

УДК 530.1 : 536.42

© 1992

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СИСТЕМЕ Cr_2As

В. И. Вальков, Е. П. Стефановский

На основе феноменологической теории, учитывающей симметричные соображения и взаимодействие флуктуирующих мод, описан переход второго рода парамагнетизм—антиферромагнетизм в соединении Cr_2As . Линейная зависимость от температуры параметров теории Ландау переходов второго рода объясняется с позиции теории спиновых флуктуаций в металлических магнетиках. Показано, что единая температура магнитного упорядочения для октаэдрической и тетраэдрической подсистем ионов Cr обусловлена билинейным взаимодействием между подсистемами типа анизотропного обмена.

На основе феноменологической теории, учитывающей симметричные соображения и взаимодействие флуктуирующих мод, описан переход второго рода парамагнетизм—антиферромагнетизм в соединении Cr_2As . Линейная зависимость от температуры параметров теории Ландау фазовых переходов второго рода объясняется с позиции теории спиновых флуктуаций в металлических магнетиках.

Соединение Cr_2As имеет тетрагональную кристаллическую структуру $C38$, пространственная группа симметрии $P4/nmt$, проявляет металлические свойства и ниже $T = T_N = 393$ К переходит из парамагнитного (ПМ) в антиферромагнитное (AF_3) состояние. Переход ПМ— AF_3 — изоструктурное превращение второго рода. В упорядоченной фазе магнитная ячейка удвоена вдоль тетрагональной оси $4z$ по отношению к химической (см. рисунок), поэтому волновой вектор Q , характеризующий структуру AF_3 , имеет координаты $(0; 0; \pi/c)$, где c — размер кристаллохимической ячейки вдоль тетрагональной оси. Элементарная химическая ячейка содержит четыре, а магнитная — восемь ионов Cr. Четыре из них Cr(I) в позициях 1, 2, 5, 6 имеют тетраэдрическое окружение, создаваемое ионами As. Следующие четыре Cr(II) в позициях 3, 4, 7, 8 находятся в октаэдрических междоузлиях. Магнитные моменты ионов типа I $m = (0.4 \pm 0.08) \mu_0$, а типа II $\mu = (1.34 \pm 0.06) \mu_0$ [1].

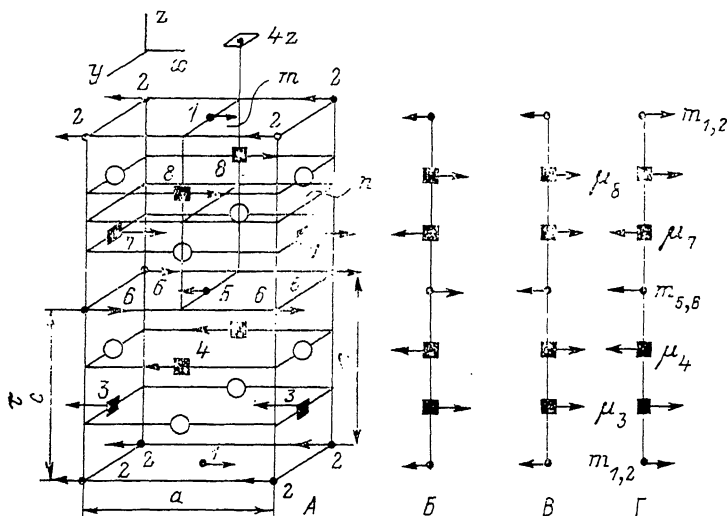
Особенностью магнитной структуры AF_3 является компенсация молекулярного поля на ионах тетраэдрической подсистемы, создаваемого магнитными моментами ионов октаэдрической подсистемы, и наоборот, если учитывать только изотропное обменное взаимодействие между этими подсистемами. Поэтому в приближении изотропного обмена сумма билинейных взаимодействий типа $\sum_j \mathbf{m}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j = 0$, что приводит к некоррелированному упорядочению обеих подсистем, т. е. к существованию двух критических температур, а это противоречит экспериментальным результатам работы [1], откуда следует, что обе подсистемы упорядочиваются при $T = 393$ К.

В настоящей работе на основе симметричного анализа нами найдены билинейные формы, позволяющие связать обе подсистемы и при этом сохранить инвариантность термодинамического потенциала относительно соответствующей группы симметрии.

Для последующих вычислений удобно перейти от локальных магнитных моментов \mathbf{m} и $\boldsymbol{\mu}$ к неприводимым магнитным векторам $\tilde{\mathbf{M}}$ и \mathbf{M} , которые отличны от нуля в магнитной структуре $A\Phi_3$

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{M}} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_5 + \mathbf{m}_6, \\ \mathbf{M} &= \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4 - \boldsymbol{\mu}_7 - \boldsymbol{\mu}_8,\end{aligned}\quad (1)$$

где \mathbf{m}_i , $\boldsymbol{\mu}_i$ — средние векторы магнитных моментов в тетраэдрической, октаэдрической подсистеме соответственно.



Кристаллическая и магнитные структуры Cr_2As и других соединений.

A — $A\Phi_3$ (Cr_2As), B — ФИМ₁ (Mn_2Sb), B — $A\Phi_2$ (Mn_2As), Γ — $A\Phi_1$ (Fe_2As). Символы $4z$, n , m , τ обозначают следующие элементы симметрии: $4z$ — тетрагональная ось четвертого порядка; n — плоскость скольжения с трансляцией на половину диагонали квадрата основания со стороны a ; m — плоскость зеркального отражения; τ — трансляция вдоль оси $4z$ на период кристаллохимической ячейки c . Точки соответствуют ионам типа I с тетраэдрическим окружением ионами мышьяка (сурьмы) (светлые кружки) и ионам типа II с октаэдрическим окружением (квадраты).

Векторы $\tilde{\mathbf{M}}$, \mathbf{M} описывают магнитное состояние каждой из подсистем в целом. Тогда неравновесный термодинамический потенциал Φ можно представить в виде степенного ряда

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{1}{2} \tilde{a}_1 \tilde{\mathbf{M}}^2 + \frac{1}{4} \tilde{a}_3 \tilde{\mathbf{M}}^4 + \dots + \frac{1}{2} a_1 \mathbf{M}^2 + \frac{1}{4} a_3 \mathbf{M}^4 + \dots \\ &\dots + a_2 (\tilde{M}_x M_x - \tilde{M}_y M_y) + a_4 \tilde{M}_z M_z.\end{aligned}\quad (2)$$

Последние слагаемые обуславливают связь между подсистемами в билинейной форме, сохраняют инвариантность Φ (см. таблицу преобразований $\tilde{\mathbf{M}}, \mathbf{M}$), а их природа связана с анизотропным обменным взаимодействием. Члены типа $(\tilde{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{M})$, согласно таблице, не являются инвариантами, поэтому не включены в (2). Коэффициенты \tilde{a}_i , a_i зависят от температуры.

Уравнения состояния имеют вид

$$\begin{aligned}\tilde{a}_1 \tilde{M}_x + a_2 M_x + \tilde{a}_3 \tilde{M}_x^3 &= 0, & a_2 \tilde{M}_x + a_1 M_x + a_3 M_x^3 &= 0, \\ \tilde{a}_1 \tilde{M}_y - a_2 M_y + \tilde{a}_3 \tilde{M}_y^3 &= 0, & -a_2 \tilde{M}_y + a_1 M_y + a_3 M_y^3 &= 0, \\ \tilde{a}_1 \tilde{M}_z + a_4 M_z + \tilde{a}_3 \tilde{M}_z^3 &= 0, & a_4 \tilde{M}_z + a_1 M_z + a_3 M_z^3 &= 0\end{aligned}\quad (3)$$

и допускают 6 типов решений. В случае $a_2 < 0$ и $a_1 > |a_2|$ энергетически наиболее выгодным оказывается решение $\bar{M}_y = M_y = \bar{M}_z = M_z = 0$, $M_x \neq 0$, $\bar{M}_x \neq 0$, которое соответствует структуре¹ $A\Phi_3$ и стабилизируется ниже $T = T_N$, определяемой из уравнения

$$\bar{a}_1 a_1 - a_2^2 = 0. \quad (4)$$

Для решения (4) необходимо знать явную зависимость коэффициентов a_1 , a_2 от температуры. Полагая a_2 постоянной, а

$$\bar{a}_1(T) = |\bar{a}_1(0)|(-1 + \bar{c}T), \quad a_1(T) = |a_1(0)|(-1 + cT), \quad (5)$$

для T_N будем иметь

$$T_N = \{(\bar{c} + c) + \{(\bar{c} - c)^2 + 4\bar{c}c\}^{1/2}\} / 2\bar{c}c, \quad (6)$$

где

$$e = a_2^2 / \bar{a}_1(0) a_1(0).$$

Однако для металлов и их сплавов допущение линейной зависимости (5) требует пояснения. Действительно, для магнетиков с коллективизированными d -элек-

Перестановки ионов и преобразования неприводимых магнитных векторов и их компонент под действием генераторов группы симметрии ($P_4/nmm \times \tau$)

Номер иона	$4z$	n	m	τ	$4z \times \tau$	$n \times \tau$	$m \times \tau$
1	2	6	1	5	6	2	5
2	1	5	2	6	5	1	6
5	6	2	5	1	2	6	1
6	5	1	6	2	1	5	2
3	3	4	3	7	7	8	7
4	4	3	4	8	8	7	8
7	7	8	7	3	3	4	3
8	8	7	8	4	4	3	4
M	+	+	+	—	—	—	—
\bar{M}	—	+	+	—	+	—	—
$(M_x), (\bar{M}_x)$ $(M_y), (\bar{M}_y)$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

тронами, согласно зонной теории, коэффициенты $a(T)$ определяются кривыми плотности состояний и зависят от температуры в соответствии с

$$a_1(T) = |a_1(0)|(-1 + (T/T_\Phi)^2 / |a_1(0)|), \quad (7)$$

где T_Φ — энергия Ферми (T измеряем в энергетических единицах). При этом в области температур, близких к реальным критическим температурам, $(T/T_\Phi) \ll 1$ и $a(T) \approx a(0) < 0$. Поэтому традиционная зонная теория, успешно применяемая для описания свойств основного состояния, терпит неудачу при описании температурной зависимости свойств магнетиков: она не может объяснить закон Кюри—Вейса для парамагнитной восприимчивости, дает завышенные значения для температур Кюри и Нееля и приводит к полному разрушению локального магнитного момента выше этих температур. Поэтому часто для

¹ Заметим, что при $a_2 > 0$ и $a_1 > 0$ реализуется тоже магнитная структура $A\Phi_3$ с той лишь разницей, что $\bar{M}_x = M_x = \bar{M}_z = M_z = 0$, $\bar{M}_y \neq 0$, $M_y \neq 0$.

объяснения температурного поведения металлических магнетиков использовалась модель Гейзенберга.

В последнее время Мория [2] создана единая теория магнетизма, которая объединяет два подхода: зонный и гейзенберговский. В этой теории все электроны по-прежнему считаются коллективизированными и свободно распространяющимися в металле, локализованы лишь произвольно флуктуирующие обменные поля за счет резкой «атомной» модуляции неспаренной спиновой плотности. Мы используем феноменологическую версию этой теории, предложенную Шимицу [3]. В этом случае вместо однородных векторов \tilde{M} , M вводим пространственно зависящие векторы $\tilde{M}(\mathbf{r})$ и $M(\mathbf{r})$

$$\tilde{M}(\mathbf{r}) = \tilde{M} + \tilde{m}(\mathbf{r}), \quad M(\mathbf{r}) = M + m(\mathbf{r}),$$

где под точкой r подразумевается физический объем, соответствующий объему элементарной ячейки, в пределах которого $\tilde{M}(\mathbf{r})$, $M(\mathbf{r})$ не изменяются; \tilde{M} , M — средние значения,

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}_i} \tilde{m}_{\mathbf{q}_i} e^{i(\mathbf{q}_i \mathbf{r})}, \quad \mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}_i} m_{\mathbf{q}_i} e^{i(\mathbf{q}_i \mathbf{r})}$$

флуктуации, причем вектор \mathbf{q} отсчитывается от волнового вектора $\mathbf{Q}(0; 0; \pi/c)$.

Тогда неполный термодинамический потенциал можно представить в виде следующего функционала:

$$\begin{aligned} \Phi = \int d^3r \left\{ \frac{1}{2} \tilde{a}_1 \tilde{M}^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \tilde{a}^3 \tilde{M}^4(\mathbf{r}) + \dots + \frac{1}{2} \tilde{A} |\tilde{M}(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} a_1 M^2(\mathbf{r}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} a_3 M^4(\mathbf{r}) + \dots + \frac{1}{2} A |\nabla M(\mathbf{r})|^2 + \sum_i a_{2i} \tilde{M}_i(\mathbf{r}) \cdot M_i(\mathbf{r}) \right\} = \\ = \frac{V}{2} \left\{ \sum_i \tilde{M}_i^2 (\tilde{a}_1 + \tilde{a}_3 (\sum_{\mathbf{q}} (|\tilde{m}_{\mathbf{q}}|^2 + 2|\tilde{m}_{\mathbf{q}_i}|^2))) + \frac{1}{2} \tilde{a}^3 \tilde{M}^4 + \right. \\ \left. + \sum_i M_i^2 (a_1 + a_3 \sum_{\mathbf{q}} (|\mathbf{m}_{\mathbf{q}}|^2 + 2|m_{\mathbf{q}_i}|^2)) + \frac{1}{2} a_3 M^4 + \sum_i a_{2i} \tilde{M}_i M_i + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{q}} (\tilde{a}_1 + \tilde{A} \mathbf{q}^2) |\tilde{m}_{\mathbf{q}}|^2 + \sum_{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''} \tilde{a}_3 (\tilde{m}_{\mathbf{q}} \cdot \tilde{m}_{-\mathbf{q}'})(\tilde{m}_{\mathbf{q}''} \cdot \tilde{m}_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}'' - \mathbf{q}}) + \sum_{\mathbf{q}} (a_1 + A \mathbf{q}^2) |\mathbf{m}_{\mathbf{q}}|^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''} a_3 (\mathbf{m}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{m}_{-\mathbf{q}'})(\mathbf{m}_{\mathbf{q}''} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}'' - \mathbf{q}}) + \sum_{\mathbf{q}_i} a_{2i} \tilde{m}_{\mathbf{q}_i} \cdot \mathbf{m}_{-\mathbf{q}_i} \right\}, \quad (8) \end{aligned}$$

где

$$i \in x, y, z, \quad a_{2x} = -a_{2y} = -a_2 < 0, \quad a_{2z} = a_4 > 0, \\ \mathbf{m}_{\mathbf{q}} = \sum_i m_{\mathbf{q}_i},$$

A , \tilde{A} — константы обменной жесткости; V — объем. Равновесный же термодинамический потенциал $\tilde{\Phi}$ определяется выражением

$$\tilde{\Phi} = -T \ln \int \exp\left(-\frac{\Phi}{T}\right) \prod_{\mathbf{q}} d\tilde{m}_{\mathbf{q}} d\mathbf{m}_{\mathbf{q}} \equiv -T \ln Z, \quad (9)$$

где равновесные значения \tilde{M}_i , M_i можно найти из уравнений

$$\partial \tilde{\Phi} / \partial \tilde{M}_i; \quad \partial \tilde{\Phi} / \partial M_i = 0,$$

т. е.

$$\begin{aligned} \tilde{M}_i \tilde{a}_i + M_i a_{2i} + \tilde{M}_i^3 \tilde{a}_3 = 0, \\ \tilde{M}_i a_{2i} + M_i a_i + \tilde{M}_i^3 \tilde{a}_3 = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

причем

$$\begin{aligned}\bar{a}_i &= \bar{a}_1(0) + \bar{a}_3(\xi^2 \mp 2\xi_x^2), \\ a_i &= a_1(0) + a_3(\xi^2 + 2\xi_x^2). \\ \xi^2 &= \sum_i \xi_i^2 \equiv \sum_{q_i} \xi_{q_i}^2 \equiv \sum_{q_i} \langle |m_{q_i}|^2 \rangle = \sum_{\mathbf{q}_i} Z^{-1} \int \left\{ |m_{\mathbf{q}_i}|^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{T}\right) \right\} \times \\ &\times \Pi_{\mathbf{q}_i} \Pi_{\mathbf{q}'_i} d\tilde{m}_{\mathbf{q}_i} \cdot d m_{\mathbf{q}'_i}.\end{aligned}\quad (11)$$

Система уравнений состояния (10) аналогична (3), если считать, что источником температурной зависимости коэффициентов a_i являются средние квадратичные флуктуации намагниченности ξ^2 , ξ_x^2 , для вычисления которых мы использовали гауссово приближение (вместо Φ в (11) используется гауссова форма Φ_0)

$$\Phi_0 = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{q}_i} (\bar{a}_{\mathbf{q}_i} |\tilde{m}_{\mathbf{q}_i}|^2 + a_{\mathbf{q}_i} |m_{\mathbf{q}_i}|^2 + a_{2i} \tilde{m}_{\mathbf{q}_i} m_{-\mathbf{q}_i}), \quad (12)$$

где

$$\bar{a}_{\mathbf{q}_i} = \bar{a}_i + \bar{A}q^2, \quad a_{\mathbf{q}_i} = a_i + Aq^2.$$

После диагонализации Φ_0 (см., например, [4]) интегралы в (11) берутся элементарно. В итоге

$$\begin{aligned}\xi^2 + 2\xi_x^2 &= \sum_{\mathbf{q}_i} \frac{a_{\mathbf{q}_i} \cdot 3T}{(a_{\mathbf{q}_i} \bar{a}_{\mathbf{q}_i} - a_3^2)^V} \approx \frac{3T}{4\pi^2} \frac{\bar{q}_c}{A}, \\ \xi^2 + 2\xi_x^2 &= \sum_{\mathbf{q}_i} \frac{\bar{a}_{\mathbf{q}_i} \cdot 3T}{(a_{\mathbf{q}_i} \bar{a}_{\mathbf{q}_i} - a_3^2)^V} \approx \frac{3T}{4\pi^2} \frac{q_c}{A},\end{aligned}\quad (13)$$

где \bar{q}_c , q_c — граничные волновые векторы. (Правые части в (13) получены при замене суммирования по q интегрированием по сфере радиуса q_c в предположении $a_i(0) a_i(0) \gg a_{2i}^2$).

В этом случае коэффициенты \bar{c} , c в (6) имеют вид

$$\begin{aligned}\bar{c} &= \frac{3}{4\pi^2 \bar{A} |\bar{a}_1(0)|} \bar{q}_c \bar{a}_c, \\ c &= \frac{3}{4\pi^2 A |a_1(0)|} q_c a_3.\end{aligned}$$

В заключение отметим, что более реалистичское описание магнитного фазового перехода в Cr_2As должно включать в неполный термодинамический потенциал энергию максимально возможного набора взаимодействующих мод, описываемых другими магнитными неприводимыми векторами. Для рассматриваемой кристаллической решетки из симметричного анализа вытекает существование еще трех пар неприводимых векторов $\tilde{\mathbf{M}}_n$, \mathbf{M}_n , описывающих соизмеримые магнитные структуры. Если используемым выше векторам $\tilde{\mathbf{M}}$, \mathbf{M} присвоить номер 3, то остальные пары конструируются следующим образом:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{M}}_1 &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_5 + \mathbf{m}_6, \quad \mathbf{M}_1 = \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4 + \boldsymbol{\mu}_7 + \boldsymbol{\mu}_8, \\ \tilde{\mathbf{M}}_2 &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_5 - \mathbf{m}_6, \quad \mathbf{M}_2 = \boldsymbol{\mu}_3 - \boldsymbol{\mu}_4 - \boldsymbol{\mu}_7 + \boldsymbol{\mu}_8, \\ \tilde{\mathbf{M}}_3 &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_5 - \mathbf{m}_6, \quad \mathbf{M}_3 = \boldsymbol{\mu}_3 - \boldsymbol{\mu}_4 + \boldsymbol{\mu}_7 - \boldsymbol{\mu}_8.\end{aligned}$$

Здесь первая пара описывает ферримагнитное состояние ΦIM_1 в изоструктурном соединении Mn_2Sb при $\tilde{\mathbf{M}}_1 \uparrow \downarrow \mathbf{M}_1$, вторая — AF_1 (Fe_2As), если $\tilde{\mathbf{M}}_2 \uparrow \uparrow \mathbf{M}_2$ или AF_2 (Mn_2As) при $\mathbf{M}_2 \uparrow \downarrow \tilde{\mathbf{M}}_2$, и третья пара — AF_4 с волновым вектором $\mathbf{Q} = 0$ [5].

Необходимость использования расширенного базиса неприводимых векторов становится очевидной хотя бы на примере описания поведения соединения Cr_2As

в присутствии постоянного магнитного поля H , энергия взаимодействия с которым определяется выражением

$$-H\mu_0(\tilde{M}_1(r) + M_1(r)).$$

Из трансформационных свойств векторов \tilde{M}_n , M_n легко показать, что инвариантные члены, описывающие взаимодействие моды 3 со всеми остальными модами (1), (2), (4), определяются следующей суммой:

$$\sum_n \{ \tilde{M}_3^2 (\tilde{a}_{3n} \tilde{M}_n^2 + \tilde{b}_{3n} M_n^2) + M_3^2 (a_{3n} M_n^2 + b_{3n} \tilde{M}_n^2) \}.$$

Поэтому коэффициенты \tilde{a}_i , a_i (см. (10)) принимают вид

$$\tilde{a}_i = \tilde{a}_1(0) + \tilde{a}_3 (\xi_3^2 + 2\xi_{3i}^2) + \sum_n (\tilde{a}_{3n} \xi_n^2 + b_{3n} \tilde{\xi}_n^2).$$

Естественно, что вычисление температурной зависимости $a_x(T)$, $\tilde{a}_x(T)$ в этом случае — задача несравненно более сложная, однако идейная сторона остается прежней: причина магнитного разупорядочения — взаимодействие спиновых флуктуаций.

В этом уточненном варианте модель не только позволяет рассчитывать парамагнитную восприимчивость, но и анализировать возможность флуктуационных переходов в другие магнитоупорядоченные фазы, а также находить условия сосуществования фаз [3].

Список литературы

- [1] Yamaguchi Y., Watanabe H., Yamauchi H. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. N 4. P. 958—963.
- [2] Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. М.: Мир, 1988. 288 с.
- [3] Shimizu M. // J. Magn. Matt. 1984. V. 45. N 1. P. 144—150.
- [4] Иванченко Ю. М., Лисянский А. А., Филиппов А. Э. Флуктуационные эффекты в системах с конкурирующими взаимодействиями. Киев: Наукова думка, 1989. 280 с.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
16 октября 1990 г.
В окончательной редакции
21 мая 1991 г.