50) можно пренебречь, и мы имеем

$$L = \beta H / \lambda B (T - T_N). \quad (51)$$

Отсюда видно, что, в отличие от обычных антиферромагнетиков, в данном случае магнитное поле вызывает в парамагнитном состоянии (при  $T > T_N$ ) антиферромагнитное упорядочение. Таким

---

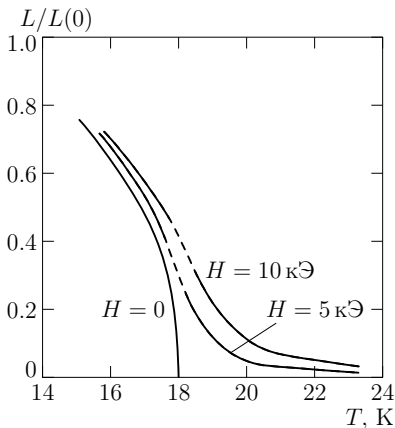
<sup>4)</sup>В работе [1] разложение термодинамического потенциала написано до членов 6-го порядка. При этом возникают константы анизотропии 6-го порядка, однако эксперименты показывают, что они очень малы.

образом, в антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом в магнитном поле не существует различия в магнитной симметрии кристалла выше и ниже  $T_N$ . Для  $T < T_N$  можно написать приближенное решение кубического уравнения (50):

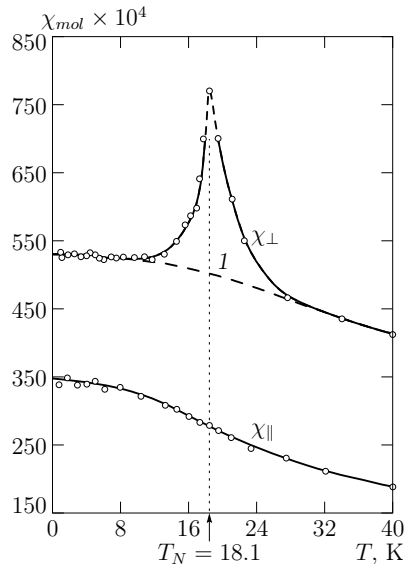
$$L = [(\lambda/C)(T_N - T)]^{1/2} + \beta H/2B\lambda(T_N - T). \quad (52)$$

Заметим, что формулы (51) и (52) неприменимы в очень близкой окрестности  $T_N$ , когда нужно учитывать более высокие члены в разложении термодинамического потенциала.

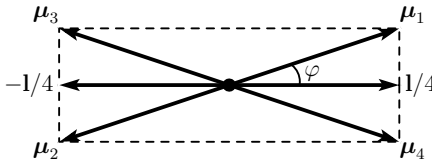
Из известных антиферромагнетиков наибольшим значением  $\beta/B$  обладает  $\text{CoCO}_3$ . Результаты расчёта влияния магнитного поля на величину антиферромагнитного вектора  $\mathbf{L}$  для  $\text{CoCO}_3$  приведены на рис. 15. Мы видим, что сравнительно слабое поле



**Рис. 15.** Рассчитанные кривые температурной зависимости вектора  $\mathbf{L}$  в  $\text{CoCO}_3$  при различных магнитных полях ( $\mathbf{L} \perp \mathbf{H}$ , оба вектора лежат в базисной плоскости).



**Рис. 16.** Температурная зависимость восприимчивости  $\text{CoCO}_3$  [33]. Кривая 1 — сглаженная интерполяция в области максимума.



**Рис. 17.** Схема ориентации магнитных моментов  $\mu_\alpha$  четырёх ионов при антиферромагнитном упорядочении типа  $A_1$ .

(10 кэ) должно наводить заметное антиферромагнитное упорядочение ( $\sim 10\%$ ) при температуре, на  $2^\circ$  превышающей  $T_N$ .

Подстановка формул (51) и (52) в выражение для магнитного момента (44\*\*) показывает, что вблизи  $T_N$  магнитная восприимчивость  $\chi_\perp$  должна иметь острый максимум. Такой максимум восприимчивости действительно наблюдался на  $\text{CoCO}_3$  (см. рис. 16).

В последние годы выяснилось, что слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков является весьма распространённым явлением. Сводка инвариантов в термодинамическом потенциале, ответственных за слабый ферромагнетизм для всех кристаллографических групп симметрии, дана в монографии Е. А. Турова [34].

В заключение следует сказать, что, кроме перемешивания ферромагнитной структуры с антиферромагнитной, как это было в разобранный выше случае, возможно также перемешивание различных антиферромагнитных структур. Например, в ромбоэдрических окислах установление антиферромагнитной структуры  $A_{1x}$  ( $L_{1x} \neq 0$ ) влечёт за собой, как следует из выражения (8), возникновение вектора  $L_{2y} = -\beta/A_2 L_{1x}$ , т. е. небольшую примесь состояния  $A_{2y}$ . Соответствующая схема ориентации моментов четырёх магнитных ионов в такой смешанной структуре показана на рис. 17.

### 4.3. Изменение магнитной структуры под действием магнитного поля

Процессы опрокидывания подрешеток под действием внешнего поля в случае антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом имеют свои специфические особенности. Выше было показано, что в обычных антиферромагнетиках опрокидывание подрешеток происходит в том случае, когда внешнее поле направлено

вдоль направления  $\mathbf{L}$ . Если же внешнее поле перпендикулярно  $\mathbf{L}$ , направление антиферромагнитного вектора не меняется. В антиферромагнетиках, в которых возможен слабый ферромагнетизм, это не так [35]. Рассмотрим вновь ромбоэдрический антиферромагнетик, описываемый потенциалом (8\*\*). Если  $a < -\beta^2/B$ , то в отсутствие поля реализуется состояние с  $L_z \neq 0$  (см. (48)). Однако, если в этом состоянии приложить поле  $H_x$ , то, как видно из формулы (45.5) с учётом (44\*\*) и (49), возникает компонента антиферромагнитного вектора  $L_y$ :

$$L_y = -\frac{\beta}{aB + \beta^2} H_x. \quad (53)$$

При этом  $L_y^2 + L_z^2 = \text{const}$ , т.е. антиферромагнитный вектор  $\mathbf{L}$  вращается под действием поля, приложенного перпендикулярно оси  $z$ , в плоскости, перпендикулярной полю. При этом магнитная восприимчивость  $\chi_{\perp}$  оказывается больше соответствующего значения для обычного антиферромагнетика ( $\chi_{\perp} = 1/B$ ) и равна (с учётом (45.1)):

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{B} \left( 1 - \frac{\beta^2}{aB + \beta^2} \right). \quad (54)$$

Такой поворот будет продолжаться до тех пор, пока вектор  $\mathbf{L}$  не ляжет в базисную плоскость ( $L_z = 0$ ). Это произойдёт при критическом поле

$$H_{\perp C} = \frac{aB + \beta^2}{\beta} L = \frac{2H_A H_E - H_D^2}{H_D}. \quad (55)$$

При дальнейшем увеличении поля намагниченность кристалла будет меняться по закону (44\*), характерному для антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом. Подобная картина опрокидывания подрешеток полем наблюдалась для ромбоэдрических антиферромагнетиков  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [36] и  $\text{FeCO}_3$  [37], а также для тетрагонального  $\text{CoF}_2$  [37].

Если магнитное поле прикладывать вдоль главной оси кристалла, то опрокидывание подрешеток происходит так же, как в обычных антиферромагнетиках.

Очевидно также, что, если кристалл обладает чисто антиферромагнитной структурой, например  $A_1$  или  $A_2$  для ромбоэдрических антиферромагнетиков, то, накладывая магнитное поле, можно перевести его в другую структуру — со слабым ферромагнетизмом (состояние  $A_3$ ). Подобный переход, по-видимому, наблюдался в  $\text{CoSO}_4$  [35].

Поведение кристаллов, симметрия которых допускает состояния со слабым ферромагнетизмом, но знак константы анизотропии таков, что в действительности реализуется чисто антиферромагнитное состояние, обладает также рядом особенностей и при температурах выше  $T_N$ . Магнитное поле в таких кристаллах также будет вызывать антиферромагнитное упорядочение согласно формуле (51), в которой однако значение  $T_N$  нужно заменить на  $T_N - \frac{a}{\lambda} + \frac{\beta^2}{\chi B}$ . При приближении к  $T_N$  будет также наблюдаться и аномальный рост восприимчивости вдоль тех кристаллографических направлений, вдоль которых возможен слабый ферромагнетизм.

## 5. Пьезомагнетизм

Появление слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках, как мы видели, тесно связано с их магнитной симметрией. Если в кристалле есть ось симметрии порядка выше второго, магнитная структура является чисто антиферромагнитной, когда антиферромагнитный вектор направлен вдоль главной оси. Если с помощью внешнего воздействия «испортить» симметрию кристалла и уничтожить ось высокой симметрии, то может возникнуть слабый ферромагнетизм. В предыдущем разделе мы рассмотрели такую «порчу» симметрии с помощью магнитного поля, приложенного перпендикулярно главной оси кристалла. Другая возможность для этого — приложить внешнее давление и деформировать нужным образом кристалл. В принципе допустимо, что в некоторых антиферромагнитных кристаллах при наложении на них давления будет возникать спонтанный ферромагнитный момент. Такое явление естественно назвать пьезомагнетизмом.

С точки зрения термодинамической теории для исследования пьезомагнитного эффекта мы должны в разложении термодина-



мического потенциала выписать члены магнитоупругой энергии. При этом можно исходить из определённой установившейся магнитной структуры кристалла. Тогда разложение термодинамического потенциала должно быть инвариантным относительно магнитной группы симметрии, и наиболее низкой степени соответствуют члены вида  $\sigma_{ij}M_k$  ( $\sigma_{ij}$  — компоненты тензора упругих напряжений). Если мы рассматриваем потенциал  $\tilde{\Phi}$ , являющийся функцией  $T, p, H$ , то в нём магнитоупругой энергии соответствуют члены  $\sigma_{ij}H_k$ . Таким образом, для пьезомагнитных кристаллов разложение термодинамического потенциала должно иметь вид:

$$\tilde{\Phi}(T, p, H) = \tilde{\Phi}_0(T, H) - \sum_{i,j,k} \Lambda_{ijk} \sigma_{ij} H_k. \quad (56)$$

Если магнитная симметрия данного кристалла оставляет инвариантным хотя бы один из членов в таком разложении, то соответствующий коэффициент  $\Lambda_{ijk}$  будет отличным от нуля, и в результате

$$M_k = -\partial\tilde{\Phi}/\partial H_k = \Lambda_{ijk} \sigma_{ij} - \partial\tilde{\Phi}_0/\partial H_k. \quad (57)$$

Таким образом, при наложении напряжения  $\sigma_{ij}$  возникает магнитный момент, линейный по напряжению. В кристаллах, не обладающих магнитной структурой, в магнитной группе симметрии содержится преобразование  $R$  само по себе. Поэтому для таких кристаллов все  $\Lambda_{ijk} \equiv 0$  и пьезомагнетизм в них невозможен. В группу магнитной симметрии кристаллов, обладающих магнитной структурой (ферромагнетики, антиферромагнетики), преобразование  $R$  входит только в комбинациях с другими элементами симметрии или не содержится вовсе. Поэтому, в принципе, в них возможен пьезомагнитный эффект [7, 38]. Наиболее интересен пьезомагнитный эффект в антиферромагнетиках, так как здесь в отсутствие напряжений отсутствует спонтанная намагниченность. Дзялошинский [2] указал ряд конкретных антиферромагнетиков, в которых должен наблюдаться пьезомагнитный эффект. Среди них были фториды переходных металлов, на примере которых мы разберём ниже вопрос о пьезомагнетизме более подробно. Полную сводку пьезомагнитных тензоров для всех магнитных структур можно найти в [39].

### 5.1. Пьезомагнетизм фторидов переходных элементов

Фториды переходных элементов ( $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  и др.) имеют простую тетрагональную решетку. Их пространственная группа симметрии  $D_{4h}^{14}$ . Легко проверить, что разложение термодинамического потенциала с учётом релятивистских членов, линейных по напряжению  $\sigma_{ij}$  и магнитному моменту  $M_x$ , инвариантных относительно преобразований группы  $D_{4h}^{14}$ , имеет вид

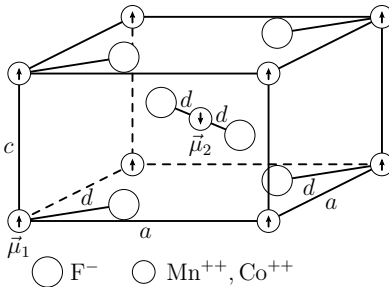
$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = & \tilde{\Phi}_0 + \frac{A}{2}\mathbf{L}^2 + \frac{a}{2}(L_x^2 + L_y^2) + \frac{B}{2}\mathbf{M}^2 + \frac{b}{2}M_z^2 + \beta(L_x M_y + L_y M_x) + \\ & + \lambda_1(M_x \sigma_{yz} + M_y \sigma_{xz})L_z + \eta_1(L_y \sigma_{yz} + L_x \sigma_{xz})L_z + \\ & + \lambda_2 M_z L_z \sigma_{xy} + \eta_2 L_x L_y \sigma_{xy} - \mathbf{M}\mathbf{H}. \end{aligned} \quad (58)$$

Анализ (58) в отсутствие напряжений [40] показывает, что во фторидах может существовать слабый ферромагнетизм, если  $a < 0$  и  $L_z = 0$ . Однако магнитная структура  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  и  $\text{FeF}_2$  [41] такова, что  $L_x = L_y = 0$  (см. рис. 18), и слабый ферромагнетизм отсутствует.

Минимизацию потенциала (58) в присутствии упругих напряжений проведём для двух частных случаев.

A.  $\sigma_{xy} = \sigma_{yz} = 0$ ;  $\sigma_{xz} \neq 0$ ;  $\mathbf{H} = 0$ . В этом случае под действием напряжения возникает отличная от нуля компонента  $L_x$ , т. е. вектор  $\mathbf{L}$  поворачивается в плоскости сдвига. В перпендикулярном направлении возникает пьезомагнитный момент

$$M_y = \frac{\beta\eta_1 - a\lambda_1}{aB - \beta^2} L_z \cdot \sigma_{xz}. \quad (59)$$



**Рис. 18.** Кристаллографическая и магнитная структура фторидов переходных элементов.

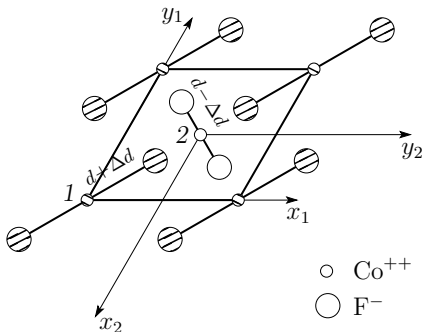
Б.  $\sigma_{yz} = \sigma_{xz} = 0$ ;  $\sigma_{xy} \neq 0$ ;  $\mathbf{H} = 0$ . В этом случае направление вектора  $\mathbf{L}$  остаётся неизменным вдоль оси  $z$ . Пьезомагнитный момент также направлен вдоль оси  $z$ :

$$M_z = \frac{\lambda_2}{B + b} L_z \cdot \sigma_{xy}. \quad (60)$$

Сопоставление формул (59), (60) с (57) показывает, что компоненты пьезомагнитного тензора  $\Lambda_{ijk}$  пропорциональны соответствующей компоненте антиферромагнитного вектора. Экспериментальное исследование пьезомагнитного эффекта на  $\text{CoF}_2$  показало [42], что величина  $\Lambda_{ijk}$  может иметь порядок  $10^{-3}$  гаусс/кГ/см<sup>2</sup>.

## 5.2. Микроскопическое объяснение пьезомагнитного эффекта

В случае 5.1., когда пьезомагнитный момент параллелен вектору  $\mathbf{L}$ , легко провести микроскопическое рассмотрение, объясняющее происхождение пьезомагнетизма [43]. Как видно из рис. 19, кристаллографически эквивалентные узлы 1 и 2 после сдвиговой деформации в плоскости  $xy$  перестают быть эквивалентными. При этом расстояние до ближайших ионов фтора для магнитных ионов в узлах 1 увеличивается, а в узлах 2 — уменьшается. Очевидно, что при этом изменения  $g$ -факторов для подрешеток должны быть противоположными, и равенство намагниченностей подрешеток будет нарушаться.



**Рис. 19.** Изменение симметрии кристаллического поля при пьезомагнитном эффекте в  $\text{CoF}_2$ . Ось  $z$  перпендикулярна плоскости чертежа. Ионы, обозначенные заштрихованными кружками, сдвинуты на полпериода вдоль оси  $z$  относительно незаштрихованных.

### 5.3. Домены в антиферромагнетиках

В связи с рассмотрением пьезомагнетизма уместно затронуть вопрос об антиферромагнитных доменах. В одноосном антиферромагнетике с намагниченностью подрешеток вдоль главной оси могут возникать 180-градусные домены. Формально два таких домена отличаются знаками антиферромагнитных векторов  $\mathbf{L}$ . Слабый ферромагнитный момент, как обычный, так и пьезомагнитный, линейно связаны с компонентой вектора  $\mathbf{L}$ . Поэтому при намагничивании слабого ферромагнетика намагниченности его подрешеток должны быть повёрнуты почти на  $180^\circ$ . Используя пьезомагнитный эффект, легко получать однодоменные антиферромагнитные кристаллы, охлаждая их из парамагнитного состояния в магнитном поле и при соответствующей деформации. При этом получается максимальный пьезомагнитный момент, причём всегда одинакового знака. Если не делать такой термомагнитной обработки, образец может получаться многодоменным, и величина пьезомагнитного момента заметно уменьшается.

### 5.4. Линейная магнитострикция антиферромагнетиков

Термодинамически обратным по отношению к пьезомагнетизму является линейная магнитострикция. Из формулы (56) мы получаем выражение для деформации

$$u_{ij} = -\partial\tilde{\Phi}/\partial\sigma_{ij} = \Lambda_{ijk}H_k. \quad (61)$$

Существенно, что такая магнитострикция линейно зависит от поля и, следовательно, меняет свой знак с изменением направления приложенного поля на обратное.

Линейная магнитострикция наблюдалась для  $\text{CoF}_2$  [44] и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [45]. Величина  $\Lambda_{ijk}$ , в соответствии с данной выше оценкой, имеет величину порядка  $10^{-9}$  гаусс $^{-1}$ . Этот эффект также весьма чувствителен к доменному состоянию антиферромагнетика.

## 6. Магнитоэлектрический эффект

Более неожиданным явилось другое предсказание, сделанное также на основании рассмотрения возможных инвариантов разложения термодинамического потенциала, линейных по  $H_i$  [38, 3]. Оказывается, что существуют кристаллы, магнитная симметрия которых оставляет инвариантными члены вида  $H_i E_k$  ( $\mathbf{E}$  — вектор напряжённости электрического поля):

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}_0 - \sum_{i,k} \alpha_{ik} H_i E_k. \quad (62)$$

В этом случае, дифференцируя  $\tilde{\Phi}$  по  $H_i$  и по  $E_k$ , мы имеем:

$$M_i = \alpha_{ik} E_k, \quad (63)$$

$$P_k = \alpha_{ik} H_i, \quad (64)$$

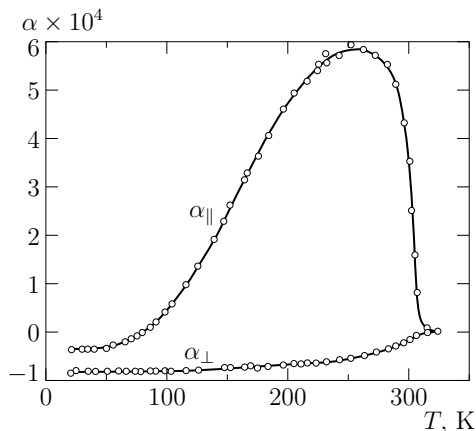
т. е., при помещении такого кристалла в электрическое (магнитное) поле, мы возбудим в нём магнитный (электрический) момент.

Магнитоэлектрический эффект является менее распространённым явлением, чем пьезомагнетизм, так как группа магнитной симметрии в этом случае не должна содержать центра инверсии или содержать его только в виде произведения  $IR$ . Именно такой особенностью обладает магнитная структура  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (см. раздел 1.). Его магнитная симметрия допускает существование следующих членов в термодинамическом потенциале:

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}_0 - \frac{\alpha_{\parallel}}{4\pi} E_z H_z - \frac{\alpha_{\perp}}{4\pi} (E_x H_x + E_y H_y). \quad (62^*)$$

Таким образом, для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  тензор магнитоэлектрического эффекта содержит только диагональные члены.

Экспериментально магнитоэлектрический эффект в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  был обнаружен Д. Н. Астровым [46] и в дальнейшем подробно изучался Астровым [47] и Радо [48]. Было установлено, что максимальное значение модуля магнитоэлектрического эффекта имеет величину  $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ . Наблюдено было как появление магнитного момента при наложении электрического поля на частотах в несколько килогерц, так и обратный эффект в квазистатических условиях.



**Рис. 20.** Температурные зависимости модулей магнитоэлектрического эффекта  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$ . [47]

Экспериментально найденные температурные зависимости  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  сильно отличаются друг от друга (см. рис. 20). Зависимость  $\alpha_{\perp}(T)$  подобна температурной зависимости параметра упорядочения, что легко объяснить, если иметь в виду, что магнитоэлектрические модули должны быть пропорциональны величине антиферромагнитного вектора ( $\alpha \sim L_z$ ). Это можно доказать, написав полное разложение термодинамического потенциала, как это сделано в § 5.2.. Однако для того, чтобы объяснить сложную температурную зависимость  $\alpha_{\parallel}$ , нужно предположить [48], что коэффициенты  $\alpha$  пропорциональны магнитной восприимчивости кристалла, так что

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\parallel} &= 4\pi a_{\parallel} \chi_{\parallel} L_z, \\ \alpha_{\perp} &= 4\pi a_{\perp} \chi_{\perp} L_z, \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

где  $a_{\parallel}$  и  $a_{\perp}$  — новые константы магнитоэлектрического эффекта, независящие от температуры. Формулы (65) удовлетворительно объясняют наблюдаемую температурную зависимость  $\alpha$ .

Линейная связь  $\alpha$  с  $L_z$  подтверждается также тем, что при изучении магнитоэлектрического эффекта проявляется доменная структура образца (см. § 5.3.).

## 7. Антиферромагнитный резонанс

Проблема антиферромагнитного резонанса достаточно обширна, чтобы посвятить ей специальную монографию (см. напр. [49, 50]). Мы затронем здесь вопросы, связанные с антиферромагнитным резонансом, лишь постольку, поскольку они соотносятся с рассмотренными выше типами разложений термодинамического потенциала и, в частности, с учётом смешанных по  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{M}$  членов.

Применим уравнения движения, предложенные Ландау и Лифшицем [57], для каждой из подрешеток

$$\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\mathbf{M}_\alpha}{dt} = \mathbf{M}_\alpha \times \mathbf{H}_{\text{eff}}^\alpha, \quad (66)$$

где

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}^\alpha = -\partial\tilde{\Phi}/\partial\mathbf{M}_\alpha;$$

здесь  $\mathbf{M}_\alpha$  — магнитный момент подрешетки  $\alpha$  и  $\gamma$  — гиромагнитное отношение. Уравнения (66) должны быть дополнены двумя условиями. Во-первых, модуль вектора механического момента  $-\mathbf{M}_\alpha/\gamma$  должен быть постоянным при осцилляциях:

$$(\mathbf{M}_\alpha/\gamma)^2 = \text{const}; \quad (\alpha = 1, 2). \quad (67)$$

Вторым условием является изотропность  $g$ -тензора. Тогда вместо (66) мы можем записать следующие уравнения движения для ферромагнитного и антиферромагнитного векторов:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} &= \mathbf{L} \times \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \mathbf{M}} + \mathbf{M} \times \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \mathbf{L}}, \\ \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} &= \mathbf{M} \times \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \mathbf{M}} + \mathbf{L} \times \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \mathbf{L}}. \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

При решении уравнений (68) с учётом условий (67) мы должны, вообще говоря, получить два различных решения для частот собственных колебаний векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{M}$ . Следует отметить, что в антиферромагнетике с двумя подрешетками существуют две ветви спиновых волн, и указанные решения для частот антиферромагнитного резонанса соответствуют спиновым волнам с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ .

Выражения для частот антиферромагнитного резонанса существенно зависят от магнитной симметрии кристалла. Ниже мы рассмотрим два наиболее важных типа магнитной структуры.

### 7.1. Одноосные антиферромагнетики

Для любого одноосного ромбоэдрического, гексагонального или тетрагонального антиферромагнитного кристалла с направлением антиферромагнитного вектора вдоль его главной оси (ось  $z$ ), в соответствии со сказанным в § 2.1., выражение для  $\tilde{\Phi}$  можно записать в следующем виде:

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}_0 + \frac{B}{2}\mathbf{M}^2 - \frac{a}{2}L_z^2 + \frac{D}{2}(\mathbf{LM})^2 - \mathbf{MH}. \quad (69)$$

В соответствии с (67) мы опускаем изотропные члены  $(A/2)\mathbf{L}^2$ ,  $(C/4)\mathbf{L}^4$  и  $(D'/2)\mathbf{L}^2\mathbf{M}^2$ . Как и ранее, полагаем  $b = 0$ . Вводя эффективные поля  $H_A = 2aM_0$  и  $H_E = BM_0$ , мы получим следующие решения [51, 52]:

А. Магнитное поле  $\mathbf{H}$  параллельно оси  $z$  ( $H < \sqrt{2H_A H_E}$ ):

$$\nu_{1,2}/\gamma = \sqrt{2H_A H_E} \pm H. \quad (70)$$

Б. Магнитное поле  $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси  $z$ :

$$\nu_1/\gamma = \sqrt{2H_A H_E + H^2}; \quad \nu_2/\gamma = \sqrt{2H_A H_E}. \quad (71)$$

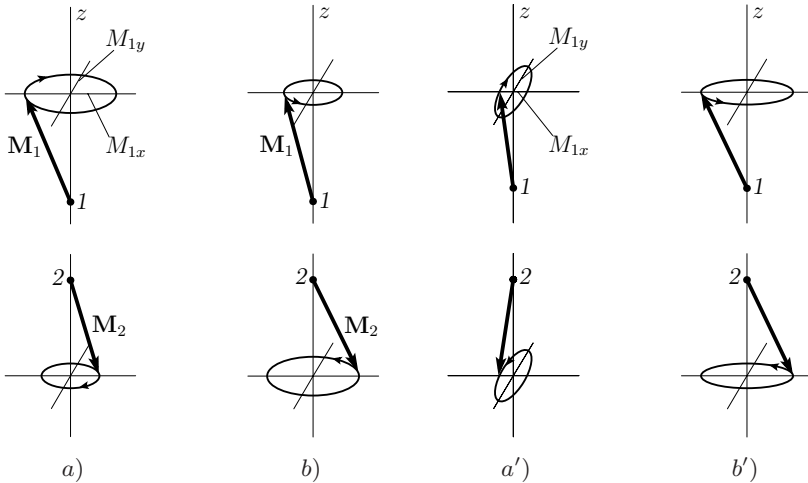
Следует отметить, что величина  $\sqrt{2H_A H_E}$  для большинства антиферромагнетиков оказывается очень большой ( $\sim 10^5$ – $10^6$  э). Поэтому частоты антиферромагнитного резонанса в таких кристаллах лежат в области миллиметрового и субмиллиметрового диапазона электромагнитного спектра. Это связано со следующей весьма важной общей особенностью антиферромагнитного резонанса. Если в антиферромагнетике имеется некоторое поле анизотропии  $H_A$ , относительно которого происходят колебания магнитных моментов, то частота этих колебаний в отсутствие внешнего поля определяется средним геометрическим  $H_A$  и обменного поля  $H_E$ .



Качественно это можно понять из рассмотрения классической схемы прецессии векторов намагниченности подрешеток  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  при антиферромагнитном резонансе в нулевом внешнем поле, показанной на рис. 21. Прецессия эта происходит таким образом, что если смотреть вдоль оси  $z$ , то концы векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  описывают окружности разных радиусов в одном и том же направлении. Таким образом,  $M_{1x} = M_{1y}$  и  $M_{2x} = M_{2y}$ . Отношение радиусов этих окружностей

$$M_{1x}/M_{2x} = M_{1y}/M_{2y} = 1 + H_A/H_E + \sqrt{(H_A/H_E)(2 + H_A/H_E)}. \quad (72)$$

При этом нарушается антипараллельность векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ , и, соответственно, изменяется обменная энергия антиферромагнетика. Совпадение частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  при  $H = 0$  соответствует полной эквивалентности двух типов движения, показанных на рис. 21 *a*) и 21 *b*). Можно составить линейные комбинации из этих двух типов



**Рис. 21.** Схема прецессии векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  двух подрешеток при антиферромагнитном резонансе. Тип *(a)* и тип *(b)* в отсутствие поля эквивалентны и имеют одинаковую частоту.

**Рис. 22.** Второе представление двух типов прецессии спинов, полученное как линейные комбинации типа *(a)* и типа *(b)* (см. рис. 21)

колебаний (рис. 22). В первом типе новой схемы каждый из концов векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  описывает эллипс одинакового размера, однако прецессия происходит в противоположные стороны относительно направления  $z$ . Отношение полуосей эллипсов

$$M_{1x}/M_{1y} = M_{2x}/M_{2y} = \sqrt{(H_A/2H_E)}. \quad (73)$$

Во втором типе эллипсы повернуты на  $90^\circ$ . При этих двух типах колебаний вектор  $\mathbf{L}$  качается в одной плоскости, а вектор  $\mathbf{M}$  всё время лежит на прямой, перпендикулярной этой плоскости, а его величина меняется по синусоидальному закону.

Экспериментально антиферромагнитный резонанс впервые наблюдался на ромбоэдрическом кристалле  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [53]. На одноосных кристаллах антиферромагнитный резонанс наблюден в  $\text{MnF}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoF}_2$  и  $\text{FeF}_2$ . При этом для последних двух кристаллов резонанс наблюдался в инфракрасной области.

## 7.2. Антиферромагнетики с лёгкой плоскостью

Так называют одноосные кристаллы, магнитная структура которых такова, что  $L_z = 0$ . При этом, в большинстве случаев, анизотропия в базисной плоскости оказывается небольшой. Во всех известных в настоящее время антиферромагнетиках с такой структурой наблюдается слабый ферромагнетизм, обусловленный, как мы видели, наличием в термодинамическом потенциале смешанных членов типа  $L_i M_k$ . Оказывается, что эти члены вносят существенный вклад в выражения для частоты антиферромагнитного резонанса. Поскольку в этом случае выражение для  $\tilde{\Phi}$  зависит от конкретной симметрии кристалла, мы приведём для примера результаты вычисления частоты резонанса только для одного типа кристаллов — а именно, для подробно разбиравшихся ромбоэдрических кристаллов, относящихся к группе  $D_{3d}^6$ . В этом случае выражение для потенциала в согласии с (8) имеет вид:

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}_0 + \frac{B}{2}\mathbf{M}^2 + \frac{a}{2}L_z^2 + \beta(L_x M_y - L_y M_x) - \text{МН}. \quad (74)$$

В дополнение к введённым ранее эффективным полям мы имеем ещё поле  $H_D = 2\beta M_0$ . Выражения для резонансных частот имеют вид:

А. Магнитное поле  $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси  $z$  ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{L}$ ):

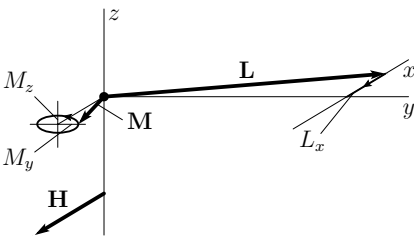
$$(\nu_1/\gamma)^2 = H(H + H_D); \quad (\nu_2/\gamma)^2 = 2H_A H_E + H_D \cdot H. \quad (75)$$

Б. Магнитное поле  $\mathbf{H}$  параллельно оси  $z$ :

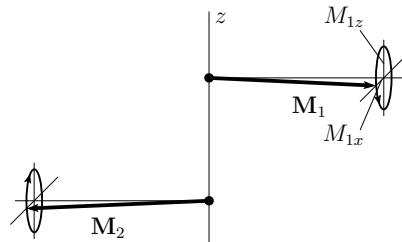
$$\nu_1/\gamma = 0; \quad (\nu_2/\gamma)^2 = 2H_A H_E + H^2. \quad (76)$$

Мы видим, что, по сравнению со случаем анизотропии типа «лёгкая ось», здесь снимается вырождение с частот резонанса, и появляется низкочастотная ветвь, частота в которой существенно зависит от поля  $H_D$ .

На рис. 23 и 24 изображена схема движения магнитных моментов подрешеток для обеих ветвей резонанса. При низкочастотном резонансе вектор  $\mathbf{L}$  колеблется в плоскости базиса, а вектор  $\mathbf{M}$  прецессирует так, что его конец описывает эллипс с соотношением полуосей, равным  $M_z/M_y = H/(H + H_D)$  (направление внешнего поля выбрано вдоль оси  $x$ ) (рис. 23). Высокочастотная ветвь изображена на рис. 24 для случая  $\mathbf{H} = 0$ . При этом вектор  $\mathbf{L}$  колеблется в плоскости  $ZY$ , а вектор  $\mathbf{M}$  изменяется по синусоидальному закону, оставаясь всё время направленным вдоль оси  $x$ . Это движение вполне аналогично изображённому на рис. 22.



**Рис. 23.** Схема колебания векторов  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{L}$  при низкочастотном резонансе в антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом.



**Рис. 24.** Схема прецессии векторов намагниченности подрешеток в антиферромагнетиках с упорядочением типа «лёгкая плоскость».

Экспериментальное исследование низкочастотной ветви антиферромагнитного резонанса интересно по двум причинам. Во-первых, оно даёт информацию о взаимодействиях, приводящих к слабому ферромагнетизму. Во-вторых, в отсутствие большой щели оказывается возможным наблюдать весьма тонкие эффекты, связанные с дополнительными вкладами в энергию антиферромагнетика. Оказалось, что низкочастотную ветвь резонанса весьма сильно изменяет сверхтонкое и магнитоупругое взаимодействия. Экспериментальные исследования особенно подробно проведены для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$ .

## 8. Заключение

Мы показали, что, с изменением магнитной симметрии в антиферромагнетиках, целый ряд их свойств меняется качественным образом. Эти свойства могут быть описаны количественно при рассмотрении разложения термодинамического потенциала, инвариантного относительно магнитной группы. Приводившиеся нами выводы относились, как правило, к конкретным типам магнитных структур. Эти структуры выбраны так, что большинство полученных для них результатов носит весьма общий характер. Во всяком случае, мы старались каждый раз достаточно подробно показать все выкладки, чтобы их легко было повторить для каждой новой структуры.

## Список литературы

- [1] И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 1957, 32, 1547;  
I. E. Dzialoshinskii. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4, 241.
- [2] И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 1957, 33, 807.
- [3] И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 1959, 37, 881.
- [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц «*Статистическая физика*»,  
«Наука» М.1964; «Физматлит» М.2002.
- [5] Н. В. Белов, И. Н. Неронова, Т. С. Смирнова. Труды Ин-та  
кристаллографии, 1955, 11, 33.
- [6] А. М. Заморзаев. Кристаллография, 1957, 2, 15.
- [7] Б. А. Тавгер, В. М. Зайцев. ЖЭТФ, 1956, 30, 564.
- [8] А. И. Шубников. «*Симметрия и антисимметрия конечных  
фигур*» Изд. АН СССР М.1951
- [9] Б. А. Тавгер. Кристаллография, 1958, 3, 339.
- [10] *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*,  
Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1935.
- [11] Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1937, 7, 19.
- [12] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц *Квантовая механика*, «Физмат-  
гиз» М. 1963; «Физматлит» М. 2004
- [13] С. В. Вонсовский. Изв. АН СССР (сер. физич.), 1947, 11, 485.
- [14] В. Л. Гинзбург. ЖЭТФ, 1947, 17, 833.
- [15] К. П. Белов, А. Н. Горяга. ФММ, 1956, 2, 441.
- [16] К. П. Белов, Я. Пачес. ФММ, 1957, 4, 48.
- [17] H. Bizette, V. Tsai. CR, 1954, 238, 1575.
- [18] L. Néel. Ann. de Phys., 1936, 5, 232.
- [19] N. J. Poulis, G. E. Hardeman. Physica, 1952, 18, 201, 315.
- [20] J. Van den Hendel, H. M. Gijsman, N. J. Poulis. Physica, 1952, 18,  
862.

- [21] А. С. Боровик-Романов «Антиферромагнетизм» Серия «Итоги науки», Изд. АН СССР, М. 1962.
- [22] J. S. Jacobs. J. Appl. Phys., 1961, 32, 61S.
- [23] Я. Кацер, Н. М. Крейнс. ЖЭТФ, 1961, 41, 1694.
- [24] Я. Кацер. ЖЭТФ, 1962, 43, 2042.
- [25] P. J. Besser, A. H. Morrish. Phys. Lett., 1964, 13, 289.
- [26] W. E. Henry. Phys. Rev., 1953, 90, 492; 1953, 92, 844; 1954, 94, 1946.
- [27] H. M. Gijssman, N. J. Poulis, J. Van den Handel. Physica, 1959, 25, 954.
- [28] L. Néel, R. Pauthenet. CR, 1952, 234, 2172.
- [29] А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова. ЖЭТФ, 1956, 31, 579.
- [30] А. С. Боровик-Романов. ЖЭТФ, 1959, 36, 75.
- [31] C. G. Shull, W. A. Strausser, E. O. Wollan. Phys. Rev., 1951, 83, 333.
- [32] Р. А. Алиханов. ЖЭТФ, 1959, 36, 1690; 1960, 39, 1481.
- [33] А. С. Боровик-Романов, В. И. Ожогин. ЖЭТФ, 1960, 39, 27.
- [34] Е. А. Туров «Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов» Изд. АН СССР, М. 1965.
- [35] Н. М. Крейнс. ЖЭТФ, 1961, 40, 762.
- [36] J. Kaczér, T. Shalnicova. Proc. Internat. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964, 589.
- [37] В. И. Ожогин. ЖЭТФ, 1963, 45, 1687.
- [38] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц «Электродинамика сплошных сред» «Гостехиздат» М. 1957; «Физматлит» М. 2005.
- [39] R. R. Birss «Symmetry and Magnetism» North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1964.
- [40] И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 1957, 33, 1454.

- [41] R. A. Erickson. Phys. Rev., 1953, 90, 779.
- [42] А. С. Боровик-Романов. ЖЭТФ, 1960, 38, 1088.
- [43] Т. Moriya. J. Phys. Chem. Solids, 1959, 11, 73.
- [44] A.S. Borovik-Romanov, B.E. Javelov. Proc. 3rd Reg. Conf. Magn., Prague, 1963, 81.
- [45] R. R. Birss, J. C. Anderson. Proc. Phys. Soc, 1963, 81, 1139;  
J. C. Anderson, R. R. Birss, R. A. Scott. Proc. Internat. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964, 597.
- [46] Д. Н. Астров. ЖЭТФ, 1960, 38, 984.
- [47] Д. Н. Астров. ЖЭТФ, 1961, 40, 1035.
- [48] G. T. Rado, V. J. Folen. J. Appl. Phys. Suppl., 1962, 33, 1126.
- [49] S. Foner «*Antiferromagnetic and Ferromagnetic Resonance. Magnetism.*» Academic Press, N.-Y., London 1963 v. 1, pp. 384–443.
- [50] «*Ферромагнитный резонанс.*» Сборник под ред. С. В. Вонсовского «Физматгиз» М. 1961.
- [51] C. Kittel. Phys. Rev., 1951, 82, 565;  
F. Keffer, C. Kittel. Phys. Rev., 1952, 85, 329.
- [52] Т. Nagamiya. Progr. Theor. Phys., 1951, 6, 342.
- [53] J. Ubbink, J. A. Poulis, H. J. Gerritsem, C. J. Gorter. Physica, 1952, 18, 361.
- [54] Т. Moriya. Phys. Rev., 1960, 117, 635; 1960, 120, 91.
- [55] Т. Moriya «*Weak Ferromagnetism. Magnetism.*» Academic Press, N.-Y., London 1963, v. 1, pp. 85–125.
- [56] S. Foner. Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964, 438.
- [57] L. Landau, E. Lifshitz. Sov. Phys., 1935, 8, 113.
- [58] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский «*Флуктуационная теория фазовых переходов.*» «Наука» М. 1975

Институт Физических Проблем им. П.Л. Капицы РАН,  
Москва 2010 г., Тираж 500 экз.