

Обобщение равномодульных обменных магнитных классов

Х. Ш. Борлаков

Карачаево-Черкесский технологический институт,
Россия, Карачаево-Черкесская республика, 357100, г. Черкесск, ул. Ставропольская, 36
E-mail: kchti@com2com.ru.
hborlakov@hotmail.com

Статья поступила в редакцию 23 марта 1998 г.

Показано, что кроме равномодульных обменных структур, удовлетворяющих критерию существования спинового скаляра Андреева–Марченко и Барыхтара–Яблонского, существуют и другие равномодульные обменные структуры. В отличие от структур, получаемых из условия существования спинового скаляра, эти последние получаются из термодинамических условий, и им соответствуют термодинамически устойчивые фазы. Кроме того, они не связаны обязательными ограничениями на размерность неприводимого представления, которые характерны для структур первого типа.

Показано, що крім рівномодульних обмінних структур, які задовільняють критерію існування спінового скаляра Андреєва–Марченко і Бар'яхтара–Яблонського, існують і інші рівномодульні обмінні структури. На відміну від структур, одержаних із умови існування спінового скаляра, ці останні одержуються із термодинамічних умов, і їм відповідають термодинамічно стійкі фази. Крім того, вони не зв'язані обов'язковими обмеженнями на вимірність незвідного зображення, які характерні для структур першого типу.

PACS: 75.10.–b

Введение

Магнитная симметрия магнитоупорядоченных кристаллов в обменном приближении является более высокой, чем при учете релятивистских взаимодействий. В работах [1,2], исходя из условия существования некой инвариантной функции, составленной из компонент спина (спинового скаляра), был предложен теоретико-групповой метод определения симметрии обменных структур. Найденные в этих работах обменные магнитные структуры равномодульны, т.е. во всех магнитных позициях кристалла величина спинового момента одинакова. В работе [3] на модельном примере было показано, что существуют и неравномодульные обменные структуры. Мы хотим предложить метод нахождения обменных магнитных структур более общий, чем магнитные классы, полученные из условия существования спинового скаляра.

Для этого нужен общий метод, который не использует никакой другой информации, кроме заданной магнитной группы симметрии

парамагнитной фазы и сведений о заселенности магнитными атомами позиций в пространственной группе кристалла. Если такого рода информация будет известна, то, опираясь на теоретико-групповой метод перечисления низкосимметричных фаз, предложенный в работах [4–6], можно определить все возможные в данном кристалле обменные структуры.

Общий метод перечисления обменных магнитных структур

Магнитная симметрия парамагнитной фазы кристалла характеризуется обменной парамагнитной группой M , которая сводится к прямому произведению пространственной группы G и трехмерной группы спиновых вращений $O(3)$, т.е. $M = G \times O(3)$ [7]. Каждая из пространственных групп характеризуется набором кристаллографических орбит или правильных систем точек (ПСТ) [8]. Любая точка, принадлежащая ПСТ, преобразуется в точку из той же ПСТ под действием элементов

симметрии пространственной группы G , т.е. ПСТ преобразуется в себя при действии элементов группы G . Соответственно любая система функций, определенных на ПСТ, преобразуется в себя под действием элементов симметрии из G , т.е. образует базис неприводимого представления (НП) этой группы. Конкретный кристалл кроме группы симметрии характеризуется схемой заселения атомами различных ПСТ. В магнитном кристалле некоторые кристаллографические орбиты заселены полностью или частично магнитными атомами. Каждая такая орбита может быть представлена функцией спиновой плотности $\mathbf{S}(\mathbf{r})$. Разложим ее по базисным функциям одного из НП группы M

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^3 \sum_{i=1}^n S_a^i \phi_i(\mathbf{r}) \mathbf{e}^a = \sum_i \mathbf{S}_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\phi_i(\mathbf{r})$ — базисные функции НП группы G ; \mathbf{e}^a — ортонормированный базис в спиновом пространстве (базис векторного НП группы $O(3)$); a — индекс, нумерующий орты спинового пространства; i — индекс, нумерующий базисные функции НП. Таким образом, тип магнитного упорядочения определяется набором коэффициентов смешивания S_a^i . Последние два сомножителя в правой части формулы (1) образуют НП $D = \Gamma \times V$ группы $G \times O(3)$, где Γ — НП группы G , базис которого и составляют функции, входящие в (1); V — векторное НП группы трехмерных спиновых вращений. Преобразованиям пространственной группы соответствуют перестановки атомов в пределах кристаллографической орбиты. Магнитные атомы характеризуются кроме координат узла еще и спином. Однако при перестановке атома направление и величина спина не изменяются, т.е. спиновые вращения и пространственные преобразования производятся независимо. Это является формально логической реализацией условия отсутствия связи между спиновой подсистемой и решеткой, которая осуществляется релятивистскими взаимодействиями. Таким образом, трансформационные свойства каждой из компонент функции спиновой плотности аналогичны трансформационным свойствам изменения плотности электрического заряда. Уточним сказанное. Изменение плотности электрического заряда $\delta\rho(\mathbf{r})$ состоит из двух частей [9]: вариации формы функции $\delta\rho(\mathbf{r})$ и изменения функции за счет изменения аргумента

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \delta\rho(\mathbf{r}) + \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{r}}\mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ — вектор-функция смещения атомов.

Вариация формы функции описывает чистые фазовые переходы, связанные с упорядочением атомов. Второе слагаемое справа в (2) характеризует чистые переходы типа смещения. Трансформационные свойства компонент функции спиновой плотности совпадают именно с трансформационными свойствами функции $\delta\rho$, описывающей атомные упорядочения. Представление (приводимое), по которому преобразуется функция $\delta\rho(\mathbf{r})$, называется перестановочным [8]. Таким образом, функция спиновой плотности может быть разложена по базисным функциям тех НП, которые входят в перестановочное представление [8].

Атомное упорядочение описывается набором скалярных базисных функций и набором коэффициентов смешивания $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n)$, которые образуют так называемый стационарный вектор (стацвектор) [3,6]. Для описания обменного магнитного упорядочения требуется один набор скалярных базисных функций и три стацвектора

$$(S_1^1, S_2^1, \dots, S_n^1), (S_1^2, S_2^2, \dots, S_n^2), (S_1^3, S_2^3, \dots, S_n^3). \quad (3)$$

Стацвектор \mathbf{c} можно считать вектором некоторого пространства (ϵ -пространства по [3]). Различным по симметрии положениям стацвектора в этом пространстве соответствуют различные подгруппы $G_D \subset G$ группы симметрии высокосимметричной фазы. Каждая из этих подгрупп описывает симметрию кристалла, соответствующую атомному упорядочению с определенными коэффициентами смешивания.

Три стацвектора (3) удобно объединить в стационарную матрицу (стацматрицу) размерности $n \times 3$

$$\hat{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} S_1^1, S_2^1, \dots, S_n^1 \\ S_1^2, S_2^2, \dots, S_n^2 \\ S_1^3, S_2^3, \dots, S_n^3 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Симметрия обменного магнитного упорядочения определяется наименее симметричным из трех стацвекторов, входящих в стацматрицу (4). Если перейти к сферическим координатам в спиновом пространстве, то стацматрица примет следующий вид:

$$\hat{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} S_1 \sin \theta_1 \cos \varphi_1; & S_2 \sin \theta_2 \cos \varphi_2; & \dots; & S_n \sin \theta_n \cos \varphi_n \\ S_1 \sin \theta_1 \sin \varphi_1; & S_2 \sin \theta_2 \sin \varphi_2; & \dots; & S_n \sin \theta_n \sin \varphi_n \\ S_1 \cos \theta_1; & S_2 \cos \theta_2; & \dots; & S_n \cos \theta_n \end{pmatrix}. \quad (5)$$

В общем случае стацматрица (5) определяет существенно трехмерную магнитную структуру, однако если один из сферических углов (θ_i или φ_i) не зависит от номера столбца i , то стацматрица может быть приведена вращением спиновых осей к виду с одной нулевой строкой. Такая стацматрица соответствует плоским обменным структурам. Если и второй сферический угол одинаков для всех столбцов, то вращением спиновых осей можно обратить в нуль две строки матрицы S — этой матрице соответствует коллинеарная антиферромагнитная обменная структура.

Единичному НП пространственной группы G соответствует ферромагнитное в пределах каждой кристаллографической орбиты упорядочение спинов. Прочим одномерным НП, входящим в перестановочное представление, на узлах кристаллической решетки, занятых магнитными атомами, отвечают коллинеарные антиферромагнитные обменные структуры. Двумерным НП, входящим в перестановочное представление, соответствуют плоские антиферромагнитные структуры. Неприводимым представлениям, имеющим размерность больше трех и входящим в перестановочное представление, соответствуют существенно трехмерные антиферромагнитные структуры. Очевидно, что как и в случае атомного упорядочения, изменению числа независимых параметров в стацматрице отвечает переход из одной обменной фазы в другую.

Отметим, что выше мы понимали под размерностью НП размерность вещественных НП или размерность физически неприводимых представлений комплексных НП.

Равномодульные обменные структуры

Рассмотрим обменные структуры, получающиеся из условия существования спинового скаляра Андреева — Марченко. Возведя в квадрат обе стороны равенства (1), получим

$$S^2(\mathbf{r}) = \sum_{a,i} \sum_{b,k} S_a^i S_b^k \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) e^a e^b. \quad (6)$$

Левая часть (6) является скаляром относительно преобразований из

пространственной группы G . Следовательно, правая часть этого соотношения должна тоже принять инвариантный относительно пространственных преобразований вид

$$S^2(\mathbf{r}) = \sum_a S_a^2 \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (7)$$

Из сравнения правых частей (6) и (7) следует, что коэффициенты смешивания должны удовлетворять следующему условию ортогональности:

$$S_a^i S_b^k = S_a^2 \delta_{ik} \delta_{ab}, \quad (8)$$

где δ_{ik} , δ_{ab} — символы Кронекера. Соотношениям (1), (6)–(8) удобнее для наглядности придать матричную форму. Введем вектор-столбец

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}) \\ \varphi_2(\mathbf{r}) \\ \dots \\ \varphi_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix},$$

вектор-строку обозначим $\mathbf{S}(\mathbf{r})$. Тогда разложение (1) можно записать в матричном виде

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{S}} \varphi(\mathbf{r}),$$

а выражение (7) в виде

$$S^2(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{S}}^T \hat{\mathbf{S}} \varphi(\mathbf{r}),$$

где $\hat{\mathbf{S}}^T$ — транспонированная стацматрица. Представим стацматрицу $\hat{\mathbf{S}}$ в виде строки

$$\hat{\mathbf{S}} = (\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_n),$$

векторы \mathbf{S}_i определены в трехмерном спиновом пространстве. В таком случае условие инвариантности квадрата модуля спиновой плотности (8) примет вид

$$\hat{\mathbf{S}}^T \hat{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_1 \\ \mathbf{S}_2 \\ \dots \\ \mathbf{S}_n \end{pmatrix} (\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_n) = \mathbf{S}^2 \hat{\mathbf{E}}. \quad (9)$$

Соотношение (9) означает, что n векторов \mathbf{S}_i , из которых состоит стацматрица, взаимно ортогональны и имеют равные модули. Однако в

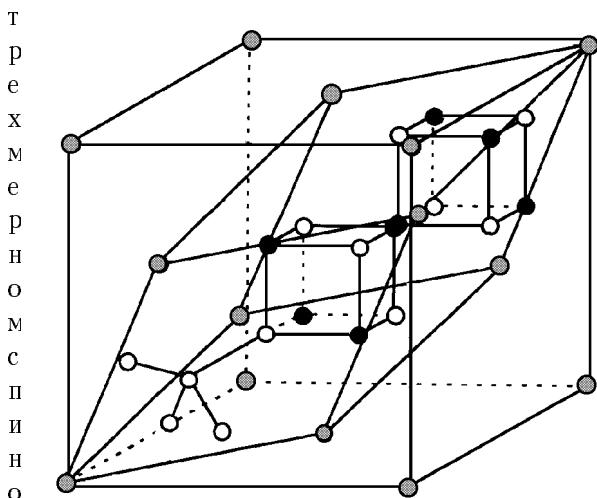


Рис. 1. Примитивная ячейка кристалла шпинели. Светлые кружки соответствуют позициям 32(е), занятым анионами; темные кружки — позициям 16(д) (октаэдрическая подрешетка); серые кружки — позициям 8(а) (тетраэдрическая подрешетка).

странстве таких векторов может быть не более трех. Следовательно, максимальная размерность НП, описывающих равномодульные обменные структуры, не превышает трех в соответствии с результатами [1,2].

Равномодульные обменные фазы в кристаллах со структурой шпинели с совпадающей магнитной и кристаллохимической ячейкой

Рассмотрим в качестве иллюстрации изложенного выше кристаллы со структурой шпинели. Эти кристаллы имеют стехиометрическую формулу AB_2O_4 , где А и В — катоны металлов, О — анионы кислорода. На рис. 1 изображена примитивная ячейка шпинели. Симметрия кристаллической решетки шпинели характеризуется пространственной группой O_h^7 . Ионы А и/или В могут быть магнитными ионами 3d-элементов. Эти ионы занимают кристаллографические орбиты типа 8(а) (тетраэдрическая подрешетка) и 16(д) (октаэдрическая подрешетка) пространственной группы O_h^7 , анионы занимают позиции типа 32(е).

Рассмотрим соизмеримые магнитные структуры, индуцируемые НП пространственной группы, которые удовлетворяют условию Лифшица [10]. Для пространственной группы O_h^7 имеются 22 НП, удовлетворяющих условию Лифшица [6,8]. Только размерности НП, относящихся к звезде волнового вектора $k_{11} = 0$, не превышают трех. Обозначения звезд волновых векторов и НП приводятся здесь и далее по [8].

Размерности остальных лифшицевых НП больше трех. Как хорошо известно [11], для обменных структур, описываемых звездой волнового вектора равного нулю, параметры магнитной ячейки и кристаллохимической ячейки совпадают.

Из десяти НП волнового вектора k_{11} в перестановочное представление входят [5]: на позициях 8(а) — НП 11-1 и 11-4, на позициях 16(д) — НП 11-1 и 11-7; НП 11-1 — это единичное НП, и по нему происходит ферромагнитное (в пределах кристаллографической орбиты) магнитное упорядочение. Таким образом, каждая из подрешеток характеризуется вектором спонтанной намагниченности. Если намагниченности подрешеток параллельны, то кристалл в целом является ферромагнетиком, если намагниченности антипараллельны, то шпинель является феримагнетиком, и, наконец, если в последнем случае величины намагниченностей равны, то шпинель — коллинеарный антиферромагнетик. Очевидно, что теоретико-групповые соображения не дают никаких сведений о взаимной ориентации намагниченностей подрешеток и необходимо воспользоваться чисто физическими аргументами о величине и знаке констант межподрешеточного обмена. Рассмотрим одномерное четное НП 11-4, описывающее атомное 1:1 упорядочение в тетраэдрической подрешетке. Для обменных магнетиков такое упорядочение соответствует коллинеарной антиферромагнитной структуре. При возникновении 1:1 упорядочения симметрия кристалла понижается: $O_h^7 \rightarrow T_d^2$. Для обычных фазовых переходов типа порядок—беспорядок это понижение симметрии имеет очевидный смысл. Какой смысл это имеет для обменного магнитного упорядочения? Ведь симметрия кристаллической решетки шпинели одинакова в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах (рис. 2). Это означает, что нейтронографическое исследование магнитной структуры зарегистрирует группу симметрии T_d^2 , а рентгеноструктурный анализ даст группу симметрии кристаллической решетки O_h^7 . Таким образом, для отображения магнитной симметрии обменно упорядоченного кристалла требуются две пространственные группы. Обменное упорядочение по НП 11-4 приводит к магнитной структуре, симметрия которой описывается двучленным символом (O_h^7, T_d^2).

Рассмотрим теперь обменное упорядочение по трехмерному НП 11-7. В табл. 1 приведены

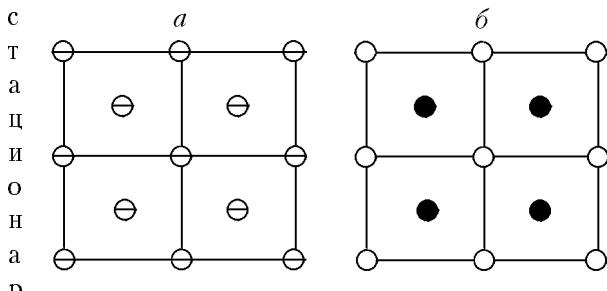


Рис. 2. Проекция на плоскость xy тетраэдрических ионов в элементарной ячейке шпинели. Неупорядоченная (парамагнитная) фаза (а); упорядоченная (антиферромагнитная) фаза (б). Ориентация среднего значения спина в позициях, отмеченных темными кружками, противоположна ориентации спинов атомов, занимающих позиции, отмеченные светлыми кружками. Направление вектора антиферромагнетизма произвольно относительно кристаллографических осей.

и соответствующие им группы симметрии для НП 11-7.

Таблица 1

Обменные структуры, индуцированные НП 11-7 группы O_h^7

S, S, S	$S, 0, 0$	S_1, S_2, S_2	S_1, S_2, S_3
D_{3d}^5	D_{2h}^{28}	C_{2h}^2	C_i^l

Для определения обменных структур, индуцированных НП 11-7, дополним табл. 1 еще одной таблицей, в которой заданы базисные функции этого НП на позициях 16(д). Число 16 в обозначении кристаллографической орбиты — это число точек, принадлежащих данной кристаллографической орбите и находящихся внутри элементарной кубической ячейки пространственной группы O_h^7 . В примитивной ячейке (рис. 1) этой группы симметрии содержатся четыре неэквивалентные позиции типа 16(д). При вычислении базисных функций эти четыре позиции жестко нумеруются и имеют координаты, указанные в табл. 2. Векторы примитивной ячейки в табл. 2 следующим образом выражаются через векторы ГЦК ячейки Браве [8]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_3);$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2} (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2).$$

Таблица 2

Координаты атомов в позиции 16(д)

Номер атома	Положение атома в примитивной ячейке
1	$5/8 (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$
2	$1/8 (\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2 + 5\mathbf{a}_3)$
3	$1/8 (5\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + 5\mathbf{a}_3)$
4	$1/8 (5\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$

После этих пояснений приведем скалярные базисные функции, вычисленные для этих четырех атомов [12] (табл. 3).

Таблица 3

Скалярные базисные функции НП 11-7 для позиций 16(д)

Номера атомов	Базисные функции		
	Φ_1	Φ_2	Φ_3
1	1	1	1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	1	-1	-1

Подставляя в формулу (1) базисные функции из табл. 3 и элементы стациматрицы из табл. 1, получаем среднее значение спинового момента для каждого из магнитных атомов в позиции 16(д) (табл. 4).

Таблица 4

Магнитные моменты атомов в позициях 16(д) для антиферромагнитных обменных структур, индуцированных НП 11-7.

Номера атомов	Стациматрицы			
	S, S, S	$S, 0, 0$	S_1, S_2, S_2	S_1, S_2, S_3
1	$3S$	S	$S_1 + 2S_2$	$S_1 + S_2 + S_3$
2	$-S$	$-S$	$-S$	$-S_1 - S_2 + S_3$
3	$-S$	$-S$	S	$-S_1 + S_2 - S_3$
4	$-S$	S	$S_1 - 2S_2$	$S_1 - S_2 - S_3$

Из табл. 4 видно, что полный магнитный момент примитивной ячейки, как и положено в случае антиферромагнитного упорядочения, равен нулю для всех четырех фаз. Однопараметрическим фазам (S, S, S) и ($S, 0, 0$) соответствуют коллинеарные антиферромагнитные структуры, причем последней — равномодульная обменная струк-

тура Андреева–Марченко. Двухпараметрической фазе (\mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3) соответствует плоская антиферромагнитная структура. Самой низкосимметричной трехпараметрической фазе соответствует существенно трехмерная антиферромагнитная структура. Если три вектора \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3 равны по величине и взаимно ортогональны, то удовлетворяются условия (8), (9) и вновь возникает трехмерная равномодульная антиферромагнитная структура. При выполнении определенных термодинамических условий три вектора \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3 могут случайно стать равными по величине и взаимно ортогональными, однако этим условиям не соответствует какая-либо термодинамическая фаза, ибо условия существования равномодульной структуры (7), (8) не являются термодинамическими. Напротив, равномодульная структура, соответствующая однопараметрическому решению ($\mathbf{S}, 0, 0$), получается при выполнении некоторых термодинамических условий и ей соответствует устойчивая в определенных пределах равномодульная обменная структура.

Заключение

Изложенное выше можно резюмировать следующим образом. Равномодульные обменные структуры, которые могут реализоваться в кристаллах, принадлежат к двум существенно различным классам. К первому классу относятся термодинамически устойчивые обменные структуры, характеризуемые своей собственной магнитной симметрией. Ко второму классу — те структуры, которые возникают в силу выполнения условий (7), (8). Они выделяются в пределах термодинамически устойчивой обменной структуры наложением дополнительного, нетермодинамического условия (8), и им не соответствует какая-либо магнитная фаза с собственной магнитной симметрией. Вопрос об обменных структурах имеет не только академический интерес и не является темой для упражнений по теоретико-групповым методам. Как показывают многочисленные эксперименты, есть веские основания полагать, что в ряде магнитных кристаллов формируются магнитные фазы (см. [13, 14]), термодинамические свойства которых определяются только обменным взаимодействием. Поэтому симметрия обменных

структур в точности соответствует симметрии изотропных магнитных фаз в этих кристаллах.

Настоящая работа выполнена при финансовой помощи фонда поддержки научных исследований мэрии г. Черкесска. Автор выражает благодарность мэру и экспертному совету фонда за эту поддержку.

1. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980).
2. В. Г. Баръяхтар, Д. А. Яблонский, ФНТ **6**, 345 (1980).
3. Ю. М. Гуфан, Е. И. Кутынин, В. Л. Лорман, А. М. Прохоров, Е. Г. Рудашевский, Письма в ЖЭТФ **46**, 228 (1987).
4. Ю. М. Гуфан, Структурные фазовые переходы, Наука, Москва (1982).
5. В. П. Сахненко, В. М. Таланов, Г. М. Чечин, ФММ **62**, 847 (1986).
6. В. П. Сахненко, В. М. Таланов, Г. М. Чечин, Деп. № 638-82, ВИНИТИ, Москва (1982).
7. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, Нейтронография магнетиков, Атомиздат, Москва (1981).
8. О. В. Ковалев, Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, Наука, Москва (1986).
9. Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, Наука, Москва (1976).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ч. 1., Наука, Москва (1976).
11. В. Л. Инденбом, Кристаллография, **5**, 115 (1960).
12. В. П. Сахненко, В. М. Таланов, Г. М. Чечин и др., Деп. № 6379-83, ВИНИТИ, Москва (1983).
13. Х. Ш. Борлаков, Препринт САО РАН, № 116 Т (1997).
14. Х. Ш. Борлаков, Препринт САО РАН, № 117 Т (1997).

Generalization of equalmodule exchange magnetic classes

Kh. Sh. Borlakov

It is shown, that except for the equalmodule exchange structures satisfying the criterion of existence of the Andreev–Marchenko and Bar'yakhtar–Yablonski spin scalar, there are also other equalmodule exchange structures. Contrary to the structures derived from the condition of existence of the spin scalar, the latter can be obtained from thermodynamic conditions and they correspond to thermodynamically steady phases. Besides, they are not bound by the obligatory restrictions on dimension of irreducible representation, which are characteristic of the first type structures.