

УДК 548 : 537.611.44

© 1991

## ТЕОРИЯ ГИГАНТСКОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ УРАНА

*Л. Г. Чачхуани, А. В. Калинин*

Механизм возникновения гигантской магнитной анизотропии монокристаллических соединений урана связывается с расщеплением уровней  $5f$ -электронов в одноосном поле электронов, определяющих непроницаемую оболочку атома U. Изотропная восприимчивость в парафазе определяется равновероятным распределением вытянутой оси иона урана по четырем пространственным диагоналям кубической элементарной ячейки парафазы. В приближении самосогласованного поля рассмотрены модели с парным взаимодействием, с четырехчастичным взаимодействием и модель, учитывающая взаимодействие параметра упорядочения с намагниченностью. Получены зависимости намагниченности от поля и температуры по трем наиболее симметричным направлениям в структуре UX ( $X=S, Se, Te$ ). Сделаны численные оценки параметров моделей.

Интерес к явлению гигантской магнитокристаллической анизотропии вызывают физические механизмы релятивистских взаимодействий, делающие их одного порядка с кулоновскими (обменными). Особенно интересны вещества, магнитные ионы которых имеют кубическое окружение в парамагнитной фазе. Для обеспечения наблюдаемой изотропии восприимчивости в парафазе таких кристаллов нижний уровень магнитных ионов должен быть вырожден не менее чем трехкратно. С другой стороны, наблюдаемая в упорядоченной фазе гигантская анизотропия может быть обеспечена только некрамерсовским дублетом. Электрическое поле, вызывающее отделение нижнего дублета, для редкоземельных элементов имеет порядок 0.1 обменного [1] (эффективное поле анизотропии  $H_A \sim 20-30$  кЭ). Такие одноосные поля в магнитоупорядоченном состоянии могут быть вызваны спонтанной обменной стрижкой. Поля анизотропии для монокристаллических соединений урана  $H_A^{sp} \sim 200$  кЭ. Для их объяснения недостаточно вторичных эффектов.

Ниже описан механизм, объясняющий гигантскую величину полей анизотропии в соединениях U. Он существенно опирается на гипотезу о несферической форме атома урана, высказанную впервые в работе Гекстры и Каца [2] и обоснованную в дальнейшем Ивановым [3] и нами [4]. Показано, что количественное согласие теории и эксперимента возможно только при учете многочастичных и магнитных взаимодействий.

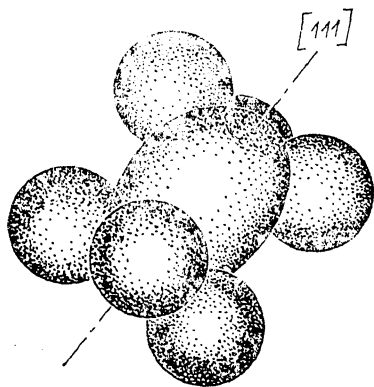
### 1. Описание экспериментальных данных

Монокристаллические соединения урана (US, USe, UTe) — ферромагнетики. В парафазе эти соединения имеют структуру типа NaCl (пространственная группа симметрии  $O_h - Fm\bar{3}m$ ). Гигантская анизотропия, имеющая характер «легкой оси», обнаружена во всех трех кристаллах. Магнитный момент ионов U ориентируется вдоль одной из четырех осей третьего порядка структуры NaCl. Намагниченность монокристалла не достигает насыщения в полях  $H_0 \sim 200$  кЭ [5, 6]. Величины намагниченности, измеренные вдоль кристаллографических направлений (111), (110), (100) при низких температурах, относятся друг к другу как проекции вектора, направленного вдоль (111), на эти оси:  $M(111) = (3/2)^{1/2} M(110) = 3^{1/2} M(100)$ . Нейтрон-

ная дифрактограмма показывает, что моменты урана не отклоняются от направления (111) даже при  $H_0 \sim 100$  кЭ ( $H_0 \perp (111)$ ) [7]. Согласно измерениям восприимчивости в парафазе, закон Кюри—Вейсса выполняется в температурном интервале от  $T_c$  до  $\sim 300$  К для US и UTe. Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  характеризуется параметрами  $\mu_{эф} = 2.4 \mu_B$ ,  $\Theta_p = 180$  К для US и  $\mu_{эф} = 2.8 \mu_B$ ,  $\Theta_p = 104$  К для UTe [8, 9]. В случае USE график  $\chi^{-1}(T)$  линейен на небольших температурных интервалах; при этом параметры  $\mu_{эф}$  и  $\Theta_p$  монотонно меняются от  $\mu_{эф} = 1.85 \mu_B$  и  $\Theta_p = 108$  К при  $T \approx T_c$  до  $\mu_{эф} = 2.4 \mu_B$  и  $\Theta_p = -105$  К при  $T \approx 300$  К [10, 11]. Во всех трех соединениях восприимчивость в парафазе изотропна в соответствии с кубической симметрией структуры. Спонтанная стрикция в US, USE и UTe при 4.2 К достигает соответственно  $1.05 \cdot 10^{-2}$ ,  $0.81 \cdot 10^{-2}$  и  $0.67 \cdot 10^{-2}$  [12].

## 2. Модель

В предлагаемом механизме анизотропия обусловлена полем собственных электронов урана, более сильным, чем поля лигандов и обменные. Она связана с несферичностью «формы» атома [2-4].



Согласно вычислениям [4], ион урана имеет форму овалоида Кассини. В структуре NaCl он окружен октаэдром из ионов халькогена. Длинная ось овалоида направлена вдоль одной из четырех осей третьего порядка

Рис. 1. Расположение иона урана в окружении атомов халькогена в структуре NaCl.

С целью наглядности овалويد вытянут сильнее, чем это следует из расчетов.

(рис. 1). Вероятность ориентации атома урана по оси номер  $i$  ( $p_i$ ) определяет «время жизни» состояния с данной ориентацией  $\tau_{0i}$ . Если это время меньше, чем время релаксации подрешетки халькогена  $\tau_p$ , необходимое для перестройки каркаса анионов, то симметрия поля, обусловленного соседями, остается кубической. Однако  $\tau_{0i}$  намного больше, чем время релаксации  $\tau_s$  электронного состояния урана (адиабатическое приближение). Соотношение  $\tau_s < \tau_0 < \tau_p$  приводит к тому, что, в то время как симметрия позиции иона урана остается кубической, энергетический спектр 5f-оболочки расщепляется анизотропным полем собственных электронов. Анизотропия, вызванная этим расщеплением, имеет «время жизни»  $\tau_0$  и не проявляется при макроскопических измерениях в парамагнитной фазе. Изотропия восприимчивости в данном случае определяется не мультиплетностью состояния иона U, как обычно, а вероятностью распределения длинных осей иона и восприимчивостью основного дублета в направлении поля.

С понижением температуры  $\tau_0$  увеличивается и при  $\tau_0 \approx \tau_p$  происходит структурный переход. Вероятности ориентации овалоеидов становятся разными. Это и приводит к гигантской анизотропии g-фактора, определяемой основным дублетом. Именно этот механизм ниже обсуждается количественно.

## 3. Неравновесный потенциал модели

Учитывая только конфигурационную энтропию в приближении Брега—Вильямса, неравновесную добавку к свободной энергии можно представить в виде

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=2}^{z_n} \sum_{i_1, \dots, i_m=1}^4 U_{i_1 \dots i_m}^{(n)} p_{i_1} \times \dots \times p_{i_m} + TN \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i, \quad (1)$$

в котором внутренняя энергия учитывает любые  $m$ -частичные взаимодействия; индекс  $n$  соответствует номеру координационной сферы;  $z_n$  — число атомов в  $n$ -й координационной сфере;  $U_{i_1 \dots i_m}^{(n)}$  — параметры  $m$ -частичных взаимодействий; индексы  $i_k$  соответствуют ориентации осей. Если ограничиться учетом не более чем  $r$ -частичных взаимодействий, то число различных комбинаций  $p_{i_1} \times \dots \times p_{i_r}$  окажется конечным, а параметры

взаимодействия при них соберутся в суммы вида  $\sum_{n=1}^{\infty} U_{i_1 \dots i_r}^{(n)}$ . Таким образом, учет  $r$ -частичного взаимодействия в приближении Брега—Вильямса позволяет считать учтенными взаимодействия во всех координационных сферах. Для четырехчастичного взаимодействия

$$\begin{aligned} E(p_i) = & D_{11} \sum p_i^2 + D_{12} \sum' p_i p_j + T_{111} \sum p_i^3 + \frac{1}{2} T_{112} \sum' (p_i^2 p_j + p_i p_j^2) + \\ & + T_{123} \sum' p_i p_j p_k + Q_{1111} \sum p_i^4 + Q_{1122} \sum' p_i^2 p_j^2 + \frac{1}{2} Q_{1112} \sum' (p_i^3 p_j + p_i p_j^3) + \\ & + \frac{1}{3} Q_{1123} \sum' (p_i^2 p_j p_k + p_i p_j^2 p_k + p_i p_j p_k^2) + Q_{1234} \sum' p_i p_j p_k p_l. \end{aligned} \quad (2)$$

Одинаковые индексы означают параллельность осей двух или более атомов. Знак штрих означает пропуск суммирования по одинаковым индексам.

Энергия взаимодействия инвариантна относительно группы симметрии кристалла. Если перейти к симметрическим координатам

$$\begin{aligned} \eta_1 = \frac{1}{2} (-p_1 + p_2 + p_3 - p_4), \quad \eta_2 = \frac{1}{2} (p_1 - p_2 + p_3 - p_4), \\ \eta_3 = \frac{1}{2} (p_1 + p_2 - p_3 - p_4), \quad p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1, \end{aligned} \quad (3)$$

то видно, что функции  $\eta_i$  (параметр порядка) образуют базис неприводимого представления  $O_h^5$ , изоморфного группе  $T_d$  [13]. Следовательно, в общем случае  $E(p_i)$  зависит от трех полиномов

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3, \quad I_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4. \quad (4)$$

Переходя в (2) к координатам (3), получим

$$E(I_j) = E_0 + \bar{a} I_1 + \bar{d} I_2 + \left( \bar{b} - \frac{1}{2} \bar{\varepsilon} \right) I_3 + \frac{1}{2} \bar{\varepsilon} I_1^2. \quad (5)$$

Коэффициенты (5) выражаются через параметры взаимодействия

$$\begin{aligned} E_0 = \frac{1}{4} (D_{11} + 3D_{12}) + \frac{1}{16} (T_{111} + 9T_{112} + 6T_{123}) + \\ + \frac{1}{64} (Q_{1111} + 9Q_{1122} + 12Q_{1112} + 36Q_{1123} + 6Q_{1234}), \end{aligned}$$

$$\bar{a} = D_{11} + \frac{3}{4} (T_{111} + T_{112} - 2T_{123}) +$$

$$+ \frac{3}{8} (Q_{1111} + 9Q_{1122} + 4Q_{1112} - 4Q_{1123} - 2Q_{1234}),$$

$$\bar{b} = \frac{1}{4} (Q_{1111} + Q_{1122} - 4Q_{1112} - 12Q_{1123} + 6Q_{1234}),$$

$$\bar{d} = -3T_{111} + 9T_{112} + 6T_{123} + \frac{3}{2} (-Q_{1111} + 6Q_{1122} - Q_{1112} - 4Q_{1234}),$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} (Q_{1111} + Q_{1122} - 4Q_{1112} + 4Q_{1123} - 2Q_{1234}). \quad (6)$$

Рассмотрим только парные взаимодействия. Тогда (5), опуская  $E_0$ , можно записать в виде

$$f = \frac{F}{TN} = -a(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i, \quad (7)$$

где  $a = -\bar{a}/TN$ . Модель (7) назовем моделью I. Система уравнений состояния для (7) получается из (8)

$$\frac{\partial f}{\partial \eta_1} = -2a\eta_1 + \frac{1}{2} \ln \frac{p_2 p_3}{p_1 p_4} = 0 \quad (8)$$

циклической перестановкой индексов  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ . Система уравнений (8) допускает три нетривиальных решения: 1)  $(\eta \eta \eta)$ ,  $\eta < 0$ , т. е.  $p_1 = p_2 = p_3 < p_4$ ;  $\bar{1}$ )  $(\eta \eta \eta)$ , но  $\eta > 0$ , т. е.  $p_1 = p_2 = p_3 > p_4$ ; 2)  $(\eta 0 0)$ , т. е.  $p_1 = p_2 \neq p_3 = p_4$ . Решение (2) в модели I неустойчиво относительно гетерофазных флуктуаций (лабильно). Это согласуется с теоремой Нернста, так как в фазе  $(\eta 0 0)$  при  $T=0$ ,  $S = \ln 2 \neq 0$ . В фазе  $(\eta \eta \eta)$  при  $T=0$  энтропия  $S=0$ , если  $p_1 = p_2 = p_3 < p_4$ , и  $S = \ln 3$ , если  $p_1 = p_2 = p_3 > p_4$ . К выводу о лабильности фазы  $\bar{1}$  приводят и условия устойчивости, следующие из модели

$$a \leq \frac{1}{2p}, \quad a \leq \frac{1}{8p(1-3p)}, \quad (9)$$

где  $p = p_1 = p_2 = p_3$  определяется из уравнения (8)

$$-a(4p-1) + \frac{1}{2} \ln \frac{p}{1-3p} = 0. \quad (10)$$

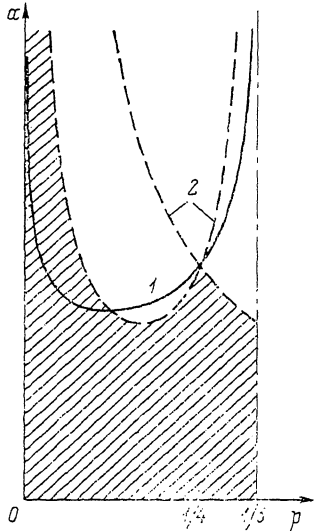


Рис. 2. Диаграмма фазы  $(\eta \eta \eta)$  в модели I на плоскости  $(p, a)$ .

1 — уравнение состояния (10), 2 — линии устойчивости (9).

На плоскости  $(p, a)$  равенство (10) задает кривую 1 (рис. 2). Та часть кривой, которая попадает в заштрихованную область, определяемую неравенствами (9), соответствует стабильным решениям (10). Видно, что при  $p > 1/4$  фаза  $(\eta \eta \eta)$  лабильна, а в области устойчивости всегда  $p_1 = p_2 = p_3 \leq p_{кр} < p_4$ . Фаза  $(000)$  устойчива при  $a \leq 2$ . Фазовый переход в низкосимметричную фазу I всегда первого рода и происходит в точке  $a_0 = (3/2) \ln 3$ . При этом  $p$  в точке перехода определяется уравнением

$$\left(\frac{3}{2} p + \frac{3}{8}\right) \ln \frac{p}{1-3p} + \ln 4(1-3p) = 0, \quad (11)$$

т. е. претерпевает скачок от  $p=1/4$  до  $p=1/12$  ( $p_4=3/4$ ).

Фаза I может быть сопоставлена фазе «легкая ось» монокалькогенидов, если вспомнить, что основное состояние  $5f$ -конфигурации иона  $U^{4+}$  должно быть дублетом, полученным при расщеплении девятикратно вырожденного основного мультиплета  ${}^3H_4$  аксиальным полем. Спектр иона включает в себя три дублета с волновыми функциями [4]

$$\psi_{1,2}^i = \alpha_i |\pm 4\rangle \pm \beta_i |\pm 1\rangle + \gamma_i |\mp 2\rangle. \quad (12)$$

Эквивалентный гамильтониан, определенный на пространстве волновых функций основного мультиплета  ${}^3H_4$ , имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_{гр} + g_{\mu B}^{\mu} \hat{J} \mathbf{H}_0, \quad (13)$$

где  $\hat{H}_{кр}$  — гамильтониан кристаллического поля;  $g=4/5$  — фактор Ланде;  $\mu_B$  — магнетон Бора;  $\mathbf{H}_0$  — внешнее поле. При низких температурах магнитные свойства иона определяются одним основным дублетом. Тогда секулярное уравнение будет иметь вид

$$\varepsilon_{ik}^2 - A_i^2 H_k^2 = 0, \quad (14)$$

где  $A_i = g\mu_B (4\alpha_i^2 + \beta_i^2 - 2\gamma_i^2)$ ;  $H_k = |\mathbf{H}_0| \cos \varphi_k$  — проекция вектора  $\mathbf{H}_0$  на  $k$ -ю ось. Как следует из (14), спектр иона сильноанизотропен:  $|g_{\parallel}^k| = |A_i|/\mu_B > g_{\perp}^k = 0$ . Магнитная восприимчивость имеет только одну ненулевую компоненту

$$\chi_{\parallel k} = \frac{NA^2}{T} \cos \varphi_k \quad (15)$$

(индекс  $i$  здесь и далее можно опустить).

Для US и UTe зависимость  $\chi^{-1}(T)$  в парафазе линейна, и можно считать, что как выше, так и ниже  $T_c$  один и тот же дублет является основным. Тогда значение эффективного магнитного момента, измеренное при высоких температурах, может быть использовано для описания магнитных свойств в низкотемпературной фазе. Для моноселенида урана влияние верхних уровней при  $T \sim T_c$  существенно и говорить, что свойства определяет нижний дублет, можно лишь при  $T \ll T_c$ . Тем не менее все качественные результаты приводимых рассуждений должны сохраниться.

Усредняя выражение (15) по четырем возможным ориентациям «легкой» оси, получим, что при  $p=1/4$

$$\chi_0 = NA^2/3T. \quad (16)$$

Сравнивая (16) с общим выражением парамагнитной восприимчивости [14]  $\chi = N\mu_{эф}^2/3T$ , получаем  $A = \mu_{эф}\mu_B$ . В низкотемпературной фазе намагниченность

$$M = \frac{\sum m_j \exp(-E_j/T)}{\sum \exp(-E_j/T)}, \quad (17)$$

где  $E_j = E_{0k} \pm AH_k$ ;  $E_{0k}$  — энергия иона в  $k$ -м направлении ориентации «легкой оси»;  $m_j$  — соответствующий магнитный момент,  $m_j = -\partial E_j/\partial H = \mp A \cos \varphi_k$ . Учитывая, что  $Z_0 = \sum \exp(-E_{0k}/T)$ , получим

$$M = A \frac{\sum p_k \cos \varphi_k \operatorname{sh}(HA \cos \varphi_k/T)}{\sum p_k \operatorname{ch}(HA \cos \varphi_k/T)}. \quad (18)$$

Уравнение (18) определяет среднюю намагниченность вдоль любого кристаллографического направления в зависимости от значений  $\cos \varphi_k$ . Для трех кристаллографических осей (111), (110), (100) в фазе ( $\eta\eta\eta$ ) получаем

$$M(111) = A \frac{(1-3p) \operatorname{sh}(HA/T) + p \operatorname{sh}(HA/3T)}{(1-3p) \operatorname{ch}(HA/T) + 3p \operatorname{ch}(HA/3T)},$$

$$M(110) = A \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{(1-2p) \operatorname{sh}(\sqrt{2}HA/\sqrt{3}T)}{2p + (1-2p) \operatorname{ch}(\sqrt{2}HA/\sqrt{3}T)},$$

$$M(100) = A \sqrt{\frac{1}{3}} \operatorname{th}(HA/\sqrt{3}T). \quad (19)$$

Зависимости  $M(H)$  для US ( $A=2.4 \mu_B$ ), полученные по (19) при  $T=4.2$  К, приведены на рис. 3. Здесь  $p=1.77 \cdot 10^{-3}$ ,  $p_4 \approx 99.98$ ,  $\bar{a} = -(3/2) T_c \ln 3$ ,  $T_c=180$  К. Из рис. 3 видно, что магнитный момент в модели I достигает насыщения  $\mu_s = 2.4 \mu_B$  при  $H \sim 50$  кЭ.

Таким образом, модель, учитывающая только парные взаимодействия, дает лишь качественное описание эксперимента. Во-первых, она не описывает спонтанного возникновения намагниченности при структурном фазовом переходе. Во-вторых, поля насыщения в 4–5 раз меньше наблюдае-

мых. В-третьих, скачок параметра порядка при фазовом переходе очень велик ( $\Delta \eta / \eta_{\max} = 2/3$ ). Учет многочастичных взаимодействий приведет к слагаемым более высоких степеней по компонентам параметра порядка в свободной энергии (см. (6)–(7)). Они уменьшат скачок  $|\eta|$  при  $T = T_c$ . При низких температурах они же обеспечат увеличение полей насыщения. Интересно, что предсказываемое моделью I значение магнитного момента насыщения больше, чем измеряемое нейтронами ( $\mu_s = 2.0 \mu_B$  [7]). Это следствие влияния пеллнейных обменных эффектов и внутренней энтропии состояния, не учитываемой в модели I [15].

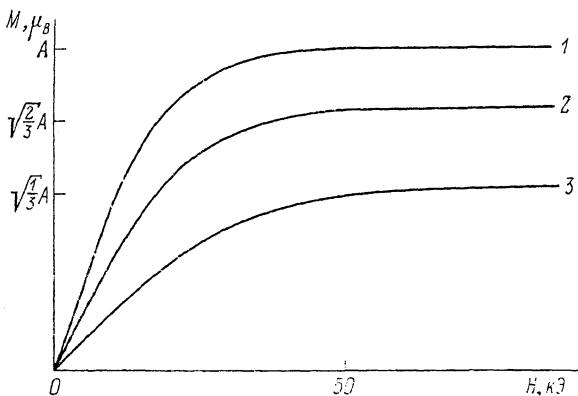


Рис. 3. Зависимость  $M(H)$  вдоль кристаллографических осей (111) (1), (110) (2), (100) (3), полученная в модели I для моноселенида урана.

## 5. Модель с четырехчастичным взаимодействием

Свободная энергия в такой модели (модель II) имеет вид

$$f = -a(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) - b(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i, \quad (20)$$

где  $b = -\delta/TN$ . Учет в (19) слагаемого  $(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)^2$  лишь несущественно изменит результат. Уравнения состояния модели II получаются циклической перестановкой индексов (1, 2, 3) из

$$-2a\eta_1 - 4b\eta_1^3 + \frac{1}{2} \ln \frac{p_2 p_3}{p_1 p_4} = 0. \quad (21)$$

Модель II допускает те же решения, что и I. Фаза  $(\eta 0 0)$  по-прежнему лабильна; фаза  $(\eta \eta \eta)$  стабильна при

$$a \leq \frac{1}{2p} - 6b\eta^2, \quad a \leq \frac{1}{8p(1-3p)} - 6b\eta^2, \\ a = \frac{1}{2(4p-1)} \ln \frac{p}{1-3p} - 4b\eta^2. \quad (22)$$

Скачок вероятности в точке перехода зависит от интенсивности многочастичных взаимодействий

$$3\left(p + \frac{1}{4}\right) \ln \frac{p}{1-3p} + 2 \ln 4(1-3p) + \frac{3}{8} b(4p-1)^2 = 0. \quad (23)$$

Он определяет температуру перехода согласно

$$a_c = \frac{2}{3(4p-1)^2} \left[ 3\left(3p + \frac{1}{4}\right) \ln \frac{p}{1-3p} + 4 \ln 4(1-3p) \right]. \quad (24)$$

Заметим, что величина  $p$  в точке перехода всегда меньше тех значений  $p$ , при которых фаза I теряет устойчивость

$$\frac{1}{2(4p-1)} \ln \frac{p}{1-3p} - \frac{1}{8p(1-3p)} + b(4p-1)^2 = 0, \quad (25)$$

а температура перехода ниже температуры потери устойчивости

$$a = \frac{3}{4(4p-1)} \ln \frac{p}{1-3p} - \frac{1}{16p(1-3p)} > a_c > 2. \quad (26)$$

Таким образом, переход между фазами 0 и I всегда 1-го рода. Фазовая диаграмма модели приведена на рис. 4.

Модель II не учитывает трехчастичных взаимодействий. Их учет приводит к стабилизации фаз I и II при определенных соотношениях между интенсивностями трех- и четырехчастичных взаимодействий. Их стабильность при  $T=0$  нужно понимать так же, как и стабильность состояния с сокращенным спином в [15]. В монохалькогенидах фазы I и II не наблюдаются.

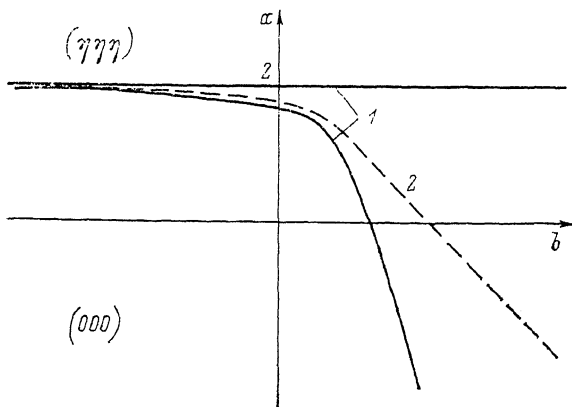


Рис. 4. Фазовая диаграмма модели II на плоскости  $(a, b)$ .

1 — линии устойчивости, 2 — линии переходов 1-го рода (23)—(24).

Подбирая значения интенсивностей взаимодействия, например, для US, потребуем, чтобы термодинамический путь, соответствующий изменению температуры, т. е. прямая вида  $a=kb$  на рис. 4, пересекал линию равенства энергий фаз при  $T=T_c=180$  К и чтобы  $H_A=200$  кЭ при 4.2 К. Это приводит к тому, что по модели II интенсивности парных взаимодействий значительно меньше четырехчастичных:  $\tilde{a} = -1.5 \cdot 10^{-5} \tilde{b} \eta^2$ . Это, конечно, результат неполноты модели.

## 6. Учет взаимодействий в магнитной подсистеме

В ферромагнетиках энергию магнитной подсистемы можно учесть с помощью слагаемых  $AM^2$  и  $BM^4$ . Взаимодействие намагниченности  $M$  со степенью упорядоченности ориентации длинных осей атомов имеет вид  $M_x M_y \eta_3 + M_x M_z \eta_2 + M_y M_z \eta_1$ . Следовательно,

$$\begin{aligned} |f| = & -a(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) - c(M_x M_y \eta_3 + M_x M_z \eta_2 + M_y M_z \eta_1) - \\ & - AM^2 - BM^4 + \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i. \end{aligned} \quad (27)$$

Уравнения состояния модели III получаются одновременной циклической заменой  $(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1)$ ,  $(x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x)$  в уравнениях

$$\begin{aligned} -2a\eta_1 - cM_y M_z + \frac{1}{2} \ln \frac{p_2 p_3}{p_1 p_4} & = 0, \\ -2AM_x - 4BM_x M^2 - c(M_y \eta_3 + M_z \eta_2) & = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Система (28) допускает существование следующих различающихся по симметрии фаз: 0) (0, 0, 0), (0, 0, 0); I) ( $\eta \eta \eta$ ) (0 0 0) типа «легкая ось» ( $\eta < 0$ );  $\bar{I}$ ) ( $\eta \eta \eta$ ) (0 0 0) типа «легкая плоскость» ( $\eta > 0$ ); II) и II') две изоструктурные фазы ( $\eta \eta \eta$ ) (M M M) типа «легкая ось»;  $\bar{II}$ ) ( $\eta \eta \eta$ ) (M M M) типа «легкая плоскость»; III) ( $\eta$  0 0) (0M±M) (знаки «+» и «-» соответствуют разным доменам); IV) ( $\eta$  0 0) (M 0 0). Фаза IV в модели III всегда лабильна. Области существования остальных фаз определяются знаком  $c$  в (27). При  $c > 0$  существуют фазы 0,  $\bar{I}$ ,  $\bar{II}$  и III, т. е. нельзя

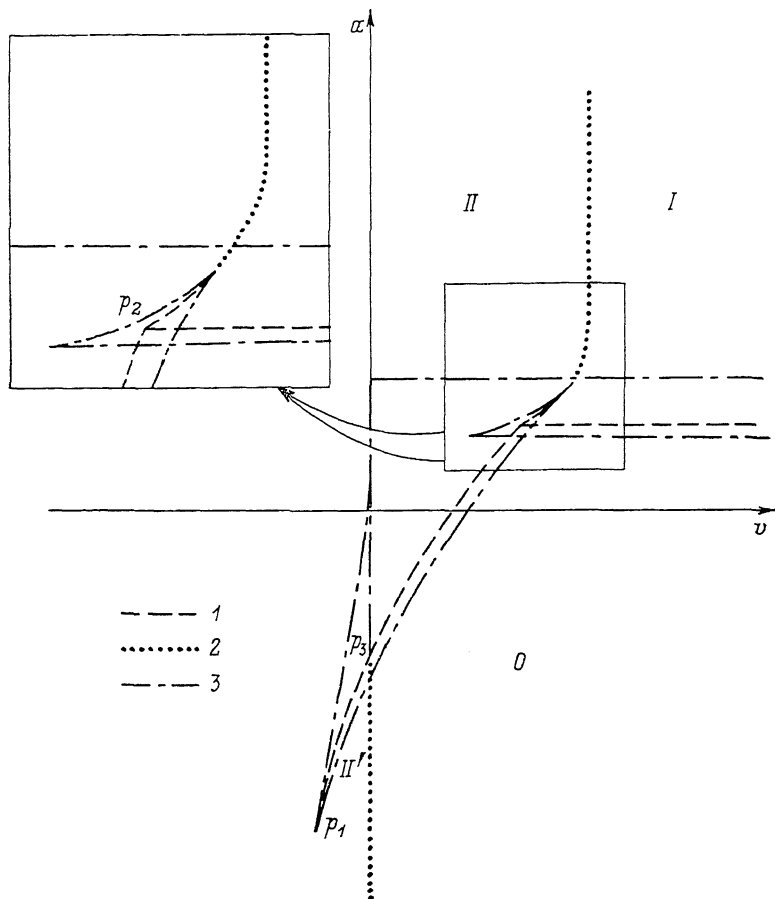


Рис. 5. Фазовая диаграмма модели III на плоскости ( $v$ ,  $a$ ).

1 — линии переходов 1-го рода, 2 — линии переходов 2-го рода; 3 — линии устойчивости.

$$p_1 \left( \frac{1 - \ln 3}{6\bar{\alpha}}, \frac{3}{2}(1 - \bar{\alpha}) \right), p_2 \left( \frac{1}{3}, \frac{3}{2} \ln 3 \right), p_3 \left( 0, \frac{3}{2}(\ln 3 - \bar{\alpha}) \right).$$

описать переход в структуру типа «легкая ось». Следовательно, для мональкогенидов урана  $c < 0$ , и могут быть устойчивы фазы 0, I, II и II'. Фазовая диаграмма в координатах ( $v$ ,  $a$ ), где  $v = A/c$ ,  $\bar{\alpha} = -c^2/18B$ , приведена на рис. 5.

Фаза (0 0 0) (0 0 0) устойчива при  $v \geq 0$ ,  $a \leq 2$ . Для фазы I уравнение состояния имеет вид (10), но есть дополнительное к (9) ограничение на устойчивость. Устойчивость фазы ( $\eta \eta \eta$ ) (M M M) определяется соотношениями

$$v \leq -\eta, \quad a \leq \frac{1}{8p(1-3p)} - \frac{3}{2}\bar{\alpha},$$

$$a = \frac{1}{2(4p-1)} \ln \frac{p}{1-3p} - \frac{3}{2}\bar{\alpha} \left( 1 + \frac{v}{\eta} \right), \quad M^2 = -\frac{A+c\eta}{6B}. \quad (29)$$



При  $v \geq v_0$ ,  $p \leq p_0$  устойчивость фазы определяется первым из неравенств (29). Линия устойчивости фазы II при этом совпадает с линией потери устойчивости фазы I и является линией переходов 2-го рода. При  $v \leq v_0$ ,  $p \geq p_0$  эта линия переходит в кривую, определяемую вторым из неравенств (29)

$$v = -\frac{1}{3\bar{x}} \left( \frac{4p-1}{8p(1-3p)} - \frac{1}{2} \ln \frac{p}{1-3p} \right),$$

$$a = \frac{1}{8p(1-3p)} - \frac{3}{2} \bar{a}. \quad (30)$$

При  $v < 0$ , кроме фазы II с  $p < 1/6$ , возникает изоструктурная фаза II' с  $1/6 < p < 1/4$ . В точке  $p' = (1/6)$  ( $v' = (1 - \ln 3)/6 \bar{a}$ ,  $a' = 3(1 - \bar{a})/2$ ) эти фазы становятся неразличимы. Фазовый переход между фазами 0 и II' происходит вторым родом при  $v=0$ . Переход 1-го рода между 0 и I происходит на линии  $a = (3/2) \ln 3$ . Линия фазового перехода 2-го рода между I и II

$$a = -\frac{1}{4v} \ln \frac{1-2v}{1+6v} \quad (31)$$

в трикритической точке превращается в линию перехода 1-го рода, заканчивающуюся в точке  $v=1/3$ ,  $a=(3/2) \ln 3$ . В этой же точке заканчивается линия перехода 1-го рода между фазами 0 и II, непрерывно переходящая в точке  $v=0$ ,  $a=3(\ln 3 - \bar{a})/2$  в линию изоструктурного фазового перехода между фазами II и II'. В модели III, как видно из рис. 5, переход  $0 \rightarrow II$  происходит всегда первым родом. Существует возможность цепочки фазовых превращений  $0 \rightarrow I \rightarrow II$ , в которой возникновение намагниченности происходит без скачка.

Таким образом, наблюдаемую экспериментально в монохалькогенитах урана при низких температурах гигантскую магнитную анизотропию с осью легкого намагничивания вдоль оси третьего порядка в кристалле можно объяснить в адиабатическом приближении в рамках гипотезы о несферичности атома урана [2-4]. Возникновение анизотропии связано с упорядочением «легких» осей несферичных атомов, статистически распределенных по четырем направлениям (111), (11 $\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}$ 1) и ( $\bar{1}$ 11).

Модель, учитывающая только парные взаимодействия между несферическими атомами и конфигурационную энтропию, связанную с разориентацией их длинных осей, лишь качественно описывает переход в упорядоченную фазу типа «легкая ось» с ошибкой в предсказании полей анизотропии в 4-5 раз.

Учет многочастичных и магнитных взаимодействий позволяет устранить количественные расхождения теории и эксперимента.

Подчеркнем, что предлагаемая модель гигантской магнитной анизотропии одновременно отвечает на вопрос, почему при огромной плотности возбужденных уровней, предсказываемой теорией, не учитывающей форму атома урана, во многих его соединениях в широком температурном интервале хорошо выполняется закон Кюри Вейсса.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Белов К. П. Магнотриксционные явления и их техническое происхождение. М.: Наука, 1987. С. 159.
- [2] Гекстра Г., Кап Дж. Химия урана // Актиниды. М.: ИЛ. 1955. С. 111.
- [3] Иванов О. С., Вадаева Т. А., Софронова Р. М. и др. Диаграммы состояния и фазовые превращения сплавов урана. М.: Наука, 1972. С. 251.
- [4] Чачхиани Л. Г., Чачхиани З. Б. Интерметаллические соединения урана. Тбилиси: Наука, 1990. С. 393.
- [5] Wedgwood F. A. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 17. P. 2427-2444.
- [6] Wedgwood F. A. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 21. P. 3012-3020.
- [7] du Plessis P. de V. // J. Magn. Mang. Mat. 1986. V. 54/57. P. 537-538.
- [8] Vogt O. // Physica. 1980. V. 102B. N 2. P. 206-211.

- [9] Чочерников В. И., Шавишвили Т. М., Плетюшкин В. А., Словянских В. К. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 1715—1720.
- [10] Урсу И. Магнитный резонанс в соединениях урана. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 216.
- [11] Чачхиани Л. Г., Нуцубидзе П. В. // Тез. докл. Всес. совещ. «Электронные свойства оксидов, фторидов и халькогенидов и *f*-элементов». Одесса, 1987.
- [12] Knott H. W., Lander G. H., Mueller M. H., Vogt O. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 9. P. 4159—4165.
- [13] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1962. С. 702.
- [14] Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. С. 268.
- [15] Нагаев Э. Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. М.: Наука, 1988. С. 230.

Грузинский технический университет  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
22 октября 1990 г.