

ПЬЕЗОМАГНЕТИЗМ В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ФТОРИДАХ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА

А. С. Боровик-Романов

Для экспериментального обнаружения пьезомагнетизма созданы специальные торсионные магнитные весы с прессом. В согласии с предсказаниями теории, у CoF_2 и MnF_2 обнаружено возникновение пьезомагнитных моментов m_i^p при наложении сдвиговых напряжений σ_{ik} . Величина пьезомагнитных модулей $\sim 10^{-3} \text{ G}(\kappa\Gamma / \text{см}^2)^{-1}$ для CoF_2 и $\sim 10^{-5} \text{ G}(\kappa\Gamma / \text{см}^2)^{-1}$ для MnF_2 . В рамках термодинамической теории проведен подробный анализ полученных результатов. Наряду с пьезомагнитным моментом, перпендикулярным направлению намагниченности подрешеток, эквивалентным хорошо изученному поперечному слабому ферромагнетизму, наблюдается момент, параллельный намагниченности подрешеток, эквивалентный до настоящего времени не наблюдавшемуся продольному слабому ферромагнетизму.

1. Введение

Вопрос о принципиальной возможности пьезомагнитного эффекта довольно долго являлся дискуссионным. Фогт [1] еще в 1928 г. рассмотрел все кристаллографические классы, в которых, по его мнению, из соображений симметрии возможен пьезомагнитный эффект, т. е. возникновение спонтанного магнитного момента при наложении упругих напряжений. Однако его рассмотрение было ошибочным, так как он не учитывал дополнительного для магнитных кристаллов элемента симметрии R , заключающегося в изменении знаков магнитных моментов на обратные [2]. Группа симметрии любого парамагнитного кристалла содержит преобразование R само по себе, и поэтому возникновение отличного от нуля спонтанного момента здесь невозможно. В веществах, обладающих магнитной структурой (ферромагнетики и антиферромагнетики), преобразование R входит только в комбинациях с другими элементами симметрии, откуда следует, что, в принципе, такие вещества могут быть пьезомагнитными [3,4]. Естественно, что наибольший интерес представляет изучение пьезомагнитного эффекта у антиферромагнетиков, которые не обладают в нормальных условиях макроскопическим спонтанным моментом. Дзялошинский [5] на основании рассмотрения магнитной симметрии указал ряд реально существующих антиферромагнетиков, в которых должен наблюдаться пьезомагнитный эффект. Позднее Тавгер [6] и Лэ Корре [7] определили пьезомагнитные тензоры для всех классов магнитной симметрии антиферромагнетиков.

Пьезомагнитный эффект в антиферромагнетиках тесно связан с явлением слабого ферромагнетизма, подробно изученного экспериментально у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8] и MnCO_3 и CoCO_3 [9,10]. Теоретическое рассмотрение этого явления [11,12] показало, что во многих случаях в одной и той же кристаллографической структуре возможно установление различных типов антиферромагнитного упорядочивания с различной магнитной симметрией. При этом магнитная симметрия у одних типов не допускает существования спонтанного ферромагнитного момента, в других типах антиферромагнетизму сопутствует слабый ферромагнетизм. Отсюда следует, что если при наложении напряжений на кристалл, не обладающий спонтанным моментом, кристалл деформируется таким образом, что его магнитная симметрия изменяется, то при этом в нем может возникнуть ферромагнитный момент.

Мы уже сообщали об обнаружении пьезомагнитного эффекта у фторидов кобальта и марганца [13]. Эти соединения переходят в антиферромагнитное состояние в удобной для исследования области температур: MnF_2 при $T_N = 66,5^\circ K$ [14], CoF_2 при $T_N = 37,7^\circ$ [15], так что уже при $20^\circ K$ намагниченность подрешеток в них близка к насыщению. Оба вещества имеют простую тетрагональную решетку (группа D_{4h}^{14} [16]). В антиферромагнитном состоянии спины ионов, находящихся в центре кристаллической ячейки, антипараллельны спинам ионов, расположенных в углах ячейки [17], как это показано на рис. 1. Дзялошинский показал [5, 18], что пьезомагнитный момент в этих соединениях должен наблюдаться по всем трем осям¹⁾, но только при наложении сдвиговых напряжений:

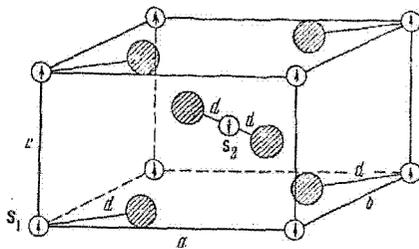


Рис. 1. Магнитная структура MnF_2 и CoF_2 . Светлые кружки — Mn, Co, заштрихованные — F

$$m_x^p = \Lambda_1 \sigma_{yz}, \quad m_y^p = \Lambda_1 \sigma_{xz}, \quad m_z^p = \Lambda_2 \sigma_{xy}. \quad (1)$$

В предварительном сообщении [13] мы указали на обнаружение «поперечного» пьезомагнитного момента ($\Lambda_1 \sigma_{xz}$). В настоящей статье дается более подробное описание результатов этих экспериментов, а также экспериментов по обнаружению «продольного» пьезомагнитного момента ($\Lambda_2 \sigma_{xy}$).

2. Аппаратура и образцы

Учитывая малость ожидаемого пьезомагнитного эффекта, мы остановились на весовом методе измерения магнитных моментов, как наиболее чувствительном из известных методов. Схема примененной нами аппаратуры изображена на рис. 2. Исследуемый образец 1, помещенный в гильзе 2 пресса 3, находится в неоднородном поле электромагнита 4, 5. Применение маленького электромагнита, помещенного непосредственно в сосуде Дьюара, позволило исключить все эффекты, связанные с намагничиванием материала, из которого изготавливался пресс.

Если образец обладает магнитным моментом m , то на него действует сила

$$F_z = CmH,$$

где постоянная $C = H^{-1} dH/dz$ зависит от расположения образца относительно полюсов магнита. При малых размерах магнита C меняется весьма заметно даже при небольших изменениях положения образца. Перед началом каждой серии измерений образец всегда помещался в область, где C имело максимальную величину. Тогда смещение образца на $\pm 0,1$ мм вызывало уменьшение константы C на $\sim 0,5\%$. Благодаря применению фотокомпенсационного устройства мы могли поддерживать постоянство положения образца с точностью до $\pm 0,03$ мм.

Для измерения силы F , действующей на образец, пресс 3 подвешен на вертикальных растяжках 6 из вольфрамовой проволоки диаметром 50 μ и длиной 10 см. Нижняя растяжка прикреплялась непосредственно к прессу, а верхняя крепилась к пластинке 7, жестко скрепленной с прессом посредством кварцевой палочки 8. Верхний конец верхней растяжки прикреплен к подвижному штоку 9. Вращением штока осуществляется коррекция нуля системы, а опуская его, можно арретировать весы. Пружина 10 поддерживает постоянное натяжение растяжек. Измерения велись компенсационным методом. Компенсирующий момент соз-

¹⁾ В статье Дзялошинского [5] в разложении термодинамического потенциала пропущен член, ответственный за возникновение пьезомагнитного момента вдоль оси z . Полный анализ этого вопроса дан в его диссертации [18].

нелинейностью сжатия сиффона и небольшими деформациями рычага. С этим же связан тот факт, что максимальная сила, действующая на образец (~ 7 кГ), была меньше расчетной.

Магнитные весы были снабжены фотокомпенсатором (применявшимся и в предыдущих наших работах), автоматически поддерживавшим ток через компенсационную катушку 11 таким, чтобы световой указатель, отраженный от зеркала, приклеенного к пластинке 7, оставался в нулевом положении (с точностью до смещения, необходимого для управления схемой фотокомпенсатора). В усилитель фотокомпенсатора была введена дифференцирующая цепочка, обеспечивавшая демпфировку магнитных весов²⁾.

Параметры компенсационной системы были такими, что момент в 1 дин·см создавался током в 830 μ А. Нестабильность показаний весов была примерно $\pm 0,3$ μ А. Таким образом, чувствительность можно оценить в $4 \cdot 10^{-4}$ дин·см. При образце весом 10 мг это давало чувствительность в измерении восприимчивости $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ CGSM/g при $H = 400$ Ое, что эквивалентно чувствительности в измерении магнитного момента в том же поле $\sim 10^{-3}$ CGSM/g.

Однако градуировка абсолютных показаний была не лучше 5%.

Все измерения пьезомагнитного эффекта производились при температуре жидкого водорода ($T = 20,4^\circ$ К).

В работе были использованы монокристаллы MnF_2 и CoF_2 , выращенные Н. Н. Михайловым и О. С. Зайцевым из расплава, помещавшегося в атмосфере паров HF. Кусочки кристаллов произвольной формы размером $\sim 0,3$ см³ ориентировались нужным образом на рентгеновском гониометре. После этого они опиливались вручную, в результате чего образец принимал форму прямоугольного параллелепипеда размером $1 \times 1 \times 2$ мм³. Такой параллелепипед своим торцом приклеивался клеем БФ-2 к нижнему концу штока. После этого шток вставлялся в специальную оправку и другой торец образца шлифовался строго перпендикулярно оси штока. Небольшой слой вакуумной замазки обеспечивал плотное прилегание образца ко дну гильзы. При наложении давления P на смонтированный таким образом образец в последнем возникали однородные напряжения: а) $\sigma_{ii} = p$ ($\sigma_{kk} = \sigma_{ll} = \sigma_{ik} = \sigma_{il} = \sigma_{kl} = 0$), если ось i была направлена вдоль длинного ребра образца, и б) $\sigma_{ik} = p/2$ ($\sigma_{ii} = \sigma_{kk} = p/2$, $\sigma_{ll} = \sigma_{il} = \sigma_{kl} = 0$), если оси i и k образовывали углы 45° с длинным ребром образца (см. рис. 4).

3. Результаты

Основные измерения проводились с кристаллом CoF_2 , в котором оси были направлены следующим образом: $i \rightarrow x$, $k \rightarrow z$, $l \rightarrow y$ (см. рис. 4, Б). При этом магнитное поле было направлено вдоль оси y . На рис. 5 приведена зависимость магнитного момента m_y от поля при изменении поля в пределах от $-1,1$ кОе до $+1,1$ кОе, снятая при температуре жидкого водорода ($T = 20,4^\circ$ К). Прямая 1 получена в случае, когда на образец не наложено давление. В этом случае экспериментальные ре-

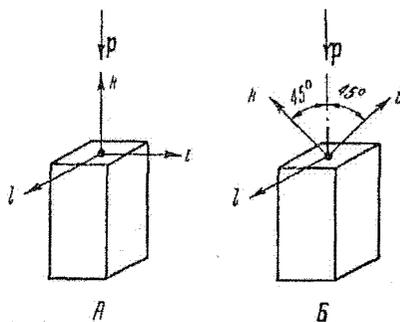


Рис. 4. Ориентация образцов при исследовании пьезомагнетизма: А — сдвиговые напряжения отсутствуют, Б — возникает сдвиговое напряжение $\sigma_{ik} = p/2$

²⁾ Автор весьма признателен В. И. Ожогину, производившему наладку схемы фотокомпенсатора, а также А. Н. Ветчинкину за ряд ценных советов при выборе схемы фотокомпенсатора.

зультаты описываются уравнением

$$m_y = m_y^0 + \chi_y^0 H,$$

причем $\chi_y^0 = 56 \cdot 10^{-3} \text{CGSM/моль}$, а $m_y^0 = -1 \text{ CGSM/моль}$. При наложении максимального, достигнутого на данном образце давления $p = 680 \text{ кг/см}^2$ экспериментальные точки описываются двумя прямыми (2 на рис. 5)

$$m_y = \pm m_y^p + \chi_y^p H. \quad (2)$$

Величина спонтанного момента $m_y^p = 16 \text{ CGSM/моль}$ и не зависит от поля. В слабых полях (до 500 Ое) направление момента сохраняется неизменным. При больших значениях поля, направленного навстречу моменту m_y^p , происходит перемангничивание образца. Процесс перемангничивания идет сравнительно медленно. При достижении поля в 810 Ое за 5 мин образец перемангничивается на $\sim 40\%$. Дальнейшее изменение идет очень медленно. При увеличении поля далее до 980 Ое за 7 мин происходит почти полное перемангничивание. Результаты по перемангничи-

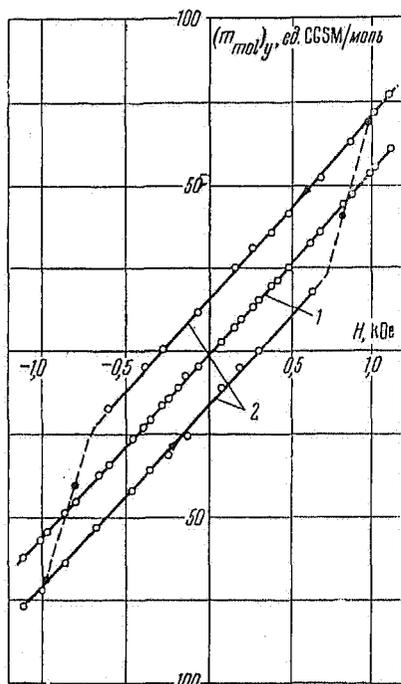


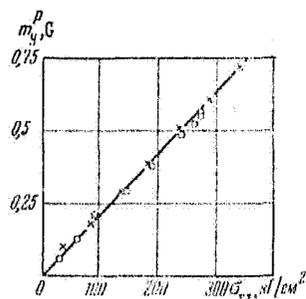
Рис. 5. Зависимость молярного магнитного момента m_y у CoF_2 от магнитного поля: 1 — в отсутствие напряжений, 2 — при напряжении $\sigma_{xz} = 340 \text{ кг/см}^2$

ванию не отличались хорошей воспроизводимостью, поэтому мы ограничились качественным изучением этого вопроса, и на рис. 5 область перемангничивания условно показана пунктирными линиями.

Результаты измерений, приведенные на рис. 5, а также дополнительные измерения при двух промежуточных давлениях показали, что в пределах точности наших экспериментов парамагнитная восприимчивость χ_y не изменяется при наложении давления. Поэтому зависимость пьезомагнитного момента m_y^p от давления мы изучали, измеряя изменение полного момента m_y в постоянном магнитном поле $H = 1,1 \text{ кОе}$ при изменении давления на образец. Результаты этих измерений приведены на рис. 6, из которого видно, что m_y^p линейно меняется с давлением, причем

$$m_y^p = 5,1 \cdot 10^{-2} \sigma_{xz} \text{ CGSM/моль} = 2,1 \cdot 10^{-3} \sigma_{xz} \text{ G} \\ (\sigma_{xz} \text{ в } \text{кг/см}^2).$$

Рис. 6. Зависимость поперечного пьезомагнитного момента единицы объема m_y^p у CoF_2 от величины приложенного сдвигового напряжения σ_{xz}



На этом же кристалле были приведены измерения магнитного момента вдоль направления $[101]$, когда поле направлено перпендикулярно оси y . Так же как и в предыдущем случае, наблюдался небольшой остаточный момент $m^0 = 1,1 \text{ CGSM/моль}$. При наложении давления величина его изменялась лишь на 30% .

Аналогичные результаты получены на образце, в котором оси направлены следующим образом: $i \rightarrow x, k \rightarrow y, l \rightarrow z$. При измерениях момента m_z (поле H направлено вдоль оси z) были получены кривые, аналогичные тем, что приведены на рис. 5. При этом

$$\chi_z^0 = \chi_z^p = 13 \cdot 10^{-3} \text{CGSM/моль}, \quad m_z^0 = 1,2 \text{CGSM/моль}.$$

При наложении давления возникает пьезомагнитный момент m_z^p , также линейно меняющийся с давлением (рис. 7):

$$m_z^p = 1,9 \cdot 10^{-2} \sigma_{xy} \text{CGSM/моль} = 0,8 \cdot 10^{-3} \sigma_{xy} \text{G} \quad (\sigma_{xy} \text{ в } \kappa\Gamma/\text{см}^2).$$

При магнитных измерениях вдоль оси $[110]$ мы наблюдали также небольшой остаточный момент $m^0 = 0,8 \text{CGSM/моль}$, который изменялся при наложении максимального давления на 30%.

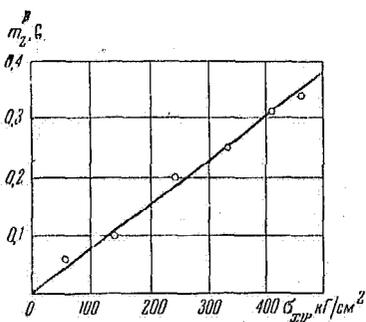


Рис. 7. Зависимость продольного пьезомагнитного момента единицы объема m_z^p у CoF_2 от величины приложенного сдвигового напряжения σ_{xy}

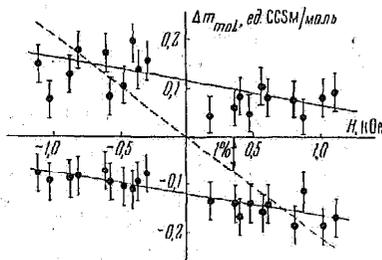


Рис. 8. Пьезомагнитный эффект в MnF_2 . Пунктирная кривая соответствует изменению восприимчивости на 1%

Был исследован также образец с такой ориентацией осей, как это показано на рис. 4,А ($i \rightarrow x, k \rightarrow y, l \rightarrow z$). И на этом образце наблюдались остаточные моменты $m_x^0 = 1 \text{CGSM/моль}$, $m_z^0 = 1,3 \text{CGSM/моль}$, которые изменялись при наложении максимального давления на 30 и 20%.

Пьезомагнитный эффект был обнаружен также на кристалле MnF_2 . На рис. 8 приведены результаты, полученные на образце, имевшем ориентацию, показанную на рис. 4,Б ($i \rightarrow x, k \rightarrow z, l \rightarrow y$, поле H приложено вдоль оси y). Поскольку пьезомагнитный момент составлял лишь $\sim 1\%$ от парамагнитного момента χH , по оси абсцисс отложена разность моментов, измеренных при наложении давления ($p = 520 \text{кГ/см}^2$) и без давления, $\Delta m = m_y^p - m_y^0$. Полученные результаты показывают, что при давлении $p = 520 \text{кГ/см}^2$ в образце возникает пьезомагнитный момент $m_y^p = 0,12 \text{CGSM/моль} = 5 \cdot 10^{-3} \text{G}$. Наряду с этим происходит незначительное ($\sim 0,2\%$) уменьшение восприимчивости. Мы установили, что направление пьезомагнитного момента сохраняется неизменным при наложении встречного поля вплоть до максимальных применявшихся нами полей в 1,1 кОе. Направление пьезомагнитного момента можно было изменять, только если охлаждать сжатый образец в магнитном поле от температуры, лежащей выше точки Неэля ($T_N = 67,5^\circ \text{K}$), до водородной температуры. При этом направление пьезомагнитного момента всегда оказывалось совпадающим с направлением поля, в котором охлаждался образец. Это направление затем всегда сохранялось при повторных снятиях давления и наложениях встречного поля. Таким

образом, в зависимости от направления поля, в котором производилось охлаждение сжатого образца, мы получали точки, описываемые верхней или нижней прямой на рис. 8.

4. Обсуждение результатов

1. Следуя Дзялошинскому [5, 12], термодинамический потенциал для рассматриваемых фторидов с учетом релятивистских членов, линейных по напряжению σ_{ik} и по магнитному моменту $\mathbf{m} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, инвариантных относительно преобразований группы D_{4h}^{14} , можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = & \frac{1}{2} a (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) + \frac{1}{2} B m^2 + \frac{1}{2} b m_z^2 + e (\gamma_x m_y + \gamma_y m_x) + \\ & + \lambda_1 (m_x \sigma_{yz} + m_y \sigma_{xz}) \gamma_z + \eta_1 (\gamma_y \sigma_{yz} + \gamma_x \sigma_{xz}) \gamma_z + \\ & + \lambda_2 m_z \gamma_z \sigma_{xy} + \eta_2 \gamma_x \gamma_y \sigma_{xy} - \mathbf{mH}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ — компоненты единичного вектора, направленного вдоль антиферромагнитного вектора $\mathbf{I} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2$. Как видно из рис. 1, в отсутствие внешнего поля и напряжений ($\mathbf{H} = 0$ и $\sigma_{ik} = 0$) $\gamma_x = \gamma_y = 0$. Этому соответствует условие $a' = a - e^2/B > 0$.

В дальнейшем для задания направления вектора γ мы будем пользоваться полярными координатами θ и φ . Анализ термодинамического потенциала (3) в отсутствие напряжений показывает, что при наложении внешнего поля H угол θ остается равным нулю, если поле направлено по оси z . Если поле имеет компоненту H_{\perp} , перпендикулярную оси z , то возникновение намагниченности $m_{\perp} = (a/a'B) H_{\perp}$ сопровождается поворотом \mathbf{I} на угол $\theta = eH_{\perp}/a'B$. При этом должно выполняться условие $\phi + \varphi = \pi/2$ (ϕ — угол между H_{\perp} и осью x).

Анализ термодинамического потенциала (3) при наличии упругих напряжений мы проведем для частных случаев, имевших место в наших экспериментах.

2. Для первого образца мы имели $\sigma_{xy} = \sigma_{yz} = 0, \sigma_{xz} \neq 0$. В этом случае в отсутствие поля минимизация потенциала дает ³⁾

$$\theta = |\sigma_{xz} | (\eta_1 B - e \lambda_1) / (aB - e^2) \quad (4a)$$

и $\varphi = 0$ или π в зависимости от знака σ_{xz} . При этом, в согласии с результатом, полученным Дзялошинским [5], возникает спонтанный момент в ось y :

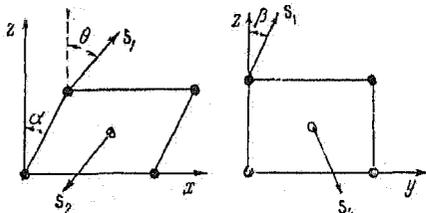


Рис. 9. Повороты магнитных моментов подрешеток при поперечном пьезомагнитном эффекте: a — в плоскости xz и b — в плоскости yz

$$m_y^p = \sigma_{xz} (e \eta_1 - a \lambda_1) / (aB - e^2). \quad (4b)$$

Таким образом, наложение напряжений σ_{xz} приводит, как это схематически показано на рис. 9, к тому, что намагниченности подрешеток не остаются быть строго антипараллельными, а поворачиваясь в плоскости zy , образуют между собой угол $\pi - 2\beta$, где $\beta = m_y^p/l$. Этому сопутствует поворот антиферромагнитного вектора в целом в плоскости xz на

угол θ . Эта картина полностью совпадает с той, которая наблюдается в изученных ранее антиферромагнетиках с поперечным слабым ферромагнетизмом.

³⁾ Во всех дальнейших расчетах мы считаем, что в исходном состоянии $\theta_0 = 0$. Если принять начальное значение $\theta'_0 = \pi$, то выражения для θ' будут иметь вид $\theta' = \pi - \theta$; пьезомагнитные моменты изменяют знак на обратный.

Наложение магнитного поля вдоль оси y увеличивает угол θ на величину $eH_y/a'B$; для магнитного момента при этом получается следующее выражение:

$$m_y = m_y^p + (a/a'B) H_y. \tag{5}$$

Этот вывод теории полностью согласуется с тем, что мы наблюдали на эксперименте (см. рис. 5 и формулу (2)). Полученные нами экспериментальные данные позволяют оценить углы поворота подрешеток и некоторые из коэффициентов разложения. При дальнейших оценках мы пренебрежем разницей между a и a' (считая $e^2/B \ll a$). Тогда в случае CoF_2 ⁴⁾ имеем $B = 1/\chi_{\perp} = 0,5 \cdot 10^9$; считая, что оба члена в формуле (4б) дают примерно одинаковый вклад, находим отсюда оценку для коэффициента $\lambda_1 \sim 0,5$ (во всяком случае $\lambda_1 \leq 1$). При наложении напряжения $\sigma_{xz} = 500 \text{ кг/см}^2$ получаются следующие оценки для углов: $\alpha = \sigma_{xz}/G \sim 2 \cdot 10^{-3}$ (модуль сдвига G принят здесь равным $0,25 \cdot 10^{10} \text{ кг/см}^2$); $\beta = m_y^p/l \sim 5 \cdot 10^{-3}$. Для оценки величины θ нам не хватает знания коэффициентов e и a . Если предположить, что величина релятивистских членов составляет $\sim 10^{-3}$ от обменной энергии, то и для угла θ получается величина $\sim 10^{-3}$, т. е. все три угла — величины одного порядка.

Если приложенное поле направлено перпендикулярно оси y , то минимизация потенциала (3) дает следующее решение для компонент моментов:

$$m_x = (a/a'B) H_x, \quad m_y = m_y^p, \quad m_z = H_z/(B + b),$$

что также согласуется с результатами наших измерений момента вдоль оси [101] — в этом направлении магнитные свойства не зависят от давления и кристалл не обнаруживает ферромагнетизма (о слабом паразитном моменте мы скажем ниже). Угол θ меняется с полем так же, как и в предыдущем случае, при этом угол φ не остается постоянным, а постепенно увеличиваясь, стремится в сильных полях ($eH_x \gg B\chi_{11}\sigma_{xz}$) к $\varphi = \pi/2$.

3. Особый интерес представляет случай $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$; $\sigma_{xy} \neq 0$. В этом случае в отсутствие поля направление вектора спонтанной намагниченности не изменяется при наложении давления ($\theta = 0$). Пьезомагнитный момент, как это уже указывалось [¹²], получается вдоль оси z :

$$m_z^p = \lambda_2 \sigma_{xy} / (B + b).$$

Таким образом, здесь возникает продольный слабый ферромагнетизм, который до сих пор экспериментально не наблюдался. В отличие от поперечного, продольный слабый ферромагнетизм обусловлен различием в величинах магнитных моментов ионов двух подрешеток. Как видно из рис. 10, эквивалентные в смысле симметрии кристаллических полей до деформации ионы 1 и 2 после сдвиговой деформации в плоскости xu перестают быть эквивалентными. Очевидно, что если отклонение угла между осями x и y от $\pi/2$ приводит к такому изменению кристаллического поля, когда величина магнитных моментов меняется линейно с деформацией, то знаки этих изменений у обеих подрешеток должны быть противоположными. Микроскопическая природа различного изменения кристаллических полей для разных ионов связана с разными

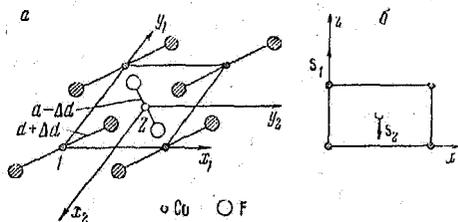


Рис. 10. Продольный пьезомагнитный эффект: а — изменение симметрии кристаллических полей, б — изменение величины магнитных моментов подрешеток

4) Ниже все величины даны в системе CGSM в расчете на 1 см³ вещества; напряжения даются в кг/см².

знаками изменения расстояния до ближайших ионов фтора, как это видно из рис. 10.

При наложении магнитного поля углы φ и θ в первом приближении меняются так же, как и у недеформированного кристалла, а для магнитных моментов получается решение

$$m_{\perp} = (a/a'B)H_{\perp}, \quad m_z = H_z/(B+b) + \lambda_2 \sigma_{xy}/(B+b). \quad (6)$$

Этот результат также полностью согласуется с тем, что мы наблюдали в экспериментах со вторым образцом CoF_2 . Из наших экспериментальных данных непосредственно находится величина $\lambda_2 = 1,6$.

4. Кристаллографическая симметрия фторидов такова, что термодинамический потенциал содержит члены только со сдвиговыми напряжениями $\sigma_{ik} (i \neq k)$. С этим согласуются отрицательные результаты, полученные на третьем кристалле CoF_2 , где мы создавали только напряжения сжатия (σ_{ii}).

5. При измерениях на всех образцах мы столкнулись с наличием слабого ферромагнитного момента даже у недеформированных кристаллов. Величина этого момента колебалась в пределах до полутора раз у различных образцов и была примерно в 10 раз меньше, чем у наблюдавшихся нами пьезомагнитных моментов. В отличие от последних, этот момент был практически изотропным. Величина наблюдавшегося паразитного момента такова, что может обусловить уменьшение восприимчивости на $\sim 2\%$ при переходе от поля в 1 кОе к полю в 10 кОе. Следует отметить, что такого же порядка зависимость χ от H для CoF_2 наблюдалась и другими авторами [19,20]. Возможно, что паразитный момент обусловлен пьезомагнитным эффектом, вызванным неоднородными внутренними напряжениями в исследованных образцах. Однако произведенный нами отжиг одного из образцов не привел к изменению величины этого момента.

6. Термодинамическая теория, естественно, не может предсказать величину пьезомагнитного эффекта. В работе Дзялошинского [18] из весьма грубых предпосылок дана формула для оценки величины пьезомагнитного модуля:

$$\Lambda \sim \sqrt{a\chi/\Theta E},$$

где Θ — температура Неэля в энергетических единицах, а E — модуль Юнга. Отношение a/Θ , в соответствии с данными по слабому ферромагнетизму, лежит в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} . Соответственно оценка для Λ дает величины от 10^{-3} до 10^{-4} . Результат для MnF_2 дал величину на порядок меньшую нижней границы этой оценки, что не так уж плохо, учитывая грубость оценки. Малость пьезомагнитного эффекта у MnF_2 легко объяснить, если учесть, что слабый ферромагнетизм обусловлен спин-орбитальным, а не дипольным взаимодействием⁶⁾. Для иона Mn^{++} , находящегося в S -состоянии, спин-орбитальное взаимодействие должно быть очень невелико. Наиболее выгодным в этом отношении является ион Co^{++} . Особенности расщепления его основного состояния кристаллическим полем [22,23] приводят к тому, что влияние спин-орбитального взаимодействия в нем должно быть наибольшим среди всех ионов переходных элементов. С этим связана, по-видимому, аномально большая величина пьезомагнитного эффекта. Это в особенности относится к продольному эффекту, целиком обусловленному влиянием кристаллических полей.

7. Из приведенного выше термодинамического рассмотрения следует, что при одном и том же знаке σ_{ik} направление пьезомагнитного момента однозначно связано с направлением антиферромагнитного вектора ($m_y^p \sim \sin \theta$; $m_z^p \sim \cos \theta$, причем угол θ лежит в пределах от 0 до π). Поэтому перемагничивание пьезомагнитного момента внешним полем должно сопровождаться поворотом антиферромагнитного вектора l на 180° . Два состоя-

6) Для ромбоэдрических структур это было доказано Берто [21]; аналогичные расчеты подтверждают это обстоятельство и для группы фторидов.

ния с $\theta \approx 0$ и $\theta \approx \pi$ разделены между собой потенциальным барьером высотой порядка энергии анизотропии $a \sim 10^7$ эрг/см³. В наших экспериментах мы установили, что один и тот же кристалл, будучи многократно охлажден, в отсутствие поля всегда обнаруживал при сжатии спонтанный момент, направленный в одну и ту же сторону. Это указывает на два обстоятельства: а) в изученных кристаллах образуется однодоменная антиферромагнитная структура, б) направление антиферромагнитного вектора в данном кристалле получается всегда одним и тем же, за что очевидно ответственны какие-то несовершенства кристалла, приводящие к энергетическому преимуществу одного из состояний. Энергетическое различие можно оценить из величины магнитной энергии, необходимой для перемагничивания. В наших экспериментах перемагничивание наблюдалось при $mH \sim 5 \cdot 10^2$ эрг/см³. Мы установили, что эта величина несколько снизилась (на $\sim 30\%$) после отжига одного из образцов. Следует подчеркнуть, что указанная энергия на четыре порядка меньше высоты потенциального барьера. Можно думать поэтому, что наблюдаемые времена перемагничивания (в наших экспериментах $\tau \sim 30$ сек) связаны с временем жизни подрешеток. Однако для количественных выводов необходимо развитие теории кинетики перемагничивания, а также дальнейшие эксперименты в этой области.

8. В силу невысокой точности ориентировки кристаллов полученные нами значения χ_{\perp} и χ_{\parallel} при $T = 20,4^\circ \text{K}$ могут содержать заметные ошибки — до 10% от разности $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$. До настоящего времени на монокристаллах CoF_2 была измерена только разность восприимчивостей [19]. Наши данные: $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = 43 \cdot 10^{-3}$ CGSM / моль в пределах указанной выше точности сходятся со значением $48 \cdot 10^{-3}$ CGSM / моль, полученным Стаутом и Матарессе [19]. При этом следует обратить внимание на то, что, по-видимому, в случае CoF_2 восприимчивость χ_{\parallel} не стремится к нулю при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$.

В заключение автор приносит глубокую благодарность акад. П. Л. Капице за постоянный интерес к работе, Н. Н. Михайлову и О. С. Зайцеву, приготовившим монокристаллы MnF_2 и CoF_2 , И. Е. Дзялошинскому за полезные дискуссии, а также В. И. Колокольникову, помогавшему при проведении экспериментов.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 ноября 1959 г.

Примечание при корректуре (9 марта 1960 г.). В появившейся недавно работе Мориа (T. Moriya, J. Phys. Chem. Solids, 11, 73, 1959) на основе рассмотрения изменения потенциала кристаллического поля при сжатии в направлении [110] оценено значение $\Delta_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ Г/(кг/см²), что только в 8 раз больше нашего экспериментального результата.

Литература

- [1] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1928.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, ГИТТЛ, 1951.
- [3] Б. А. Тавгер, В. М. Зайцев. ЖЭТФ, 30, 564, 1956.
- [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.
- [5] И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 33, 807, 1957.
- [6] Б. А. Тавгер. Кристаллография, 3, 342, 1958.
- [7] Y. LeCorre. J. Phys. et Rad., 19, 750, 1958.
- [8] L. Neel, R. Pauthenet. C. R., Paris, 234, 2172, 1952. L. Neel. Rev. Mod. Phys., 25, 58, 1953.
- [9] А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова. ЖЭТФ, 31, 579, 1956.
- [10] А. С. Боровик-Романов. ЖЭТФ, 36, 75, 1959.
- [11] И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 32, 1547, 1957.
- [12] И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 33, 1454, 1957.
- [13] А. С. Боровик-Романов. ЖЭТФ, 36, 1954, 1959.

- [14] J. W. Stout, H. E. Adams. J. Amer. Chem. Soc., 64, 1535, 1942.
[15] J. W. Stout, E. Catalano. Phys. Rev., 92, 1575, 1953.
[16] R. W. G. Wyckoff. The Structure of Crystals, N.-Y., 1931.
[17] R. A. Erickson. Phys. Rev., 90, 779, 1953.
[18] И. Е. Дзялошинский. Диссертация, М., 1957.
[19] J. W. Stout, L. M. Mataresse. Rev. Mod. Phys., 25, 338, 1953.
[20] W. J. de Haas, B. H. Schultz. Physica, 6, 481, 1939.
[21] F. Vertaut. C. R. Paris, 246, 3335, 1958.
[22] A. Abragam, M. H. L. Pryce. Proc. Roy. Soc., A206, 173, 1951.
[23] T. Nakamura, H. Taketa. Progr. Theor. Phys., 13, 129, 1955.

PIEZOMAGNETISM IN ANTIFERROMAGNETIC COBALT AND MANGANESE FLUORIDES

A. S. Boro*vik-Romanov*

For experimental detection of piezomagnetism special torsion magnetic weights with a press were constructed. In accordance with the predictions of the theory [3,18] piezomagnetic moments m_p^i were found to appear in CoF_2 and MnF_2 upon application of shearing stresses σ_{ik} . The piezomagnetic moduli are $\sim 10^{-3} \text{ G} / (\text{kg} / \text{cm}^2)$ for CoF_2 and $\sim 10^{-5} \text{ G} / (\text{kg} / \text{cm}^2)$ for MnF_2 . A detailed analysis of the results obtained is carried out thermodynamically. Along with a piezomagnetic moment perpendicular to the direction of the sublattice magnetization which is equivalent to the well known transverse weak ferromagnetism, a moment has been observed which is parallel to the sublattice magnetization and equivalent to the hitherto unobserved longitudinal weak ferromagnetism.
