

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Может ли сосуществовать в антиферромагнетиках магнитоэлектрический эффект со слабым ферромагнетизмом и пьезомагнетизмом?

Е.А. Туров

Описанный подход к рассмотрению АФМ явлений с использованием шифра обменной магнитной структуры при знании позиций магнитных ионов может играть при симметричном описании такую же роль, какую играет международный символ пространственной кристаллографической группы в описании свойств немагнитных кристаллов.

PACS numbers: 75.50.Es, 75.80

Содержание

1. Введение (325).
 2. Магнитная и кристаллохимическая симметрия (326).
 3. Электрические инварианты с позиций магнитной и кристаллохимической симметрий (327).
 4. Шифр обменной магнитной структуры (328).
 5. Шифр и свойства (329).
 6. Суперпозиция структур, вызванная электрическим полем (поляризованностью) (329).
 7. О неинвариантных "инвариантах" (330).
 8. Существует ли обменно-усиленная щель в спектре спиновых волн, обусловленная магнитоэлектрическим взаимодействием? (331)
 9. Заключение (332).
- Список литературы (332).

1. Введение

Антиферромагнетики составляют самый многочисленный класс магнитоупорядоченных веществ. В настоящее время количество антиферромагнитных (АФМ) соединений, сплавов и т.д. исчисляется уже тысячами. Можно сказать, что "Бог любит антиферромагнетизм". Между тем, какие-либо современные книги (или хотя бы обстоятельные обзоры) по специфическим свойствам антиферромагнетиков отсутствуют. В новой "Физической энциклопедии" [1] авторам соответствующих статей по анти-

ферромагнетизму приходится ссылаться на издания тридцатилетней давности¹.

В последние годы интерес к изучению антиферромагнетиков заметно вырос. Это связано, во-первых, с тем, что антиферромагнетизм, как правило, существует в оксидах, являющихся основой для ВТСП, и, во-вторых, важнейшие его проявления имеют место в очень популярных в настоящее время многослойных магнитных системах ("гигантское магнитосопротивление" и др.).

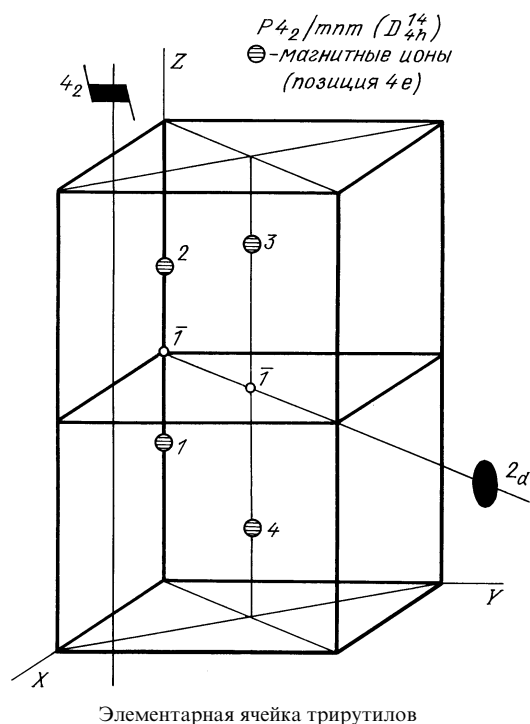
Потребность в написании настоящей статьи возникла у автора в процессе подготовки докладов для 2-й международной конференции "Magnetic Interaction phenomena in Crystals" (MEIPIC-2) (Швейцария, Аскона, 13—18 сентября 1993 г.) и в период самой конференции. "Труды" ее будут изданы в 1994 г. в журнале "Ferroelectrics". К сожалению, оказалось, что в этой области имеется целый ряд ошибочных теоретических работ, некорректных, с моей точки зрения, утверждений, а иногда просто взаимное недопонимание, связанное с отсутствием единого языка, терминологии.

В этих условиях весьма желательно, на мой взгляд, сформулировать достаточно четкие кристаллофизические положения, позволяющие, по возможности, наиболее просто рассматривать различные, характерные именно для антиферромагнетиков свойства (слабый ферромагнетизм, пьезомагнетизм, магнитоэлектричество и другие свойства, обусловленные АФМ порядком [2]), а также их взаимосвязь и возможность сосуществования. Вопрос, вынесенный в заголовок статьи, является лишь символическим представителем вопросов такого типа.

Е.А. Туров. Институт физики металлов УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

Статья поступила 22 декабря 1993 г.

¹ Имеется, правда, небольшая новая книга автора [2], но она не известна широкому кругу читателей, поскольку была издана Институтом физики металлов УрО РАН (Екатеринбург) и не поступала в продажу через книготорговую сеть. Желающие и сейчас могут заказать ее наложенным платежом в ИФМ.



В настоящей дискуссии мне бы не хотелось анализировать конкретные статьи и называть имена их авторов, весьма мною высокоочтимых. Пусть моим оппонентом будет некое собирательное лицо — "доктор N". Необходимые ссылки (к сожалению, без соответствующей критики) читатель при желании может найти в известном обзоре [3], а также в более поздней книге [4].

Чтобы не пытаться "объять необъятное", ограничимся рассмотрением коллинеарных и слабонеколлинеарных (за счет магнитно-анизотропных, релятивистских взаимодействий) магнитных структур. Пусть, далее, магнитная и химическая элементарные ячейки совпадают, что, как правило, является необходимым для существования указанных выше эффектов. Условимся также под *обменной* магнитной структурой понимать взаимные направления магнитных моментов (обусловленные обменным взаимодействием), а их направления (обычно для антиферромагнетиков это направление вектора антиферромагнетизма $\mathbf{L}$) относительно кристаллографических осей будем называть магнитным состоянием. Понимаю, что такое разделение этих двух понятий годится не всегда, но для рассматриваемой ниже ситуации, когда магнитно-анизотропные взаимодействия малы по сравнению с обменными, оно оправдывает себя.

2. Магнитная и кристаллохимическая симметрия

Вспомним некоторые симметричные аспекты кристаллофизики магнитоупорядоченных и, в частности, АФМ веществ. Для определенности будем демонстрировать сказанное на конкретных примерах АФМ структур для тетрагональных кристаллов с симметрией $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}). В частности, к ним относятся трирутилы — группа соединений типа Fe_2TeO_6 , Cr_2WO_6 , V_2WO_6 и др. [5]. На рисунке изображена элементарная ячейка трирутилов, где представлена только четырехкратная позиция магнитных ионов (Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.) с координатами

$$(4e): 1(0, 0, z), 2(0, 0, 1 - z), 3\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z\right), 4\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z\right).$$

На рисунке указано также пространственное положение некоторых элементов симметрии этой группы: центр симметрии ($\bar{1}$), винтовая ось четвертого порядка (4_2) и диагональная поворотная ось второго порядка (2_d).

Рассмотрение этого примера удобно тем, что в трирутилах реализуются различные АФМ структуры и состояния. Кроме того, если положить $z = 0$, то получается двукратная позиция $2a$ ($1 \equiv 2, 3 \equiv 4$), характерная для другой большой группы кристаллов той же симметрии $P4_2/mnm$, в которых существует АФМ упорядочение. Это фториды переходных металлов: MnF_2 , CoF_2 , FeF_2 др., имеющие структуру рутила.

В таблице (первая колонка) схематически представлены три различные коллинеарные обменные магнитные структуры, возможные для трирутилов. Символы $\oplus$ и $\ominus$ изображают антипараллельные друг другу магнитные моменты безотносительно к их направлению по отношению к кристаллографическим осям. Дополнительно определив эти последние направления, мы тем самым фиксируем магнитные состояния для этих структур. Наиболее часто встречающиеся магнитные состояния в одноосных (тригональных, тетрагональных и гексагональных) кристаллах — это состояния типа "легкая ось" (ЛО), когда магнитные моменты направлены вдоль или против главной оси симметрии, т.е. оси 4_2 на рисунке, или типа "легкая плоскость" (ЛП), когда магнитные моменты лежат в плоскости, перпендикулярной этой оси.

Истинная симметрия, учитывающая наряду с пространственным упорядочением атомов или ионов, состава

Обменная магнитная структура	Шифр	Векторный параметр порядка
	$\bar{1}(+) 4_2(-) 2_d(+)$	$L_1 = M_1 + M_2 - M_3 - M_4$
	$\bar{1}(-) 4_2(+) 2_d(-)$	$L_2 = M_1 - M_2 + M_3 - M_4$
	$\bar{1}(-) 4_2(-) 2_d(-)$	$L_3 = M_1 - M_2 - M_3 + M_4$
	$\bar{1}(+) 4_2(+) 2_d(+)$	$M = M_1 + M_2 + M_3 + M_4$

вляющих кристалл, также периодическое упорядочение их магнитных моментов, описывается магнитными пространственными (шубниковскими) группами. Другими словами, магнитная симметрия — это то, что охватывает вместе и обменную магнитную структуру и магнитное состояние (очень часто именно эту совокупность называют просто магнитной структурой).

Однако исходная симметрия кристаллохимического упорядочения микрочастиц (т.е. симметрия без учета их магнитных моментов), описываемая федоровскими пространственными группами G_F , пожалуй, имеет даже более важное значение для симметричного рассмотрения свойств магнитоупорядоченных кристаллов (магнетиков). И дело здесь не только в том, что магнитное состояние часто бывает подвижным, легко изменяемым. Ведь при наличии в магнетике легких плоскостей анизотропии иногда бывает достаточно магнитного поля в доли эрстеда, чтобы изменить направление магнитных моментов, т.е. магнитное состояние и вместе с ним магнитную симметрию, при сохранении кристаллохимической симметрии.

Фактически, если мы хотим описать поведение магнетика во внешних магнитных полях, различного типа ориентационные и, вообще говоря, структурные магнитные фазовые переходы, а также его динамику, то приходится исходить именно из кристаллохимической симметрии, на фоне которой обычно разыгрываются все указанные явления. Следует уточнить, что под кристаллохимической симметрией здесь подразумевается федоровская пространственная группа, дополненная инверсией времени, $R \equiv \mathbf{1}'(t \rightarrow -t)$. При этом в случае совпадений магнитной и химической ячеек можно обходиться укороченной группой G'_F , в которой, по сравнению с G_F , все трансляции (на целый период) считаются тождественным элементом.

3. Энергетические инварианты с позиций магнитной и кристаллохимической симметрии

Обычно используются два варианта симметричного рассмотрения свойств магнетика. Первый состоит в инвариантной записи материальных уравнений (уравнений связи) между наблюдаемыми макроскопическими величинами, или материальных тензоров, описывающих эту связь. В результате непосредственно определяется возможность и симметричные условия существования интересующего нас эффекта. Второй вариант, более подходящий для целей данной статьи, основывается на симметричной записи соответствующего вклада в энергию (термодинамический потенциал), ответственного за эффект. Но здесь снова возможны два подхода — с позиций магнитной или кристаллохимической симметрии.

Продemonстрируем это на примере линейного (по полю $\mathbf{E}$) магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Если мы имеем дело с конкретной обменной АФМ структурой и конкретным магнитным состоянием, которым соответствует вполне определенная, вообще говоря, пространственная группа магнитной симметрии, то существование МЭ эффекта связано с наличием в термодинамическом потенциале слагаемого вида [6]

$$F_{ME} = -\hat{\alpha} \mathbf{HE} \equiv -\alpha_{ij} H_i E_j, \quad (1)$$

где $\hat{\alpha}$ — тензор МЭ восприимчивости. Вид $\hat{\alpha}$ определяется из требования инвариантности (1) относительно преобразований магнитной (т.е. истинной) симметрии. При этом в соответствии с основным правилом кристаллофизики (см., например, [7, § 25]) достаточно рассмотреть лишь элементы магнитной *точечной* группы. Например, для Fe_2TeO_6 это будет $4/m'm'm'$ [5], а указанное требование инвариантности дает лишь следующие отличные от нуля компоненты тензора $\hat{\alpha}$

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} \equiv \alpha_{\perp}, \quad \alpha_{33}. \quad (2)$$

Вспомним, что штрихованный элемент симметрии $\mathbf{g}' = \mathbf{gR}$. При этом, поскольку $\mathbf{4}^2 = \mathbf{2}$, то $\mathbf{2}/m' = \mathbf{1R} \equiv \mathbf{1}'$, т.е. имеется центр антисимметрии (ЦАС). Именно это является необходимым (но, вообще говоря, еще не достаточным!) условием существования линейного МЭ эффекта для centrosymmetric (ЦС) в кристаллохимическом отношении антиферромагнетиков, о которых только и будет идти речь ниже.

Таким образом, информация, даваемая магнитной симметрией, фактически сводится к выяснению вопроса о наличии отличных от нуля компонент тензора $\hat{\alpha}$ и о том, какие это компоненты, т.е. о геометрических условиях наблюдения эффекта для известных конкретных обменной магнитной структуры и магнитного состояния. Для рассматриваемого случая в соответствии с (1) и (2) и с учетом

$$M_i = -\frac{\partial F_{ME}}{\partial H_i}, \quad P_i = -\frac{\partial F_{ME}}{\partial E_i}$$

имеем

$$\begin{aligned} M_x &= \alpha_{\perp} E_x, & M_y &= \alpha_{\perp} E_y, & M_z &= \alpha_{33} E_z, \\ P_x &= \alpha_{\perp} H_x, & P_y &= \alpha_{\perp} H_y, & P_z &= \alpha_{33} H_z. \end{aligned} \quad (3)$$

(Эти уравнения связи можно было получить и по упомянутому выше первому варианту симметричного рассмотрения.)

Если же нас интересует более широкий круг явлений, связанных с МЭ взаимодействием в антиферромагнетике с данной обменной АФМ структурой, начиная от термодинамики и магнитных переходов и кончая динамикой (спектр, распространение волн и т.д.), то, как уже отмечалось, необходимо исходить из кристаллохимической симметрии. При этом МЭ взаимодействие следует представлять в виде разложения по всем динамическим переменным, нарушающим указанную симметрию. В данном случае, кроме локальной намагниченности $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ и поляризованности $\mathbf{P}$, это будет также векторный параметр АФМ порядка $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$, а при учете упругой подсистемы также тензор деформаций $e_{ij} = (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) / 2$, где $\mathbf{u}$ — вектор смещения. Здесь векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{L}$ представлены в модели двух магнитных подрешеток. Но сказанное ниже будет пригодно и для большего числа подрешеток с коллинеарными или слабо неколлинеарными намагниченностями.

Для плотности энергии, ответственной за линейный МЭ эффект, вместо (1) следует написать выражение вида

$$F_{ME} = \gamma_{ijk} L_i M_j P_k. \quad (4)$$

Еще раз подчеркнем, что поскольку все "нарушители" кристаллохимической симметрии ($\mathbf{L}$, $\mathbf{M}$ и $\mathbf{P}$) в (4)

выведены явно, вид тензора $\hat{\gamma}$ должен определяться из требования инвариантности (4) относительно преобразований именно кристаллохимической симметрии.

Но здесь имеется весьма важное отличие от предыдущего случая: если с позиций магнитной симметрии достаточно было для определения инвариантов (1) использовать элементы точечной группы, то с позиций кристаллохимической симметрии для нахождения инвариантов (4) необходимо учитывать пространственный характер этой симметрии. Практически (если не вникать в детали теории симметрии) это связано с тем, что трансформационные свойства вектора $\mathbf{L}$, отражающего подрешеточную структуру антиферромагнетика, существенно зависят от пространственного расположения элементов симметрии относительно магнитных атомов (ионов), составляющих магнитные подрешетки². Для коллинеарных АФМ структур, с которыми мы имеем дело, для случая, когда все магнитные узлы принадлежат к одной кристаллографической позиции (как для триутилов — позиция 4e), имеются две возможности: или элемент симметрии $\mathbf{g}_s \equiv \mathbf{g}(+)$ пространственной группы G'_F преобразует друг в друга магнитные узлы в пределах одной и той же магнитной подрешетки (или разных, но с одинаково направленными намагниченностями), или же $\mathbf{g}_s \equiv \mathbf{g}(-)$ связывает магнитные моменты, относящиеся к подрешеткам с противоположно направленными намагниченностями. В первом случае элемент $\mathbf{g}_s$ по своему действию на $\mathbf{L}$ ничем не отличается от соответствующего элемента точечной группы $\mathbf{g}$ (даже если $\mathbf{g}_s$ винтовая ось или плоскость скольжения), а во втором случае $\mathbf{L}$ дополнительно изменяет знак, так что

$$\mathbf{g}(\pm)\mathbf{L} = \pm \mathbf{g}\mathbf{L}. \quad (5)$$

Для остальных векторов ($\mathbf{M}$ и $\mathbf{P}$) действие $\mathbf{g}(+)$ и $\mathbf{g}(-)$ не отличается от такового для элемента точечной группы:

$$\mathbf{g}(\pm)\mathbf{M} = \mathbf{g}\mathbf{M} \quad \text{и} \quad \mathbf{g}(\pm)\mathbf{P} = \mathbf{g}\mathbf{P}. \quad (6)$$

В книге [9], где эти понятия были впервые введены, а также в более поздних изданиях [2, 8, 10] вместо $\mathbf{g}(\pm)$ использовались обозначения $\mathbf{g}^\pm$, а сами эти элементы были названы соответственно четными (+) и нечетными (−). Я не уверен, что это удачные термины, но бесспорным является лишь тот факт, что все элементы кристаллохимической симметрии по их пространственному расположению относительно магнитных подрешеток следует подразделить на два типа в указанном выше смысле.

4. Шифр обменной магнитной структуры

Поскольку рассматривается антиферромагнетизм в системе магнитных узлов, принадлежащих к одной и той же кристаллографической позиции, то среди элементов группы G'_F найдется, по крайней мере, один, который связывает любые два произвольно взятых узла этой позиции в элементарной ячейке. (Напомним, что узлы, отстоящие друг от друга на целые трансляционные периоды, суть один и тот же узел.) Например, узлы 1 и 2

(или 3 и 4) на рисунке связаны центром симметрии $\bar{1}$, а также осью 2_d , тогда как узел 4 получается из 1 с помощью последовательного действия 4_2 и $\bar{1}$, т.е. преобразования, являющегося произведением этих элементов. Сказанное означает, что в таком антиферромагнетике среди любых независимых элементов группы G'_F (генераторов группы) должен найтись, по крайней мере, один нечетный элемент $\mathbf{g}(-)$.

Для того чтобы подчеркнуть, что $\mathbf{g}(+)$ и $\mathbf{g}(-)$ — это один и тот же элемент кристаллохимической симметрии в зависимости от его пространственного местоположения, будем в дальнейшем саму магнитную структуру называть четной или нечетной относительно $\mathbf{g}$.

Если среди элементов G'_F имеется пространственная инверсия $\bar{1}$, а именно с такими ЦС кристаллами мы условились иметь дело, то очень важно, какой, четной или нечетной, окажется магнитная структура после упорядочения. Так, в таблице структуре (a) соответствует $\bar{1}(+)$, а структурам (b) и (c) — $\bar{1}(-)$. С точки зрения магнитной симметрии в магнитной группе в первом случае имеется, как и в кристаллохимической, центр симметрии $\bar{1}$, а во втором случае — центр антисимметрии $\bar{1}'$ (ЦС и ЦАС антиферромагнетика).

Хотелось бы предостеречь, что $\bar{1}(-)$ отнюдь не совпадает с $\bar{1}'$, поскольку $\bar{1}(-)$ есть элемент кристаллохимической симметрии (индекс "−" несет лишь необходимую информацию о его пространственном расположении), а $\bar{1}'$ — элемент магнитной симметрии. Даже по своему действию на векторы $\mathbf{L}$ и $\mathbf{M}$ они совершенно различны:

$$\begin{aligned} \bar{1}(-)\mathbf{M} &= \mathbf{M}, \quad \bar{1}(-)\mathbf{L} = -\mathbf{L}, \\ \bar{1}'\mathbf{M} &= -\mathbf{M}, \quad \bar{1}'\mathbf{L} = \mathbf{L}. \end{aligned} \quad (7)$$

Далее, чтобы полностью характеризовать обменную магнитную структуру, достаточно указать ее четность относительно других элементов, принятых в качестве генераторов группы. Это сделано во второй колонке таблицы. Если потребуется, то четность структуры относительно всех других элементов группы можно получить, используя правила

$$\mathbf{g}_1(\pm)\mathbf{g}_2(\pm) = \mathbf{g}_3(+), \quad \mathbf{g}_1(\pm)\mathbf{g}_2(\mp) = \mathbf{g}_3(-).$$

В результате, записав генераторы группы G'_F с указанием их четности, мы получаем то, что можно назвать *шифром* обменной магнитной структуры³. В таблице представлены шифры всех четырех (трех — АФМ и одной — ферромагнитной) возможных коллинеарных структур в рассматриваемом кристалле.

Вообще говоря, порядок рассмотрения обычно другой, чем описано выше. Сначала, глядя на рисунок, перебирают все возможные комбинации четностей для элементов $\bar{1}$, 4_2 и 2_d . При этом необходимо учитывать, что четности элементов $\bar{1}$ и 2_d могут быть только одинаковыми, поскольку в данном случае они производят одинаковую перестановку узлов рассматриваемой позиции 4e. Тогда и получаются только те четыре

² Об определении понятия магнитной подрешетки см. более подробно в книге [8], § 2.2.

³ Обычно число генераторов не более трех, но для центрированных решеток могут появиться еще центрирующие трансляции (не меняющие номинальные размеры элементарной ячейки), которые при АФМ упорядочении могут превратиться в антитрансляции, как это имеет место, например, в La_2CuO_4 ; см. [2], приложение 2.

комбинации четностей, которые фигурируют в шифрах второй колонки таблицы.

Заметим еще раз, что пространственный характер элементов симметрии, входящих в шифр, учитывается указанием их четности и после этого уже нет необходимости отмечать, какие это оси (простые или винтовые) или какие плоскости (зеркальные или скользящие). Они действуют как точечные элементы симметрии с дополнительным учетом (5). Индекс внизу указывает направление оси симметрии (или нормали к плоскости симметрии).

5. Шифр и свойства

Информация, содержащаяся в шифре, вполне достаточна для симметричного рассмотрения самых различных свойств (в термодинамике, кинетике, оптике, акустооптике и т.д.), характерных для антиферромагнетика [2]. Если указан шифр, то из него, во-первых, сразу же можно получить вид обменной магнитной структуры: для этого необходимо сделать параллельными магнитные моменты, связанные четными элементами симметрии и антипараллельно — нечетными элементами. Так, структуры, представленные в таблице (первая колонка), могут быть получены непосредственно по их шифру (вторая колонка). Во-вторых, эта информация необходима и достаточна для записи соответствующих инвариантов в термодинамике (слагаемые в термодинамическом потенциале), антиферромагнитных (т.е. зависящих от вектора $\mathbf{L}$) слагаемых в тензорах электросопротивления, диэлектрической проницаемости или упругих модулей, соответственно, в кинетике, оптике или акустике [2]. Если бы доктор N, выписывая необходимый ему термодинамический потенциал, указывал каждый раз шифр рассматриваемой им АФМ (обменной) структуры, то любой читатель мог бы элементарно проверить инвариантность этого потенциала. Так, если речь идет о МЭ эффекте, за который ответственны инварианты вида (4), то ясно, что такие инварианты возможны только в ЦАС антиферромагнетиках, например для структур (b) и (c) в таблице. Для них, в соответствии с (7), под действием $\bar{\mathbf{I}}(-)$ изменяет знак вектор $\mathbf{L} (\equiv \mathbf{L}_b \text{ или } \mathbf{L}_c)$, но одновременно изменяет знак и $\mathbf{P}$ как полярный вектор⁴. (Здесь и далее $\mathbf{L}_{a,b,c} \equiv \mathbf{L}_{1,2,3}$.)

В то же время МЭ взаимодействие вида (4) отсутствует в ЦС антиферромагнетиках ($\bar{\mathbf{I}} \equiv \bar{\mathbf{I}}(+)$), например, для структуры (a) в таблице. Векторы $\mathbf{L} \equiv \mathbf{L}_a$ и $\mathbf{M}$ не изменяются, а вектор $\mathbf{P}$ меняет знак под действием $\bar{\mathbf{I}}(+)$. Зато в таких антиферромагнетиках (сюда входят и указанные выше фториды) существует слабый ферромагнетизм (СФ) и пьезомагнетизм (ПМ), описываемые соответственно инвариантами

$$F_{\text{UF}} = D_{ij} L_i M_j \quad (8)$$

и

$$F_{\text{PM}} = P_{ijkn} L_i M_j e_{kn}. \quad (9)$$

(Здесь оба вектора, как и тензор e_{kn} , инвариантны по отношению $\bar{\mathbf{I}}(+)$.)

⁴ Явный вид инвариантов (4) для ромбоэдрических и тетрагональных кристаллов с учетом других элементов симметрии в шифре приведен в статьях [11—14].

Таким образом, мы, кажется, ответили на вопрос, поставленный в заголовке статьи: МЭ эффект существует в ЦАС, а СФ и ПМ — в ЦС антиферромагнетиках, а следовательно, первый и вторые исключают друг друга.

Но здесь надо сделать важные оговорки. Во-первых, сказанное относится к тому случаю, когда в кристаллохимической группе имеется центр симметрии. В противоположном случае и после магнитного упорядочения не появляются ни $\bar{\mathbf{I}}(+)$, ни $\bar{\mathbf{I}}(-)$.

Во-вторых, речь шла об антиферромагнетизме в системе магнитных узлов, принадлежащих к одной кристаллографической позиции, как это имеет место в приведенном выше примере с трирутилами (см. рис.).

Ситуация изменится, если магнитные ионы расположены в двух (или более) различных кристаллографических позициях (важно, что отсутствуют преобразования симметрии, переводящие одни из них в другие). При этом в одной позиции магнитные моменты могут упорядочиться так, что $\bar{\mathbf{I}} \equiv \bar{\mathbf{I}}(+)$, а в другой так, что $\bar{\mathbf{I}} \equiv \bar{\mathbf{I}}(-)$. В этом случае антиферромагнетизм в первой подсистеме допускает СФ и ПМ, а во второй — МЭ эффект. Они, таким образом, могут сосуществовать. Реальным конкретным примером являются редкоземельные ортоферриты и ортохромиты, в которых ионы железа (хрома) упорядочиваются centrosymmetricно, а магнитные моменты редкой земли могут упорядочиваться centroantisymmetricно [2]. Но это ситуация тривиальная, а более интересным в теоретическом плане является другой случай "сосуществования", когда возникает суперпозиция двух (и более) структур в системе магнитных узлов одной позиции.

6. Суперпозиция структур, вызванная электрическим полем (поляризованностью)

Обратимся к третьей колонке таблицы. В ней приведены соответствующие векторы антиферромагнетизма (или ферромагнетизма — для структуры f). До сих пор мы фактически считали, что реализуется какая-либо одна из трех (a, b, c) АФМ структур, а именно та, для которой в обменной энергии

$$F_{\text{ex}} = \frac{1}{2} J_1 \mathbf{L}_a^2 + \frac{1}{2} J_2 \mathbf{L}_b^2 + \frac{1}{2} J_3 \mathbf{L}_c^2 + \frac{1}{2} J_4 \mathbf{M}^2 \quad (10)$$

параметр (J_1 , J_2 или J_3) с понижением температуры первым становится отрицательным (в парамагнитной области все $J_n > 0$). При этом фактически полагалось, что другие два вектора $\mathbf{L}_i$ обращаются в нуль, и задача сводилась к двухподрешеточной. Например, при $\mathbf{L}_a \neq 0$, $\mathbf{L}_b = \mathbf{L}_c = 0$ получаем, что

$$\mathbf{M}_I = \mathbf{M}_2 \equiv \frac{1}{2} \mathbf{M}_I, \quad \mathbf{M}_3 = \mathbf{M}_4 \equiv \frac{1}{2} \mathbf{M}_{II}, \\ \mathbf{L}_a \equiv \mathbf{L} = \mathbf{M}_I - \mathbf{M}_{II} \text{ и } \mathbf{M} = \mathbf{M}_I + \mathbf{M}_{II}.$$

Однако, если учесть релятивистское (магнитно-анізотропное) взаимодействие, то оказывается, что векторы $\mathbf{L}_n$ ($n = 1, 2, 3$) и $\mathbf{M}$ перестают быть независимыми, и возникновение при фазовом переходе одного из них (за счет обменного взаимодействия) может автоматически в силу требований симметрии вызвать слабую примесь другого. Собственно говоря, СФ, обусловленный взаимодействием (8), как раз и есть проявление такой

примеси одной структуры ($\mathbf{M}$) к другой ($\mathbf{L} \equiv \mathbf{L}_a$). Для АФМ структуры (a) $\bar{1}(+)4_z(-)2_d(+)$ выражение (8) принимает следующий конкретный вид

$$D_{12}(L_{ax}M_y + L_{ay}M_x), \quad (11)$$

что и обеспечивает появление СФ для этой структуры.

Для существования инвариантов вида (8) (или (11)), приводящих к суперпозиции структур (a) ($\mathbf{L}_a$) и (f) ($\mathbf{M}$), немаловажное значение имеет тот факт, что обе они четны относительно $\bar{1}$. Аналогично может иметь место суперпозиция структур $b(\mathbf{L}_b)$ и (c) ($\mathbf{L}_c$), нечетных относительно $\bar{1}$. Используя их шифры из таблицы, читатель сам может проверить, что существует смешанный инвариант вида

$$L_{bx}L_{cy} + L_{by}L_{cx}. \quad (12)$$

При этом следует учитывать, что векторы $\mathbf{L}_b$ и $\mathbf{L}_c$ преобразуются каждый в соответствии с шифром своей структуры.

Инварианты вида (12), благодаря которым к одной структуре примешивается (в данном случае с релятивистской малостью) другая АФМ структура, дают результирующую структуру типа "крест" (см. подробнее о таких структурах и об их исследовании с помощью ЯМР в книге [8], § 3.8).

Заметим также, что смешивание структур может возникнуть за счет антиферромагнитно упругих инвариантов вида

$$L_{bi}L_{cj}e_{kn},$$

роль которых, насколько мне известно, не исследовалась. Это некоторый аналог пьезомагнитного взаимодействия (9) с той лишь разницей, что здесь вместо $\mathbf{L}$ и $\mathbf{M}$ смешиваются две АФМ структуры одинаковой четности по $\bar{1}$.

Нас, однако, сейчас интересует смешивание ЦС структур ($\bar{1} \equiv \bar{1}(+)$) с ЦАС ($\bar{1} \equiv \bar{1}(-)$). Непосредственную связь между ними могли бы давать инварианты вида $c_{ij}L_{ai}L_{bj}$, но таковые по понятным причинам отсутствуют (в силу соотношения (5), примененного к $\bar{1}$). Зато при наложении электрического поля $\mathbf{E}$ и/или при наличии спонтанной поляризованности $\mathbf{P}$ для векторов $\mathbf{L}_a$ и $\mathbf{L}_b$ существуют инварианты

$$f_1(L_{ax}L_{by} + L_{ay}L_{bx})P_z + f_2(L_{ax}P_y + L_{ay}P_x)L_{bz} + f_3(L_{bx}P_y + L_{by}P_x)L_{az}. \quad (13)$$

Таким образом, если, например, имеется АФМ структура с $\mathbf{L}_a \neq 0$ (при $J_1 < 0$ в (10)), допускающая СФ, то благодаря взаимодействию вида (13) индуцируется вектор $\mathbf{L}_b \neq 0$, т.е. появляется примесь структуры, обладающей МЭ эффектом.

С целью уточнения заметим, однако, что поскольку индуцируемый вектор $\mathbf{L}_b \sim P\mathbf{L}_a$, то после подстановки $\mathbf{L}_b$ вместо $\mathbf{L}$ в (4) получается выражение, пропорциональное P^2 , т.е. это будет уже не линейный, а квадратичный по P МЭ эффект. Мы фактически обнаружили один из возможных механизмов этого последнего эффекта.

Аналогичным образом можно получить связанные с $\mathbf{P}$ инварианты из $\mathbf{L}_a$ и $\mathbf{L}_c$. И хотя структура, соответствующая $\mathbf{L}_c$, отличается от структуры, соответствующей

$\mathbf{L}_b$, лишь четностью оси 4_z (см. таблицу), эти инварианты весьма существенно отличаются от (13). Не выписывая их все, приведем лишь один — тот, который и дает это принципиальное отличие:

$$fP_z(\mathbf{L}_a\mathbf{L}_c). \quad (14)$$

Это нерелятивистский инвариант, который представляет собой обменное взаимодействие, индуцированное поляризованностью $\mathbf{P}$ (электрическим полем $\mathbf{E}$). Его необходимо добавить к квадратичной по $\mathbf{L}_n$ обменной энергии (10). Если это взаимодействие достаточно велико (что можно выяснить из эксперимента или микротeorии), то оно должно сказываться не только на собственно магнитноэлектрических свойствах, но и на всех других физических свойствах антиферромагнетика — в кинетике, оптике, акустике и т.д.

Автору неизвестны какие-либо работы, в которых бы учитывались такие взаимодействия однопозиционных АФМ структур, индуцированные электрическим полем $\mathbf{E}$ (или поляризованностью $\mathbf{P}$) — ни магнитно-анизотропного типа (13), ни обменного типа (14)⁵. Оправдывая рубрику статьи "Методические заметки", я не буду обсуждать, к каким физическим последствиям приведет их наличие. Это дело специального исследования. Материал этого раздела появился в процессе написания статьи при стремлении автора еще раз показать полезность настоящего подхода с использованием четностей АФМ структуры (или элементов симметрии), указанных в ее шифре.

7. О неинвариантных "инвариантах"

А теперь в данном разделе я хочу продемонстрировать, к каким последствиям привело доктора N забвение им тех общих кристаллофизических положений, о которых шла речь выше. Имеется в виду даже не тот конкретный подход (с четностями структур и т.д.), использованный выше, а именно сами эти положения, которые (теперь уже пора об этом сказать) были сформулированы около 35 лет тому назад еще в первых работах И.Е. Дзялошинского [16—18]. Доктор N или забыл их за давностью лет, или не читал их по молодости лет. Еще раз сжато повторю эти положения.

1) Инвариантные выражения для энергии, материальных уравнений (уравнений связи) и др., представляемые в виде разложения по тем динамическим переменным, которые нарушают кристаллохимическую симметрию ($\mathbf{L}$, $\mathbf{M}$, $\mathbf{P}$, $\mathbf{e}_{ij}$ и др.), находятся из требования инвариантности по отношению к преобразованиям именно этой кристаллохимической (пространственной!) симметрии.

2) Суть дела заключается в том, что те же самые элементы симметрии, занимая различные пространственные положения относительно магнитных узлов (магнитных подрешеток), могут приводить к совершенно различным (иногда взаимоисключающим) свойствам.

В особенности это касается центра симметрии, если таковой имеется в кристаллохимической группе, кото-

⁵ Для случая, когда взаимодействующие векторы $\mathbf{L}_n$ относятся к различным кристаллографическим позициям, аналогично тому, как это имеет место в ортоферритах (о чем говорилось в конце раздела 5), инварианты типа (13) и (14) рассматривались в работе [15].

рый после магнитного упорядочения делит все однопозиционные антиферромагнетики на две принципиально различные группы — centrosymmetric ($\bar{\mathbf{I}} \equiv \bar{\mathbf{I}}(+)$) и centroantisymmetric ($\bar{\mathbf{I}} \equiv \bar{\mathbf{I}}(-)$). Как уже отмечалось в разделе 5, для первых возможны СФ и ПМ и невозможен линейный МЭ эффект; для вторых, наоборот, существует линейный МЭ эффект и исключаются СФ и ПМ.

Изложенное описание обменной АФМ структуры с помощью шифра, содержащего всю информацию, необходимую для симметричного рассмотрения свойств антиферромагнетика, представляет собой лишь весьма удобную формализацию указанных выше положений. Если известны позиции магнитных узлов, то по шифру можно восстановить вид обменной магнитной структуры и написать все необходимые инварианты, описывающие свойства рассматриваемого антиферромагнетика.

Все эти пространственные соображения настолько элементарны, что мне даже самому неловко за них, и я долго не мог решиться написать эту статью. Но что же делать? Ведь статьи доктора Н существуют, они вносят путаницу, вводят в заблуждение не только экспериментаторов, но и некоторых теоретиков; их результаты и утверждения переписываются даже в самых новых публикациях. Кто-то должен взять на себя неблагодарную задачу дать им соответствующую оценку.

Прежде всего об инвариантах, которые на самом деле не являются таковыми.

1) В ряде работ в термодинамическом потенциале для антиферромагнетика с ЦС кристаллохимической структурой, описываемого одним вектором $\mathbf{L}$, записываются одновременно инварианты вида (4), ответственные за МЭ эффект, и инварианты вида (8) или (9), ответственные соответственно за СФ и ПМ. (Такие попытки были даже на недавней конференции MEIPIC-2, упомянутой выше.) Между тем, как уже отмечалось, первые и вторые исключают друг друга.

2) Наверное излишне говорить, что в ЦС кристаллах в обоих случаях $\bar{\mathbf{I}}(+)$ и $\bar{\mathbf{I}}(-)$ не могут существовать инварианты вида

$$P_i L_j L_k, \quad (15)$$

хотя в работах доктора Н встречаются и такие.

3) При рассмотрении свойств МЭ антиферромагнетиков, когда $\bar{\mathbf{I}} \equiv \bar{\mathbf{I}}(-)$, записываются "упрощенные", "главные" инварианты типа (4), а именно

$$\mathbf{P}(\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2) \equiv \frac{1}{2} \mathbf{P}(\mathbf{L} \times \mathbf{M}), \quad (16)$$

или

$$P_z(\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2)_z \equiv \frac{1}{2} P_z(\mathbf{L} \times \mathbf{M})_z, \quad (17)$$

пригодные будто бы для любой симметрии в случае (16) и для всех одноосных кристаллов в случае (17).

И, действительно, по отношению к $\bar{\mathbf{I}}(-)$ — это инварианты, так что для триклинной группы $\bar{\mathbf{I}}$ здесь все в порядке. Инвариантность сохраняется и для моноклинной группы $2/\mathbf{m}$, если $2 \equiv 2_z \equiv 2(+)$, а $\mathbf{m} \equiv \mathbf{m}_z \equiv \mathbf{m}(-)$. Но при обратных четностях $2_z \equiv 2(-)$ и $\mathbf{m}_z \equiv \mathbf{m}(+)$ инвариантности (16) и (17) нарушаются по отношению к обоим этим элементам. В то же время иметь одинаково-

вую четность эти элементы не могут, поскольку их произведение $2_z \mathbf{m}_z = \bar{\mathbf{I}}(-)$.

И, вообще, если имеется какая-либо плоскость симметрии $\mathbf{m}(+)$, или любая ось симметрии $\mathbf{N}(-)$, то инварианты вида (16) и (17) не существуют. Такие инварианты могут появиться лишь тогда, когда все остальные, дополнительные к $\bar{\mathbf{I}}(-)$, элементы в шифре являются или четными осями, или нечетными плоскостями симметрии. Во всяком случае, выражения (16) и (17) отнюдь не являются общими инвариантами. Нет таких инвариантов и для наиболее известного МЭ антиферромагнетика, который имеет структуру $\bar{\mathbf{I}}(-) 3_z(+) 2_x(-)$. И, вообще, по литературным данным автор не смог найти какого-либо антиферромагнетика, который бы удовлетворял указанным выше условиям существования инвариантов (16) и (17).

8. Существует ли обменно-усиленная щель в спектре спиновых волн, обусловленная МЭ взаимодействием?

Утверждение доктора Н о том, что в МЭ антиферромагнетиках существует МЭ щель для магнонов, усиленная обменом и совершенно аналогичная магнитоупругой щели (МУ), весьма популярно и широко цитируется в публикациях (см. снова [3, 4]).

Начнем с вопроса об аналогии. Магнитоупругая (МУ) щель существует благодаря тому, что упругая (ионная) подсистема является более медленной, чем спиновая. Так что для колебаний спинов (векторов $\mathbf{L}$ и $\mathbf{M}$) работает так называемая модель "замороженной решетки" [19], согласно которой "замороженные" деформации e_{kn}^0 через МУ энергию типа

$$B_{ijkn} L_i L_j e_{kn}^0$$

создают некоторое эффективное поле анизотропии $H_{\text{МУ}}$ для вектора $\mathbf{L}$ (важно, что именно для $\mathbf{L}$!). Последнее и обуславливает МУ щель, усиленную обменом, поскольку вклад в частоту однородных (с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$) магнонов входит в виде $\omega_0 \propto (2H_E H_{\text{МУ}})^{1/2}$ (H_E — обменное поле). Существенно, что МУ щель появляется даже в полностью изотропном антиферромагнетике.

Для МЭ взаимодействия ситуация как раз противоположна: поляризованность $\mathbf{P}$ представляет собой более быструю подсистему (оптическая область частот), чем спиновая, так что при частотах антиферромагнитного резонанса, соответствующих магнонной щели, $\mathbf{P}$ просто квазиравновесным образом следует за колебаниями спинов. И если бы $\mathbf{P}$ не удерживался анизотропией (для сегнетоэлектриков) или электрическим полем, то и вообще не существовало бы никакой МЭ щели для магнонов. Так что с точки зрения аналогии как раз все наоборот.

Рассмотрим теперь линейное МЭ взаимодействие вида (4). Если имеется постоянная поляризованность $\mathbf{P}$ (спонтанная, или индуцированная внешним полем $\mathbf{E}$), то, включив ее в константу $\hat{\gamma}$, мы фактически получаем выражение вида (8), характерное для СФ. И хотя такое взаимодействие дает вклад в магнонную щель [9], но как и в слабом ферромагнетике он отнюдь не усиливается обменом, поскольку входящая в (8) или (4) намагниченность $\mathbf{M}$, будь то статика или динамика, обратно пропорциональна обменному полю H_E .

Иначе обстоит дело для квадратичного (по **P** или **E**) МЭ взаимодействия вида

$$P_i P_j L_k L_n.$$

Для него постоянный вектор **P** (снова — спонтанный или индуцированный полем **E**) создает эффективную анизотропию для **L** и это может приводить к МЭ щели, действительно усиленной обменным взаимодействием [20].

Ну и, конечно, если кристалл, его кристаллохимическая группа, даже после выделения ее "нарушителей" **L**, **M** и **P** не содержит ЦС, то инварианты вида (15) могут давать обменно-усиленную магнитную щель, линейную по **P** (или **E**), МЭ происхождения.

9. Заключение

Настоящая статья, кроме критики и обсуждения некоторых расхожих утверждений и результатов, создающих в данной области физики (в особенности, в применении к МЭ кристаллам) несколько загрязненную атмосферу, содержит — не хочу этого скрывать — пропаганду изложенного выше методического подхода к рассмотрению АФМ явлений с использованием шифра обменной магнитной структуры. Этот шифр для обменной АФМ структуры при знании позиций магнитных ионов может играть при симметричном описании указанных явлений такую же роль, какую играет международный символ пространственной кристаллографической группы (также с указанием кристаллографических позиций) для описания свойств немагнитных кристаллов. И, кроме того, с ним связана определенная терминология, позволяющая находить общий язык даже исследователям, не владеющим в достаточной степени аппаратом абстрактной теории групп. По этой причине автор сознательно не использовал так называемый представленийский анализ, а исходил из элементарных понятий о преобразованиях симметрии, об инвариантности и т.п.

Следует заметить, что в статье речь шла в основном лишь об электромагнитной термодинамике антиферромагнетиков, а ведь в кинетике, оптике, акустике и т.д. [2] применение изложенного выше подхода с использованием шифра АФМ структуры приносит не меньшую пользу, позволяя элементарно до автоматизма формализовать симметричное рассмотрение соответствующих свойств. Это же относится и к симметричному рассмотрению спектра частот ЯМР в антиферромагнетиках [8].

Примечание. Для тех, кого заинтересовал эффект индуцирования электрическим полем обменного взаимодействия вида (14) между векторами антиферро-

магнетизма **L_a** и **L_c**, относящимися к обменным магнитным структурам, соответственно четным и нечетным относительно ЦС, отметим, что такой эффект существует также для ромбоэдрических кристаллов с симметрией **R3c**(*D*_{3d}¹⁶). Для них могут существовать магнитные структуры (*a*) **1**(+) **3_z**(+) **2_x**(-) (α -Fe₂O₃) и (*c*) **1**(-) **3_z**(+) **2_x**(-) (Cr₂O₃) [2, с. 13]. Между соответствующими им векторами **L_a** и **L_c** должно иметь место взаимодействие вида (14).

В заключении отметим, что коллинеарность обменных АФМ структур, предполагаемая в статье, обусловлена тем, что в нашем случае в обменной энергии (10) все константы *J_i* различны и только одна из них меняет знак при переходе через точку Нееля. Различие *J_i* связано с отсутствием в группе *G*'_F элементов, переводящих друг в друга различные **L_i**. Если бы такие элементы существовали (как это имеет место, например, в купрате неодима [21]), то соответствующие константы *J_i* оказались бы равными; это может привести к такой обменной суперпозиции различных **L_i**, которая, как в указанном примере [21], дает обменно-неколлинеарную АФМ структуру.

Список литературы

1. *Физическая энциклопедия*. Т. 1 (М.: Сов. энциклопедия, 1988).
2. Туров Е.А. *Кинетические, оптические и акустические свойства антиферромагнетиков* (Свердловск: РИСО УрО РАН, 1990).
3. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. *УФН* **137**, 415 (1982).
4. *Сегнетомагнитные вещества* (Под ред. Веничева Ю.Н., Любимова В.Н.) (М.: Наука, 1990).
5. Kunnmann W., La Placa S., Corliss L.M. et al. *J. Phys. and Chem. Sol.* **29**, 1359 (1968).
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982), § 91.
7. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. *Основы кристаллофизики* (М.: Наука, 1979).
8. Куркин М.И., Туров Е.А. *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения* (М.: Наука, 1990).
9. Туров Е.А. *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов* (М.: Изд-во АН СССР, 1963).
10. Гуревич А.Г. *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках* (М.: Наука, 1973).
11. Шавров В.Г. *ЖЭТФ* **48**, 1419 (1965).
12. Туров Е.А. *ЖЭТФ* **104** (3) (1993).
13. Туров Е.А., Меньшенин В.В., Николаев В.В. *ЖЭТФ* **104** (4) (1993).
14. Туров Е.А. *Ferroelectrics* (1994) (в печати).
15. Стефановский Е.П., Яблонский Д.А. В кн. [4], с. 32.
16. Дзялошинский И.Е. *ЖЭТФ* **32**, 1547 (1957).
17. Дзялошинский И.Е. *ЖЭТФ* **33**, 807, 1454 (1957).
18. Дзялошинский И.Е. *ЖЭТФ* **37**, 881 (1959).
19. Туров Е.А., Шавров В.Г. *УФН* **140**, 429 (1983).
20. Лутовинов В.С., Соболев В.П. В кн. [4], с. 22.
21. Vitebskii I.M. Lavrinenko N.M., Sobolev V.L. *JMMM* **97**, 263 (1991).

MAY MAGNETOELECTRIC EFFECT WITH WEAK FERROMAGNETISM AND PIEZOMAGNETISM EXIST IN ANTIFERROMAGNETS?

E.A. Turov

*Institute of Physics of Metals, Ural Branch of RAN
18, Ulitsa S. Kovalevskoi, 620219, Ekaterinsburg, Russian Federation*

Bibliography — 21 references

Received 22 December 1993