

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В НЕКОТОРЫХ БОРАЦИТАХ

Д. Г. Санников

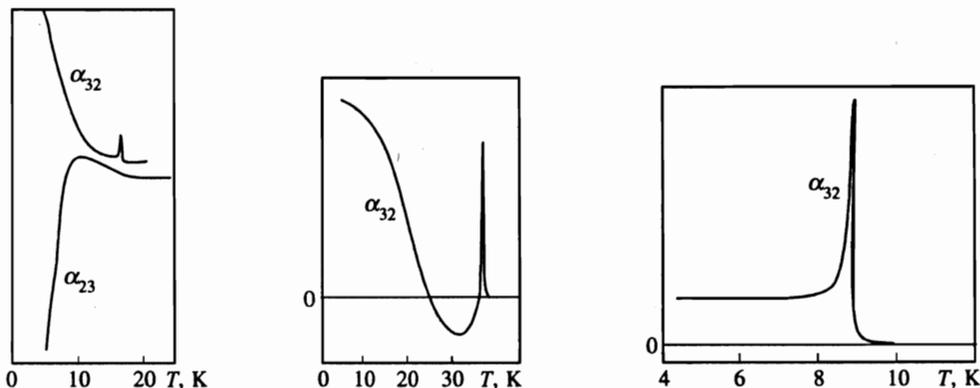
Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 мая 1996 г.

Объясняется узкий пик температурной зависимости компоненты α_{32} тензора магнитоэлектрического эффекта возле точки перехода $T = T_c$ в фазу $m'm2'$, наблюдаемый в борацитах. Используется феноменологический подход, основанный на симметрии кубической фазы кристаллов. Изменение знака компонент α_{23} и α_{32} , наблюдаемое в некоторых борацитах при понижении температуры предлагается связать с низким значением T_c .

Борациты — большое семейство кристаллов с общей формулой $M_3V_7O_{13}X$, где M — ион двухвалентного металла, X — ион галогена. В Co-Br, Co-I, Ni-Cl и некоторых других борацитах при понижении температуры T наблюдается последовательность фазовых переходов из кубической фазы $T'_d = \bar{4}3m1'$ (C_0 -фаза) в орторомбические фазы: сначала $C'_{2v} = mm21'$ (C_1 -фаза), а затем $C_{2v}(C_s) = m'm2'$ (C_2 -фаза). Верхний по температуре переход первого рода при $T = T_0$ ($T_0 = 466$ К для Co-Br борацита) является несобственным сегнетоэлектрическим ферроэластическим переходом и происходит с изменением трансляционной симметрии кристалла. Нижний переход второго рода при $T = T_c$ является одновременно несобственным сегнетоэлектрическим ферроэластическим и слабым ферромагнитным переходом. В C_2 -фазе наблюдаются температурные зависимости компонент α_{32} и α_{23} тензора α_{ik} магнитоэлектрического эффекта [1–3]. Характерными особенностями этих зависимостей являются острый пик $\alpha_{32}(T)$ возле $T = T_c$ и изменение знака $\alpha_{32}(T)$ или $\alpha_{23}(T)$ на некотором удалении от T_c в отдельных случаях (см. рисунок).

Цель данной работы — теоретическое рассмотрение зависимостей $\alpha_{32}(T)$ и $\alpha_{23}(T)$



Температурные зависимости компонент α_{32} и α_{23} магнитоэлектрического тензора в фазе $m'm2'$ борацитов: 1 — Co-Br [1], 2 — Co-I [2], 3 — Ni-Cl [3]

в рамках феноменологического подхода (см. также [4]). В согласии с экспериментальными данными [5], будем полагать, что при фазовом переходе $C_1 - C_2$ трансляционная симметрия кристалла не меняется. Это означает, что параметр порядка преобразуется по одному из неприводимых представлений точечной группы симметрии кристалла. Основой для дальнейшего рассмотрения будет служить симметрия кубической C_0 -фазы. Это позволит, в частности, сравнивать значения различных коэффициентов в полученных выражениях для α_{32} , α_{23} и других величин.

Два трехмерных представления точечной группы T_d^1 приводят к группе $C_{2v}(C_3)$. По одному из них (F_{1m}) преобразуется вектор магнитного момента M_i . При этом C_2 -фаза оказывается обычной (обменной) ферромагнитной фазой. Анализ показывает, что этот случай не согласуется с экспериментальными данными и поэтому не будет рассматриваться. По другому представлению (F_{2m}) преобразуется вектор тороидного момента T_i (обсуждение третьего дипольного момента T_i в электродинамике, см. в [6]). Будем рассматривать T_i как параметр порядка для фазового перехода $C_1 - C_2$. Составим инварианты низших степеней по T_i , а также по векторам поляризации P_i и намагниченности M_i .

Необходимо принять во внимание, что системы координат кубической и орторомбической фаз разные. Одна повернута относительно другой на угол 45° вокруг оси z . Координаты кубической фазы x, y, z и орторомбической фазы x_1, x_2, x_3 связаны соотношениями

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), & y &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_1 + x_2), & z &= x_3, \\ x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y), & x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y), & x_3 &= z. \end{aligned} \quad (1)$$

Будем записывать инварианты в обеих системах координат.

Параметр порядка фазового перехода $C_0 - C_1$ — шестикомпонентный. Он преобразуется по шестимерному представлению пространственной группы $T_d^5 = F\bar{4}3c$ C_0 -фазы [7]. Обозначим через R^2 квадрат параметра порядка. Только эта величина и понадобится в дальнейшем, поскольку фазовый переход $C_0 - C_1$ самостоятельного интереса для нас не представляет.

Часть термодинамического потенциала, зависящая от R^2 и P_i , может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} &\alpha R^2 + \frac{1}{2}\beta R^4 + \frac{1}{2}\kappa P^2 - \sigma P_z R^2 - \mathbf{PE}, \\ &P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2, \\ &\mathbf{PE} = P_x E_x + P_y E_y + P_z E_z = P_1 E_1 + P_2 E_2 + P_3 E_3. \end{aligned} \quad (2)$$

Тот факт, что переход $C_0 - C_1$ — первого рода, не имеет существенного значения и мы будем рассматривать его как если бы он был переходом второго рода, т. е. положим $\beta > 0$ и пренебрежем инвариантом γR^6 в (2). Это не повлияет на окончательные результаты. В смешанном инварианте $P_z R^2$ сохранена только одна компонента P_z вектора P_i . Предполагается для определенности, что в C_1 -фазе кристалл однодоменный и спонтанная поляризация направлена вдоль оси z . Тот факт, что компонента P_z связана, на самом деле, с некоторой квадратичной комбинацией компонент параметра порядка не имеет существенного значения, т. е. эту комбинацию можно заменить на R^2 , что и сделано в (2).

Часть потенциала, зависящая от T_i , а также от R^2 и P_i , может быть представлена в виде

$$\frac{1}{2}AT^2 + \frac{1}{4}CT^4 - DR^2T^2. \quad (3)$$

Заметим, что одинаковое обозначение абсолютного значения вектора T_i и температуры вряд ли может привести к недоразумению. Есть еще один независимый инвариант четвертой степени по T_i :

$$cI_{T^4} = c(T_x^2T_y^2 + T_z^2T_x^2 + T_y^2T_z^2) = \frac{1}{4}c(T_1^2 - T_2^2)^2 + c(T_1^2 + T_2^2)T_3^2.$$

Однако это инвариант релятивистский, он мал по сравнению с обменным инвариантом CT^4 , и поэтому им можно пренебречь. Еще один релятивистский инвариант имеет вид

$$dI_{PT^2} = d(P_xT_yT_z + P_yT_zT_x + P_zT_xT_y) = -d(P_1T_1 - P_2T_2)T_3 - \frac{1}{2}dP_3(T_1^2 - T_2^2). \quad (4)$$

Хотя им можно пренебречь по сравнению с обменным инвариантом DR^2T^2 , однако с его помощью можно видеть, как трехмерное представление кубической C_0 -фазы расщепляется на три одномерных представления ромбической C_1 -фазы. Инвариант (4) перенормирует коэффициент A при T^2 в (2):

$$\frac{1}{2}(A - dP_3)T_1^2 + \frac{1}{2}(A + dP_3)T_2^2 + \frac{1}{2}AT_3^2. \quad (5)$$

Для того чтобы произошел фазовый переход $C_1 - C_2$, коэффициент A должен уменьшаться с температурой, проходя через нуль. Как видно из (5), один из коэффициентов $A \mp dP_3$ обращается в нуль раньше других, поскольку в C_1 -фазе P_3 имеет спонтанное значение. Предположим, что это коэффициент при T_1^2 , т. е. $dP_3 > 0$. Тогда в C_2 -фазе возникает спонтанное значение T_1 , и компонента T_1 является параметром порядка для перехода $C_1 - C_2$. Выбор T_1 в качестве параметра порядка обеспечивает возникновение спонтанного значения компоненты M_2 в C_2 -фазе (см. ниже).

Часть потенциала, зависящую от M_i , можно представить в виде

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}BM^2 + aI_{PMT} - 2bI_{MT^3} - \mathbf{MH}, \\ I_{PMT} &= [PM]T = (P_yM_z - P_zM_y)T_x + (P_zM_x - P_xM_z)T_y + (P_xM_y - P_yM_x)T_z = \\ &= (P_2M_3 - P_3M_2)T_1 + (P_3M_1 - P_1M_3)T_2 + (P_1M_2 - P_2M_1)T_3, \\ I_{MT^3} &= M_xT_x(T_y^2 - T_z^2) + M_yT_y(T_z^2 - T_x^2) + M_zT_z(T_x^2 - T_y^2) = \\ &= \frac{1}{2}(M_2T_1 - M_1T_2)(T_1^2 - T_2^2) - (M_2T_1 + M_1T_2)T_3^2 + 2M_3T_1T_2T_3. \end{aligned} \quad (6)$$

Из вида инварианта I_{MT^3} следует, что в C_2 -фазе возникает спонтанное $M_2 \propto T_1^3$.

Выше не рассматривались инварианты, содержащие тензор деформации u_{ik} . Между тем, компоненты u_{yz}, u_{zx}, u_{xy} преобразуются так же, как P_x, P_y, P_z и, следовательно, играют столь же существенную роль. Однако, если учесть эти компоненты, а затем исключить их из потенциала, взяв производные по ним, то получим те же выражения (2)–(6), но с перенормированными коэффициентами $\beta, \kappa, \sigma, d, a, b$. Поэтому можно считать,

что такая операция исключения u_{ik} уже проделана и коэффициенты в (2)–(6) перенормированные.

Если выразить P_i и M_i через E_i и H_i из (2) и (6):

$$P = \frac{1}{x}E, \quad M = \frac{1}{B}H \quad (7)$$

и подставить (7) в (6), то получим инвариант

$$\frac{a}{\kappa B} [EH]T. \quad (8)$$

Из (8) следует, что векторное произведение $[EH]$ может рассматриваться как обобщенная сила, сопряженная обобщенной координате T — тороидному моменту. В скрещенных полях $E_3 \neq 0$ и $H_2 \neq 0$ или $E_2 \neq 0$ и $H_3 \neq 0$ фазовый переход второго рода $C_1 - C_2$ размывается, поскольку эти поля индуцируют тороидное упорядочение в C_1 -фазе, устраняя различие в симметрии фаз C_1 и C_2 . Наличие инварианта (8) приводит к существованию недиагональных компонент тензора α_{ik} магнитоэлектрического эффекта в фазе со спонтанным тороидным моментом. Можно сказать, что возникновение при фазовом переходе недиагональных компонент тензора α_{ik} в низкосимметричной фазе — наиболее характерная особенность (ферро)тороидного фазового перехода. Заметим, что фазовый переход в борците Ni-I рассматривался как (ферро)тороидный переход в [8].

Итак, термодинамический потенциал состоит из трех частей: (2), (3) и (6). Сохраним в этом потенциале только одну компоненту T_1 вектора T_i , положив $T_2 = T_3 = 0$. Рассмотрим сначала только компоненты P_3 и M_2 векторов P_i и M_i . Компоненты P_2 и M_3 будут рассмотрены отдельно (см. ниже). В итоге имеем:

$$\begin{aligned} \Phi(R^2, P_3, M_2, T_1) = & \alpha R^2 + \frac{1}{2}\beta R^4 + \frac{1}{2}\kappa P_3^2 - 6P_3R^2 + \frac{1}{2}(A - dP_3)T_1^2 + \\ & + \frac{1}{4}CT_1^4 - DR^3T_1^2 + \frac{1}{2}BM_2^2 - aP_3M_2T_1 - bM_2T_1^3 - P_3E_3 - M_2H_2. \quad (9) \end{aligned}$$

Рассмотрим C_1 -фазу, в которой $T_1 = 0$, $M_2 = 0$. Дифференцируя потенциал (9) по переменным R^2 и P_3 и полагая $T_1 = 0$, получим

$$\begin{aligned} \Phi_{R^2} = \alpha + \beta R^2 - \sigma P_3 = 0, \\ \Phi_{P_3} = \kappa P_3 - \sigma R^2 - E_3 = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь и далее индексы обозначают для краткости производные, например, $\Phi_{R^2} = \partial\Phi/\partial(R^2)$.

Решая систему уравнений (10) при $E_3 = 0$, получим

$$P_3 = \frac{\sigma}{\kappa}R^2, \quad R^2 = -\frac{\alpha}{\beta}, \quad \bar{\beta} \equiv \beta - \frac{\sigma^2}{\kappa}, \quad \bar{\kappa} \equiv \kappa - \frac{\sigma^2}{\beta}. \quad (11)$$

Напомним, что фазовый переход $C_0 - C_1$ на самом деле первого рода и поэтому второе выражение в (11) дает неверную зависимость $R^2(T)$. Однако можно использовать только первое выражение в (11), полагая, что зависимость $P_3(T)$ известна из эксперимента.

Рассмотрим C_2 -фазу, в которой все переменные R^2 , P_3 , M_2 и T_1 отличны от нуля, т.е. имеют спонтанные значения. Переменную R^2 , которая не представляет самостоятельного интереса, удобно исключить из потенциала (9). Дифференцируя (9) по R^2 ,

получим

$$\begin{aligned}\Phi_{R^2} &= \alpha + \beta R^2 - \sigma P_3 - DT_1^2 = 0, \\ R^2 &= R_0^2 + \frac{\sigma}{\beta} P_3 + \frac{D}{\beta} T_1^2, \quad R_0^2 \equiv -\frac{\alpha}{\beta}.\end{aligned}\quad (12)$$

Подставив (12) в (9), найдем

$$\begin{aligned}\Phi &= \Phi_0 + \frac{1}{2} \bar{\kappa} P_3^2 - \sigma R_0^2 P_3 + \frac{1}{2} \bar{A} T_1^2 + \frac{1}{4} \bar{C} T_1^4 - \frac{\sigma D}{\beta} P_3 T_1^2 + \\ &+ \frac{1}{2} B M_2^2 - a P_3 M_2 T_1 - b M_2 T_1^3 - P_3 E_3 - M_2 H_2, \\ \Phi_0 &\equiv -\frac{1}{2} \beta R_0^4, \quad \bar{A} \equiv A - 2D R_0^2, \quad \bar{C} \equiv C - \frac{2D^2}{\beta}.\end{aligned}\quad (13)$$

В (13) пренебрегается инвариантом $dP_3 T_1^2$ как релятивистски малым по сравнению с инвариантом $(\sigma D/\beta) P_3 T_1^2$. Преимущество потенциала (13) по сравнению с потенциалом (9) состоит не только в меньшем числе переменных (трех вместо четырех), но также в прямой связи между P_3 и T_1^2 (а не опосредованно через R^2 , как в (9)).

Дифференцируя (13) по переменным P_3 , M_2 и T_1 , получим систему уравнений

$$\begin{aligned}\Phi_{P_3} &= \bar{\kappa} P_3 - \sigma R_0^2 - \frac{\sigma D}{\beta} T_1^2 - a M_2 T_1 - E_3 = 0, \\ \Phi_{M_2} &= B M_2 - a P_3 T_1 - b T_1^3 - H_2 = 0, \\ \Phi_{T_1} &= \bar{A} T_1 + \bar{C} T_1^3 - \frac{2\sigma D}{\beta} P_3 T_1 - a P_3 M_2 - 3b M_2 T_1^2 = 0.\end{aligned}\quad (14)$$

Решая систему двух первых уравнений (14), которые линейны по P_3 и M_2 , при $E_3 = 0$ и $H_2 = 0$ получим

$$P_3 = P_0 + \frac{\sigma D}{\beta \bar{\kappa}} T_1^2, \quad M_2 = \frac{a P_0}{B} T_1 + \frac{1}{B} \left(\frac{\sigma D}{\beta \bar{\kappa}} a + b \right) T_1^3.\quad (15)$$

В (15) вместо величины R_0^2 , фигурирующей в (12)–(14), подставлена P_0 :

$$P_0 \equiv \frac{\sigma}{\bar{\kappa}} R_0^2 = \frac{\sigma}{\bar{\kappa}} \frac{(-\alpha)}{\beta} = \frac{\sigma}{\bar{\kappa}} \frac{(-\alpha)}{\beta},$$

где последнее выражение совпадает с (11) для P_3 в C_1 -фазе. Поэтому первый член P_0 в (15) для P_3 в C_2 -фазе можно рассматривать как часть P_3 , получаемую экстраполяцией экспериментальной зависимости $P_3(T)$ из C_1 -фазы в C_2 -фазу.

Подставляя решения (15) в третье уравнение (14) и решая его, получим

$$\begin{aligned}T_1^2 &= \frac{-\bar{A}}{\bar{C}}, \quad \bar{A} \equiv \bar{A} - \frac{2\sigma D}{\beta} P_0 - \frac{a^2}{B} P_0^2 = A - \frac{2\kappa D}{\sigma} P_0 - \frac{a^2}{B} P_0^2, \\ \bar{C} &\equiv \bar{C} - \frac{2\sigma^2 D^2}{\beta^2 \bar{\kappa}} = C - \frac{2D^2}{\beta}.\end{aligned}\quad (16)$$

В коэффициенте \tilde{A} сохранены все слагаемые, поскольку \tilde{A} обращается в нуль в точке перехода $C_1 - C_2$. Даже последнее и наименьшее слагаемое в \tilde{A} оказывается существенным при дальнейших расчетах.

Найдем восприимчивости: диэлектрическую $\chi_{33} = P_{3E_3}$, магнитную $k_{22} = M_{2H_2}$ и магнитоэлектрическую $\alpha_{32} = P_{3H_2} = M_{2E_3}$, где индексы, как и ранее, обозначают производные, например, $P_{3H_2} \equiv \partial P_3 / \partial H_2$. Возьмем полные производные по E_3 и H_2 от уравнения (14). В результате получим систему трех плюс трех уравнений, которые запишем в единой форме:

$$\begin{aligned} \Phi_{P_3 P_3} P_{3E_3(H_2)} + \Phi_{P_3 M_2} M_{2E_3(H_2)} + \Phi_{P_3 T_1} T_{1E_3(H_2)} &= 1(0), \\ \Phi_{M_2 P_3} P_{3E_3(H_2)} + \Phi_{M_2 M_2} M_{2E_3(H_2)} + \Phi_{M_2 T_1} T_{1E_3(H_2)} &= 0(1), \\ \Phi_{T_1 P_3} P_{3E_3(H_2)} + \Phi_{T_1 M_2} M_{2E_3(H_2)} + \Phi_{T_1 T_1} T_{1E_3(H_2)} &= 0(0). \end{aligned} \quad (17)$$

Согласно (13) или (14)

$$\begin{aligned} \Phi_{P_3 P_3} &= \tilde{\kappa}, \quad \Phi_{P_3 M_2} = \Phi_{M_2 P_3} = -aT_1, \quad \Phi_{P_3 T_1} = \Phi_{T_1 P_3} = -\frac{2\sigma D}{\beta} T_1, \\ \Phi_{M_2 M_2} &= B, \quad \Phi_{M_2 T_1} = \Phi_{T_1 M_2} = -aP_3 - 3b\bar{T}_1^2, \quad \Phi_{T_1 T_1} = \bar{A} - 3\bar{C}\bar{T}_1^2 - \frac{2\sigma D}{\beta} P_3, \end{aligned} \quad (18)$$

где P_3 , M_2 и T_1 берутся из (15) и (16). Детерминант системы линейных уравнений (17) приводится к виду $2\tilde{\kappa}B\bar{C}\bar{T}_1^2$. Необходимо предположить (см. (11), (15)–(18)), что $\tilde{\beta} > 0$, $\tilde{\kappa} > 0$, $B > 0$ и $\bar{C} > 0$. Остальные коэффициенты σ , D , a и b имеют произвольные знаки.

Решая уравнения (17) для P_{3E_3} , M_{2H_2} и $P_{3H_2} = M_{2E_3}$, получим

$$\begin{aligned} \chi_{33} &= \frac{1}{\tilde{\kappa}} + \frac{2\sigma^2 D^2}{\beta^2 \tilde{\kappa}^2 \bar{C}}, \quad k_{22} = \frac{(aP_0)^2}{2B^2 \bar{C}} \frac{1}{\bar{T}_1^2} + \frac{1}{B}, \\ \alpha_{32} &= \frac{\sigma D a P_0}{\beta \tilde{\kappa} B \bar{C}} \frac{1}{\bar{T}_1} + \frac{1}{\tilde{\kappa} B} \left(a + \frac{3\sigma^2 D^2}{\beta^2 \tilde{\kappa} \bar{C}} a + \frac{3\sigma D}{\beta \bar{C}} b \right) \bar{T}_1. \end{aligned} \quad (19)$$

Из (17) и (18), полагая $T_1 = 0$, $M_2 = 0$, можно получить также восприимчивости χ_{33} и k_{22} в C_1 -фазе:

$$\chi_{33} = \frac{1}{\tilde{\kappa}}, \quad k_{22} = \frac{(aP_0)^2}{B^2 \bar{A}} + \frac{1}{B}, \quad (20)$$

где P_0 — поляризация в C_1 -фазе. В C_0 -фазе в согласии с (7)

$$\chi_{33} = \frac{1}{\kappa}, \quad k_{22} = \frac{1}{B}.$$

Рассмотрим температурные зависимости полученных выражений (15), (16), (19) и (20) для P_3 , M_2 , χ_{33} , k_{22} и α_{32} . Предполагаем, как обычно, что только один коэффициент \tilde{A} зависит от температуры линейно:

$$\tilde{A} = A_T(T - T_c). \quad (21)$$

Остальные коэффициенты предполагаются постоянными и равными их значениям в точке перехода $T = T_c$. Тогда в согласии с (16) получим

$$T_1^2 = \frac{A_T T_c}{\bar{C}} \frac{T_c - T}{T_c}. \quad (22)$$

Зависимость всех выражений от T в C_2 -фазе определяется их зависимостью от T_1 .

Второе слагаемое в (16) для P_3 — это спонтанная поляризация, которая возникает в C_2 -фазе дополнительно к той поляризации $P_0(T)$, которая существовала в C_1 -фазе (см. выше). Можно сказать, что фазовый переход $C_1 - C_2$ — несобственный сегнетоэлектрический (и ферроэластический) с индексом слабости $f = 2$: $\Delta P_3 \sim T_1^f$. Диэлектрическая восприимчивость χ_{33} испытывает при переходе $C_1 - C_2$ скачок вверх, что является характерной особенностью несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов (см., например, обзор [9]).

Если бы фазового перехода $C_0 - C_1$ не существовало, то переход $C_0 - C_2$ был бы несобственным ферромагнитным с $f = 3$: $M_2 \sim T_1^3$, см. (15) (скрытый антиферромагнетизм по терминологии [10]). Благодаря переходу $C_0 - C_1$ и, следовательно, наличию спонтанной поляризации P_0 в C_1 -фазе, C_2 -фаза является слабой ферромагнитной: $M_2 \sim T_1$, см. (15). Константа связи aP_0/B пропорциональна двум малым величинам: a/B и P_0 . Искажение C_1 -фазы по отношению к C_0 -фазе считается малым, т.е. принимается, что P_0 — величина малая даже вдали от температуры T_0 перехода $C_0 - C_1$.

Благодаря линейной связи между M_2 и T_1 в потенциале (13) магнитная восприимчивость k_{22} подчиняется закону Кюри–Вейсса в обеих фазах C_2 и C_1 (сравни (19) и (20)). Постоянная Кюри, пропорциональная квадрату константы связи aP_0/B , является очень малой величиной. Следовательно, пик k_{22} возле точки перехода $T = T_c$ должен быть очень острым. Вне узкой окрестности точки перехода $T = T_c$ восприимчивость k_{22} одинакова в обеих фазах и равна $1/B$.

Компонента α_{32} магнитоэлектрического тензора, которая отлична от нуля только в C_2 -фазе, содержит слагаемое обратно пропорциональное T_1 , см. (19). Коэффициент при T_1^{-1} пропорционален двум малым величинам a/B и P_0 . Следовательно, пик зависимости $\alpha_{32}(T)$ возле точки перехода $T = T_c$ узкий (но не столь узкий, как пик $k_{22}(T)$). Если определять ширину ΔT пика по его ширине при такой температуре, что первое слагаемое в (19) равно второму слагаемому, то получим оценку $\Delta T \sim P_0$ для α_{32} и $\Delta T \sim (aP_0/B)^2$ для k_{22} .

Пик зависимости $\alpha_{32}(T)$ в окрестности $T = T_c$ наблюдается в борацитах (см. рисунок). Поскольку знаки коэффициентов σ , D , a и b произвольные, то первое слагаемое в (19) для α_{32} , которое определяет пик $\alpha_{32}(T)$, и второе слагаемое, которое определяет последующую зависимость $\alpha_{32}(T)$, могут иметь как одинаковые, так и противоположные знаки (сравни зависимости в борците Co-I и в борацитах Co-Br , Ni-Cl на рисунке).

Рассмотрим теперь переменные P_2 и M_3 в термодинамическом потенциале, составленном из инвариантов (2), (3) и (6):

$$\Phi(P_2, M_3) = \frac{1}{2} \kappa P_2^2 + \frac{1}{2} B M_3^2 + a P_2 M_3 T_1 - P_2 E_2 - M_3 H_3. \quad (23)$$

Дифференцируя эту часть потенциала по переменным P_2 и M_3 , получим систему уравнений, дополнительную к системе (14):

$$\begin{aligned} \Phi_{P_2} &= \kappa P_2 + a T_1 M_3 - E_2 = 0, \\ \Phi_{M_3} &= B M_3 + a T_1 P_2 - H_3 = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Решая (24) при $E_2 = 0$ и $H_3 = 0$, получим

$$P_2 = 0, \quad M_3 = 0. \quad (25)$$

Поскольку P_2 и M_3 равны нулю во всех фазах, то часть потенциала (23), добавленная к потенциалу (9), не меняет ранее проведенного рассмотрения и все полученные результаты остаются в силе.

Беря полные производные по E_2 и H_3 от уравнений (24), получим систему уравнений (сравни (17)):

$$\begin{aligned} \Phi_{P_1 P_1} P_2 E_1(H_3) + \Phi_{P_1 M_3} M_3 E_1(H_3) &= 1(0), \\ \Phi_{M_3 P_1} P_2 E_2(H_3) + \Phi_{M_3 M_3} M_3 E_2(H_3) &= 0(1), \end{aligned} \quad (26)$$

где согласно (23) или (24)

$$\Phi_{P_1 P_1} = \kappa, \quad \Phi_{P_1 M_3} = \Phi_{M_3 P_1} = aT_1, \quad \Phi_{M_3 M_3} = B. \quad (27)$$

Выражения для восприимчивостей $\chi_{22} = P_2 E_2$, $k_{33} = M_3 H_3$ и $\alpha_{23} = P_2 H_3 = M_3 E_2$, получаемые из (26) и (27), имеют вид

$$\chi_{22} = \frac{1}{\kappa}, \quad k_{33} = \frac{1}{B}, \quad \alpha_{23} = -\frac{a}{\kappa B} T_1, \quad (28)$$

где T_1 берется из (16). Выражения для χ_{22} и k_{33} в (28) справедливы во всех фазах C_2 , C_1 и C_0 , в то время как α_{23} отлично от нуля только в C_2 -фазе, где $T_1 \neq 0$.

Компоненты α_{23} и k_{33} (28) в отличие от компонент α_{32} и k_{22} (19) не имеют слагаемых, расходящихся в точке перехода $T = T_c$. Заметим, что если бы не существовало фазового перехода $C_0 - C_1$, то было бы $\alpha_{32} = -\alpha_{23} = aT_1/\kappa B$. Заметим еще, что все три слагаемых в α_{32} , пропорциональные T_1 в (19), имеют произвольные знаки и, вообще говоря, сравнимы по величине. Очевидно, что на основе выражения (28) нельзя объяснить изменение знака α_{23} , наблюдаемое в бораците Co-Vr (см. рисунок). Поэтому найдем следующие члены разложения α_{23} в ряд по степеням T_1^2 (сделать это для α_{32} значительно сложнее). Рассмотрим инварианты более высоких степеней по T_1^2 в потенциале (23) по сравнению с учтенными в (2), (3) и (6).

Одна часть этих инвариантов имеет вид

$$-\frac{1}{2} F P^2 T^2 - \frac{1}{2} \kappa' P^2 R^2 - \tau I_{P^3}, \quad I_{P^3} = P_x P_y P_z = -\frac{1}{2} (P_1^2 - P_2^2) P_3. \quad (29)$$

Существуют еще два независимых инварианта вида $P^2 T^2$: $f(\mathbf{P}T)^2$ и

$$\begin{aligned} f' I_{P^2 T^2} &= f'(P_x P_y T_x T_y + P_z P_x T_z T_x + P_y P_z T_y T_z) = \\ &= \frac{1}{4} f'(P_1^2 - P_2^2)(T_1^2 - T_2^2) + f'(P_1 T_1 + P_2 T_2) P_3 T_3. \end{aligned}$$

Оба этих инварианта релятивистские и ими можно пренебречь по сравнению с обменным инвариантом $F P^2 T^2$ в (29).

Еще одна часть инвариантов имеет вид

$$-\frac{1}{2} G M^2 T^2 - \frac{1}{2} G' (\mathbf{M}T)^2 - \frac{1}{2} B' M^2 R^2. \quad (30)$$

Инвариант $[MT]^2 = M^2T^2 - (MT)^2$ не является независимым, в то время как еще два инварианта

$$gI_{PM^2} = g(P_x M_y M_z + P_y M_z M_x + P_z M_x M_y) = -g(P_1 M_1 - P_2 M_2)M_3 + \\ + \frac{1}{2}gP_3(M_1^2 - M_2^2), \quad g'I_{M^2T^2} = g'(M_x M_y T_x T_y + M_z M_x T_z T_x + M_y M_z T_y T_z) = \\ = \frac{1}{4}g'(M_1^2 - M_2^2)(T_1^2 - T_2^2) + g'(M_1 T_1 + M_2 T_2)M_3 T_3,$$

которые имеют тот же порядок по T_1^2 , что и инварианты в (30), релятивистские и ими можно пренебречь.

Дополнительная к (29) и (30) часть инвариантов имеет вид

$$-a'_1 I_{PM^2T} - a'' I_{PM^2TR^2} - a''' I_{P^2MT} - a'_2 (I_{PM^2T^3} + I'_{PM^2T^3}), \\ I_{P^2MT} = P_x P_y (M_x T_y - M_y T_x) + P_z P_x (M_z T_x - M_x T_z) + P_y P_z (M_y T_z - M_z T_y) = \\ = -\frac{1}{2}(P_1^2 - P_2^2)(M_1 T_2 - M_2 T_1) - P_1 P_3 (M_2 T_3 - M_3 T_2) + P_2 P_3 (M_3 T_1 - M_1 T_3), \\ I_{PM^2T^3} = (P_y M_z + P_z M_y)T_x (T_y^2 - T_z^2) + (P_z M_x + P_x M_z)T_y (T_z^2 - T_x^2) + \\ + (P_x M_y + P_y M_x)T_z (T_x^2 - T_y^2) = \frac{1}{2}(P_2 M_3 + P_3 M_2)T_1 (T_1^2 - T_2^2 - 2T_3^2) + \\ + \frac{1}{2}(P_3 M_1 + P_1 M_3)T_2 (T_1^2 - T_2^2 + 2T_3^2) - 2(P_1 M_1 - P_2 M_2)T_1 T_2 T_3, \\ I'_{PM^2T^3} = (P_y M_z - P_z M_y)T_x (T_y^2 + T_z^2) + (P_z M_x - P_x M_z)T_y (T_z^2 + T_x^2) + \\ + (P_x M_y - P_y M_x)T_z (T_x^2 + T_y^2) = \frac{1}{2}(P_2 M_3 - P_3 M_2)T_1 (T_1^2 - T_2^2 + 2T_3^2) - \\ - \frac{1}{2}(P_3 M_1 - P_1 M_3)T_2 (T_1^2 - T_2^2 - 2T_3^2) + (P_1 M_2 - P_2 M_1)(T_1^2 + T_2^2)T_3. \tag{31}$$

Еще один инвариант

$$I'_{P^2MT} = P_x^2 (M_y T_y - M_z T_z) + P_y^2 (M_z T_z - M_x T_x) + P_z^2 (M_x T_x - M_y T_y) = \\ = -\frac{1}{2}(P_1^2 + P_2^2 - 2P_3^2)(M_1 T_2 + M_2 T_1) + P_1 P_2 (M_1 T_1 + M_2 T_2 - 2M_3 T_3),$$

а также инвариант $I_{PM^2T^3} - I'_{PM^2T^3}$ не дают вклада в потенциал (23), а только в потенциал (9).

В результате проведенного рассмотрения дополнительная к (24) часть потенциала может быть представлена в виде

$$\Delta\Phi(P_2, M_3) = -\frac{1}{2}F P_2^2 T_1^2 - \frac{1}{2}\kappa' P_2^2 R^2 - \frac{1}{2}\tau P_2^2 P_3 - \frac{1}{2}GM_3^2 T_1^2 - \\ - \frac{1}{2}B' M_3^2 R^2 - a' P_2 M_3 T_1^3 - a'' P_2 M_3 T_1 R^2 - a''' P_2 M_3 T_1 P_3, \tag{32}$$

где $a' \equiv a'_1 + a'_2$. Решение (25) не изменится, если добавить (32) к (23). Используем (12) и (15), для того чтобы исключить переменные R^2 и P_3 из (32). Подставив (12) и (15) в (32) и пренебрегая членами, пропорциональными P_0 , получим

$$\Delta\Phi(P_2, M_3) = -\frac{1}{2} \left(F + \frac{\kappa'D}{\beta} + \frac{\tau\sigma D}{\beta\kappa} \right) P_2^2 T_1^2 - \\ - \frac{1}{2} \left(G + \frac{B'D}{\beta} \right) M_3^2 T_1^2 - \left(a' + a'' \frac{D}{\beta} + a''' \frac{\sigma D}{\beta\kappa} \right) P_2 M_3 T_1^3. \quad (33)$$

Повторяя с суммой потенциалов (23) и (33) те же расчеты, что были проведены с (23), получим вместо (27)

$$\Phi_{P_2 P_2} = \kappa - \left(F + \frac{\kappa'D}{\beta} + \frac{\tau\sigma D}{\beta\kappa} \right) T_1^2, \\ \Phi_{P_2 M_3} = \Phi_{M_3 P_2} = a T_1 - \left(a' + a'' \frac{D}{\beta} + a''' \frac{\sigma D}{\beta\kappa} \right) T_1^3, \quad (34) \\ \Phi_{M_3 M_3} = B - \left(G + \frac{B'D}{\beta} \right) T_1^2.$$

Из (26) и (34) получим

$$\alpha_{23} = \frac{-a T_1 + (a' + a'' D/\beta + a''' \sigma D/\beta\kappa) T_1^3}{\left[\kappa - \left(F - \kappa' D/\beta + \tau\sigma D/\beta\kappa \right) T_1^2 \right] \left[B - \left(G - B' D/\beta \right) T_1^2 \right]}. \quad (35)$$

Из условий устойчивости $\Phi_{P_2 P_2} > 0$ и $\Phi_{M_3 M_3} > 0$ следует (см. (34)), что знаменатель выражения (35) всегда положителен. В числителе выражения (35) коэффициенты при T_1 и T_1^3 имеют, вообще говоря, одинаковый порядок величины и произвольные знаки. Поэтому числитель может обратиться в нуль, когда значение $(T_c - T)/T_c$, которое определяет величину T_1^2 (см. (22)) станет порядка единицы. Это возможно вдали от точки перехода $T = T_c$, однако особенностью рассматриваемых борацитов является малое T_c (см. рисунок). Поэтому уже при сравнительно небольших значениях $T_c - T$ знак α_{23} , так же как и знак α_{32} , мог бы измениться (см. рисунок). Очевидно, что приведенные рассуждения являются качественными и не изменятся, если учесть более высокие степени разложения по T_1^2 .

Сделаем следующее замечание. Хорошо известно, что в феноменологической теории фазовых переходов физический смысл параметра порядка не имеет существенного значения. Важны лишь его трансформационные свойства, т. е. то неприводимое представление группы симметрии исходной фазы кристалла, по которой он преобразуется. В этом смысле тороидный момент можно рассматривать как частный случай вектора антиферромагнетизма — такой, при котором в низкосимметричной фазе кристалла возникают недиагональные компоненты тензора магнитоэлектрического эффекта. Тороидное спиновое упорядочение предполагает образование замкнутого кольца спинов, в простейшем случае трех, и тороидного момента, перпендикулярного к плоскости расположения спинов. Такую структуру следовало бы искать в низкосимметричной фазе рассматриваемых борацитов. Однако эта задача находится вне рамок данной статьи.

В заключение подчеркнем, что первая особенность температурных зависимостей α_{ij} в борацитах (узкий пик $\alpha_{32}(T)$) в отличие от второй особенности (изменение знака α_{23} или α_{32}) имеет строгое объяснение в рамках рассматриваемого подхода, основанного на единственном предположении, что фазовый переход $C_1 - C_2$ является эквитрансляционным.

Автор признателен Г. Шмидту и Ж. П. Ривере за полезные и стимулирующие дискуссии, в значительной степени способствовавшие выполнению этой работы.

Литература

1. M. Clin, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Ferroelectrics* **79**, 173 (1988).
2. M. Clin, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Ferroelectrics* **108**, 213 (1990).
3. J.-P. Rivera and H. Schmid, *J. Appl. Phys.* **70**, 6410 (1991).
4. Н. Е. Чупис, *Физ. низк. темп.* **9**, 56 (1983).
5. M. Clin, H. Schmid, P. Schobinger, and P. Fischer, *Phase Transitions* **33**, 149 (1991).
6. В. М. Дубовик, Л. А. Тосунян, *Физика элементарных частиц и атомных ядер (ЭЧАЯ)* **14**, 1193 (1983).
7. V. Dvořák and J. Petzelt, *Czech. J. Phys. B* **21**, 1141 (1971); V. Dvořák, *Czech. J. Phys. B* **21**, 1250 (1971).
8. Д. Г. Санников, И. С. Желудев, *ФТТ* **27**, 1369 (1985).
9. А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, *УФН* **112**, 561 (1974).
10. И. Е. Дзялошинский, В. И. Манько, *ЖЭТФ* **46**, 1352 (1964).