

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ  
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 548.0;536.42;537.6

КОНЦЕПЦИЯ ПРАФАЗЫ ПРИ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ  
МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ

© 2012 г. В. П. Сахненко, Н. В. Тер-Оганесян

НИИ физики Южного федерального университета,

Ростов-на-Дону

E-mail: nikita@mytum.de

Поступила в редакцию 29.06.2010 г.

В большинстве кристаллов, проявляющих магнитоэлектрические свойства, наблюдаются сложные каскады фазовых переходов с чередованием антиферромагнитных, несоизмеримых и магнитоэлектрических фаз. В многочисленных работах, опубликованных в последние годы, описание всей совокупности наблюдаемых фазовых переходов достигается введением нескольких параметров порядка, последовательно “конденсирующихся” при понижении температуры. На примерах магнитоэлектриков  $MnWO_4$  и  $CuO$  показана возможность введения в рассмотрение прафазы, что позволило уменьшить количество параметров порядка и истолковать богатые фазовые диаграммы как результат меньшего количества неустойчивостей. Такой подход применен и для феноменологического описания фазовых переходов в сегнетомагнетике  $BiFeO_3$ , исходя из кубической фазы структуры перовскита.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия обнаружены целые классы соединений, в которых антиферромагнитное (АФ) упорядочение сопровождается появлением электрической поляризации. При этом в большинстве случаев происходит несколько близких по температуре фазовых переходов с чередованием модулированных магнитных структур и однородных АФ-фаз с кратно увеличенной элементарной ячейкой. Наиболее представительными и исследованными в этом отношении являются манганиты  $RMnO_3$  ( $R = Eu, Gd, Tb, Dy$ ) [1] с пр. гр. парафазы  $D_{2h}^{16} (Pbnm)$ . Еще один класс манганитов, демонстрирующих сегнетоэлектрические свойства при АФ-переходах, составляют кристаллы  $RMn_2O_5$  ( $R$  – редкоземельный элемент,  $Y$  и  $Bi$ ) [2], также относящиеся к ромбической сингонии (пр. гр.  $D_{2h}^9 (Pbam)$ ). Среди соединений, не содержащих марганец, наиболее яркие магнитоэлектрические свойства обнаружены в кристаллах  $R_3V_2O_8$  ( $R = Ni, Co, Cu$ ) [3], характеризующихся в парамагнитном состоянии пр. гр.  $D_{2h}^{18} (Cmca)$ . Ряд кристаллов в исходной фазе обладает более низкой симметрией. Среди них в настоящее время активно исследуются вольфрамит  $MnWO_4$  (пр. гр.  $C_{2h}^4 (P2/c)$ ) [4] и оксид меди  $CuO$  (пр. гр.  $C_{2h}^6 (C2/c)$ ) [5], в котором при температуре  $T = 230$  К обнаружен переход в модулированную магнитную структуру, сопровождающийся появлением пространственно однородной электрической поляризации.

Одной из особенностей кристаллов, проявляющих магнитоэлектрические свойства, является частое возникновение в них несоизмеримых фаз. Симметричная взаимосвязь между возникновением модулированного магнитного порядка и сегнетоэлектрических состояний при АФ-фазовых переходах показана в [6, 7]. В частности, было отмечено, что в некоторых магнитоэлектриках трансформационные свойства магнитных параметров порядка (ПП) определяются неприводимыми представлениями (НП), не удовлетворяющими критерию Лифшица. Это приводит к возникновению длинопериодических модуляций магнитного порядка, а также сегнетоэлектрических состояний среди низкосимметричных фаз, индуцируемых этими ПП.

Нейтроннографические исследования большинства упомянутых кристаллов и соответствующий симметричный анализ указывают на то, что описание наблюдаемых магнитных структур требует привлечения двух и более ПП [8], температурную близость “конденсации” которых приходится постулировать при построении последовательной термодинамической теории [9]. С кристаллографической точки зрения можно отметить для рассматриваемых соединений близость их структуры к более симметричным структурам, которые могут быть достигнуты относительно малыми смещениями составляющих их атомов. Общность картины фазовых превращений в различных по структуре и составу кристаллах свидетельствует о возможности единого подхода к ее интерпретации. Рассматривая такие гипотетические (или существующие) более

симметричные структуры, как прафазы, обнаруживаем, что разные магнитные ПП в действительности возникают в результате “расщепления” одного многокомпонентного параметра порядка при переходе от прафазы к наблюдаемой исходной фазе, в которой происходит АФ-упорядочение. Здесь развиваем соответствующую схему теоретико-группового и термодинамического анализа на примере вольфрамита, оксида меди и феррита висмута.

### MnWO<sub>4</sub>

Вольфрамит обладает моноклинной кристаллической структурой при комнатной температуре, описываемой пр. гр.  $C_{2h}^4 (P2/c)$ , и содержит два иона  $Mn^{2+}$  в элементарной ячейке. С понижением температуры  $MnWO_4$  испытывает последовательность АФ-фазовых переходов при  $T_N = 13.5$  К,  $T_2 = 12.7$  К и  $T_1 = 7.6$  К, приводящих к магнитоупорядоченным состояниям AF3, AF2 и AF1 соответственно [4]. Согласно нейтронографическим данным [10], структура низкотемпературной фазы AF1 описывается волновым вектором  $(\pm 1/4, 1/2, 1/2)$ , в то время как несоизмеримые фазы AF2 и AF3 волновыми векторами  $(-0.214, 1/2, 0.457)$ . Электрическая поляризация  $P_b$  в  $MnWO_4$  возникает в фазе AF2 вдоль оси  $b$  кристалла.

Последовательность магнитных фазовых переходов в  $MnWO_4$  можно описать при помощи ПП  $(\eta_1, \xi_1)$  и  $(\eta_2, \xi_2)$ , преобразующихся по двумерным НП  $G_1$  и  $G_2$  звезды вектора  $\mathbf{k} = (1/4, 1/2, 1/2)$ . Это предположение основывается на том, что низкотемпературная соразмерная фаза имеет именно такой волновой вектор, в то время как несоизмеримые фазы имеют близкие к  $\mathbf{k}$  значения волнового вектора. Нейтронографические исследования [10] показывают, что фазовый переход при  $T_N$  связан с неустойчивостью по  $G_1$ , тогда как при  $T_1 < T < T_2$  дополнительно конденсируется  $G_2$ . Таким образом, фаза AF2 характеризуется НП  $G_1$  и  $G_2$ , а фазы AF1 и AF3 НП  $G_1$ .

Длинноволновая модуляция фаз AF2 и AF3 в плоскости  $xz$  обусловлена существованием инвариантов Лифшица

$$\eta_\alpha \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial x} - \xi_\alpha \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial x}, \quad \eta_\alpha \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial z} - \xi_\alpha \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial z},$$

где  $\alpha = 1, 2$ . Оси  $x$  и  $y$  выбраны параллельно осям  $a$  и  $b$  кристалла, а ось  $z$  перпендикулярно  $x$  и  $y$ . Наличие поляризации в фазе AF2 связано с магнитоэлектрическим взаимодействием

$$P_b (\eta_1 \eta_2 + \xi_1 \xi_2).$$

Однако моноклинные искажения в структуре  $MnWO_4$  достаточно малы (моноклинный угол составляет  $\beta \sim 91^\circ$ ), что позволяет рассматривать структуру вольфрамита как слабо искаженную орторомбическую решетку, описываемую пр. гр.  $D_{2h}^5 (Pmcm)$ ,  $Z = 2$ . При этом атомы кислорода, занимающие в моноклинной решетке позиции общей симметрии  $(0.2108, 0.1024, 0.9419)$  и  $(0.2516, 0.3752, 0.3931)$  [10], должны быть помещены в ближайшие позиции  $(4g)$  и  $(4h)$  (пр. гр.  $D_{2h}^5$ ) более высокой симметрии  $(0.2108, 0, 0)$  и  $(0.2516, 1/2, 1/2)$  соответственно

Можно ожидать, что фазовый переход  $D_{2h}^5 - C_{2h}^4$ , описываемый однокомпонентным ПП  $U_{xz}$  (сдвиговая компонента тензора деформаций), преобразующимся по НП  $GM^{2+}$  пр. гр.  $D_{2h}^5$ , происходит при температурах выше комнатной, но декомпозиция или плавление образца могут произойти ранее. При феноменологическом описании фазовых переходов в вольфрамите, исходя из орторомбической прафазы, необходимо учитывать отличие от нуля значение  $U_{xz}$ .

Данная симметризация сохраняет объем элементарной ячейки и, следовательно, вектор модуляции  $\mathbf{k} = (1/4, 1/2, 1/2)$ . В этой точке зоны Бриллюэна пр. гр.  $D_{2h}^5$  имеет одно четырехмерное НП  $P_1$ , входящее трижды в магнитное представление ионов  $Mn^{2+}$ . Таким образом, магнитные фазовые переходы в  $MnWO_4$  могут быть описаны при помощи одного ПП  $(c_1, c_2, c_3, c_4)$  (который соответствует  $(\eta_1, \xi_1, \eta_2, \xi_2)$ ), преобразующегося по НП  $P_1$ .

В этом случае длинноволновая модуляция фаз AF2 и AF3 в плоскости  $xz$  обусловлена инвариантами Лифшица

$$c_1 \frac{\partial c_2}{\partial x} - c_2 \frac{\partial c_1}{\partial x} + c_3 \frac{\partial c_4}{\partial x} - c_4 \frac{\partial c_3}{\partial x},$$

$$c_1 \frac{\partial c_2}{\partial z} - c_2 \frac{\partial c_1}{\partial z} + c_4 \frac{\partial c_3}{\partial z} - c_3 \frac{\partial c_4}{\partial z},$$

а электрическая поляризация возникает из-за вклада в энергию

$$P_b (c_1 c_3 + c_2 c_4).$$

В то же время моноклинные искажения  $U_{xz}$  расщепляют ПП  $c_i$  из-за наличия инварианта

$$U_{xz} (c_1^2 + c_2^2 - c_3^2 - c_4^2).$$

Таким образом, последовательность магнитных фазовых переходов в вольфрамите является следствием одной “неустойчивости” в точке  $(1/4, 1/2, 1/2)$  зоны Бриллюэна пр. гр.  $D_{2h}^5$ . Более подробное описание картины фазовых переходов в вольфрамите представлено в [11].

CuO

Недавно обнаруженное возникновение электрической поляризации при антиферромагнитном фазовом переходе в оксиде меди CuO открывает новые перспективы создания магнитоэлектриков со значительно более высокими температурами Кюри [5]. При комнатной температуре CuO обладает моноклинной решеткой, описываемой пр. гр.  $C_{2h}^6$  ( $C2/c$ ), с моноклинным углом  $\beta \sim 99^\circ$  [12]. С понижением температуры CuO испытывает два магнитных фазовых перехода при  $T_{N2} = 230$  К и  $T_{N1} = 213$  К, приводящих к магнитоупорядоченным состояниям AF2 и AF1, соответственно. Фаза AF2 является длиннопериодически модулированной с волновым вектором  $(0.506, 0, -0.483)$  (здесь используем элементарную ячейку для определения зоны Бриллюэна), в то время как фаза AF1 является соразмерной и характеризуется вектором  $\mathbf{k} = (1/2, 0, -1/2)$  [5, 13]. Электрическая поляризация  $P_b$  вдоль оси  $b$  возникает в фазе AF2.

Близость волнового вектора модулированной магнитной структуры AF2 к вектору модуляции  $\mathbf{k}$  фазы AF1 позволяет описывать последовательность фазовых переходов в CuO при помощи ПП с  $\mathbf{k} = (1/2, 0, -1/2)$ . В указанной точке зоны Бриллюэна пр. гр.  $C_{2h}^6$  обладает двумя двумерными НП  $B_1$  и  $B_2$ . Рассмотрим ПП  $(\eta_1, \xi_1)$  и  $(\eta_2, \xi_2)$ , преобразующиеся по НП  $B_1$  и  $B_2$  соответственно. Симметрия допускает инварианты Лифшица

$$\eta_\alpha \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial x} - \xi_\alpha \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial x}, \quad \eta_\alpha \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial z} - \xi_\alpha \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial z}$$

для двух НП ( $\alpha = 1, 2$ ), обуславливающие длинноволновую модуляцию магнитного порядка в фазе AF2. Оси  $x$  и  $y$  выбраны параллельно осям  $a$  и  $b$  кристалла, а ось  $z$  — перпендикулярно  $x$  и  $y$ .

Магнитоэлектрическое взаимодействие выражается наличием инвариантов

$$P_y (\eta_1 \eta_2 + \xi_1 \xi_2), \tag{1}$$

$$P_y \eta_\alpha \xi_\alpha (\eta_\beta^2 - \xi_\beta^2), \tag{2}$$

где  $\alpha, \beta = 1, 2$  и  $\gamma = x, z$ . Соразмерная фаза AF1 характеризуется решением  $\eta_2 = \xi_2 \neq 0$  [12], что соответствует отсутствию электрической поляризации (2) в этой фазе. Для объяснения существования  $P_y$  в фазе AF2 необходимо предполагать, согласно (1), одновременную конденсацию обоих НП  $B_1$  и  $B_2$  при  $T_{N2}$ , что возможно только в отдельных точках фазовой диаграммы.

Более полное описание возможно при помощи введения в рассмотрение прафазы. Действительно, моноклинную структуру CuO можно предста-

вить как искаженную орторомбическую структуру, описываемую пр. гр.  $D_{2h}^{20}$  ( $Ccsm$ ). Путем смещения атомов кислорода, занимающих в моноклинной структуре позиции  $(4e)$   $(0, y, 1/4)$  ( $y \approx 0.416$ ), по направлению к ближайшим позициям более высокой симметрии ( $y = 1/2$ ) и при  $\beta = 90^\circ$  возникает ромбическая структура  $D_{2h}^{20}$ , в которой атомы кислорода теперь занимают позиции  $(4b)$   $(0, 1/2, 1/4)$ . Аналогично рассмотренному выше примеру  $MnWO_4$  в данном случае фазовый переход  $D_{2h}^{20} - C_{2h}^6$  описывается ПП  $U_{xz}$ , преобразующимся по НП  $GM^{4+}$  пр. гр.  $D_{2h}^{20}$ .

Точка  $\mathbf{k} = (1/2, 0, -1/2)$  сохраняет свое положение в ромбической решетке. В этой точке зоны Бриллюэна пр. гр.  $D_{2h}^{20}$  обладает одним четырехмерным НП, входящим 3 раза в магнитное представление ионов  $Cu^{2+}$ . Обозначим  $(c_1, c_2, c_3, c_4)$  ПП, преобразующийся по этому НП. Как и в случае вольфрамита, этот ПП соответствует  $(\eta_1, \xi_1, \eta_2, \xi_2)$ . Моноклинные искажения должны быть учтены при помощи вклада в энергию

$$U_{xz} (c_1^2 + c_2^2 - c_3^2 - c_4^2). \tag{3}$$

Симметрия пр. гр.  $D_{2h}^{20}$  допускает инварианты Лифшица

$$c_1 \frac{\partial c_2}{\partial x} - c_2 \frac{\partial c_1}{\partial x} + c_3 \frac{\partial c_4}{\partial x} - c_4 \frac{\partial c_3}{\partial x}, \tag{4}$$

$$c_1 \frac{\partial c_3}{\partial y} + c_2 \frac{\partial c_4}{\partial y} - c_3 \frac{\partial c_1}{\partial y} - c_4 \frac{\partial c_2}{\partial y}, \tag{5}$$

$$c_1 \frac{\partial c_2}{\partial z} - c_2 \frac{\partial c_1}{\partial z} - c_3 \frac{\partial c_4}{\partial z} + c_4 \frac{\partial c_3}{\partial z}, \tag{6}$$

обуславливающие длиннопериодическую модуляцию фазы AF2.

Электрическая поляризация в фазе AF2 обусловлена магнитоэлектрическим взаимодействием

$$(c_1 c_3 + c_2 c_4) U_{xz} P_y \tag{7}$$

и оказывается пропорциональной сегнетоэластическим искажениям, описываемым компонентой  $U_{xz}$  тензора деформаций.

Необходимо отметить, что математическое описание картины фазовых переходов в CuO, исходя из прафазы, подобно описанию  $MnWO_4$ . При помощи введения прафазы для CuO удастся доказать, что неустойчивости связанные с НП  $B_1$  и  $B_2$  (пр. гр.  $C_{2h}^6$ ), близки на термодинамическом пути, поскольку эти НП происходят за счет расщепления (3) одного четырехмерного НП пр. гр.  $D_{2h}^{20}$ . В первом приближении вблизи фазового перехода в несоразмерную фазу ПП имеет вид

$(r_1 \cos \mathbf{kx}, r_1 \sin \mathbf{kx}, r_2 \cos(\mathbf{kx} + \varphi), r_2 \sin(\mathbf{kx} + \varphi))$ , где  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  и  $\mathbf{x} = (x, y, z)$ . Для возникновения поляризации  $P_y$ , как следует из (7), необходимо выполнение условий  $r_1, r_2 \neq 0$  и  $\varphi = 0$ . Однако конечность  $U_{xz}$  делает одновременную конденсацию  $r_1$  и  $r_2$  при возникновении модуляции в плоскости  $xz$  ( $k_x, k_z \neq 0, k_y = 0$ ) невозможной. Подобная конденсация возможна при достаточно большом коэффициенте при инварианте Лифшица (5) и будет сопровождаться модуляцией также вдоль оси  $y$  ( $k_x, k_y, k_z \neq 0$ ), но магнитоэлектрическое взаимодействие (7) станет равным нулю в силу сдвига фаз  $\varphi = \pi/2$ . Таким образом, сегнетоэлектрическая фаза AF2 в CuO может возникать с понижением температуры, как и в случае  $\text{MnWO}_4$ , только через промежуточную фазу AF3. И при фазовом переходе из парамагнитной фазы в AF3 в зависимости от знака  $U_{xz}$  будет возникать  $r_1$  ( $r_2$ ), в то время как в фазе AF2 будет дополнительно конденсироваться  $r_2$  ( $r_1$ ) соответственно.

В вольфрамите ширина температурного интервала, занимаемого фазой AF3, составляет около 0.8 К. Можно ожидать, что в CuO, который характеризуется меньшими относительными смещениями атомов кислорода при переходе к моноклинной фазе, чем вольфрамит, ширина температурного интервала фазы AF3 будет такого же порядка, как в  $\text{MnWO}_4$ . Таким образом, фазовый переход из парамагнитной фазы в фазу AF2 в CuO требует дополнительного экспериментального исследования.

Введение прафазы позволяет также установить влияние на картину фазовых переходов некоторых внешних воздействий. В случае CuO влияние внешнего магнитного поля, приложенного вдоль осей  $x, y$  и  $z$ , сводится к простой перенормировке коэффициентов. В то же время подобно вольфрамиту [11], как следует из взаимодействия  $H_x H_z (c_1^2 + c_2^2 - c_3^2 - c_4^2)$ , внешнее магнитное поле, приложенное таким образом, что  $H_x H_z \neq 0$ , может усиливать (либо уменьшать) расщепление ПП  $c_i$  соответственно увеличивая (уменьшая) область стабильности фазы AF3 и уменьшая (увеличивая) область стабильности фазы AF2. Это может позволить экспериментально подтвердить существование фазы AF3.



Феррит висмута (ВФО) является одним из наиболее интенсивно изучаемых мультиферроиков. Высокие температуры возникновения электрического  $T_c \approx 1100$  К и магнитного  $T_N \approx 640$  К упорядочений в ВФО предоставляют широкие возмож-

ности для создания новых магнитоэлектрических материалов.

Кристаллическая структура ВФО ниже температуры возникновения электрической поляризации представляет собой ромбоэдрически искаженную структуру перовскита и описывается пр. гр.  $C_{3v}^6$  с двумя формульными единицами на элементарную ячейку [14]. По сравнению с кубической структурой перовскита ВФО характеризуется антипараллельным вращением кислородных октаэдров вокруг пространственной оси куба, описываемым ПП  $(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$ , преобразующимся по НП  $\tau_9$  пр. гр.  $O_h^1$  звезды вектора  $\mathbf{k}_{13}$  (обозначения по [15]), а также наличием электрической поляризации, описываемой ПП  $(P_x, P_y, P_z)$  (НП  $\tau_{10}$  вектора  $\mathbf{k}_{12}$ ; оси  $x, y$  и  $z$  выбраны вдоль ребер куба). Начало координат будем считать расположенным в атоме железа. Сегнетоэлектрической фазе  $C_{3v}^6$  соответствуют отличные от нуля компоненты ПП вида  $(\eta, \eta, \eta)$  и  $(P, P, P)$ .

При  $T_N$  в ВФО возникает антиферромагнитное упорядочение G-типа, при котором каждый ион  $\text{Fe}^{3+}$  окружен шестью ближайшими соседями с противоположным направлением спина [16]. Кроме того, возникающее магнитное упорядочение является пространственно-модулированным с периодом 620 Å, несоразмерным с периодом кристаллической решетки. Получаемая магнитная структура характеризуется магнитными моментами ионов железа, поворачивающимися вдоль направления распространения модулированной волны, лежащего в плоскости, перпендикулярной ромбоэдрической оси

При теоретическом описании магнитоэлектрических явлений в ВФО исходят из ромбоэдрической симметрии парамагнитной фазы  $D_{3d}^6$  [17, 18]. Однако ромбоэдрическая симметрия исходной фазы подразумевает, что параметры антиферромагнитного порядка  $(L_x', L_y')$  и  $L_z'$  (ось  $z'$  выбрана вдоль ромбоэдрической оси, а  $x'$  и  $y'$  перпендикулярно  $z'$ ) являются существенно различными. Это приводит к необходимости предположения близости коэффициентов при  $L_x'^2 + L_y'^2$  и  $L_z'^2$  в разложении термодинамического потенциала для правильного описания возникновения пространственно-модулированного состояния при помощи инварианта

$$P_z' \left( L_x' \frac{\partial L_z'}{\partial x'} + L_y' \frac{\partial L_z'}{\partial y'} - L_z' \frac{\partial L_x'}{\partial x'} - L_z' \frac{\partial L_y'}{\partial y'} \right).$$

Более полное описание возможно, исходя из кубической структуры перовскита  $O_h^1$ . Такой выбор подтверждается экспериментальными данными о кубической структуре ВФО выше  $T \approx 1200$  К

[19, 20]. Кроме того, использование кубической прафазы позволяет описать тетрагональную модификацию ВФО, наблюдающуюся в тонкопленочных образцах [21], а также концентрационные фазовые переходы в твердых растворах (например,  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  [22]).

Исходя из кубической симметрии  $O_h^1$  и избегая громоздкой записи (полагая  $P_x = P_y = P_z = P$ ,  $\eta_x = \eta_y = \eta_z = \eta$  и  $H_x = H_y = H_z = H$ ), запишем квадратичную часть термодинамического потенциала в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \int \left\{ \frac{A}{2} (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) + \right. \\ & + (f_1 P^2 + f_2 \eta^2 + f_3 H^2) (L_x L_y + L_y L_z + L_x L_z) + \\ & + \sigma P \left( L_x \frac{\partial L_y}{\partial y} - L_y \frac{\partial L_x}{\partial y} + L_x \frac{\partial L_z}{\partial z} - L_z \frac{\partial L_x}{\partial z} + \right. \\ & + L_y \frac{\partial L_z}{\partial z} - L_z \frac{\partial L_y}{\partial z} + L_y \frac{\partial L_x}{\partial x} - L_x \frac{\partial L_y}{\partial x} + \\ & + L_z \frac{\partial L_x}{\partial x} - L_x \frac{\partial L_z}{\partial x} + L_z \frac{\partial L_y}{\partial y} - L_y \frac{\partial L_z}{\partial y} \left. \right) + \\ & + \delta_1 \left( \frac{\partial L_x}{\partial x} + \frac{\partial L_y}{\partial y} + \frac{\partial L_z}{\partial z} \right)^2 + \\ & \left. + \delta_2 \left( \left( \frac{\partial L_x}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial L_y}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial L_z}{\partial z} \right)^2 \right) \right\} dV, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $(L_x, L_y, L_z)$  – антиферромагнитный ПП, принадлежащий вектору  $\mathbf{k}_{13}$ ,  $H$  – внешнее магнитное поле, приложенное вдоль ромбоэдрической оси, а  $A, f_1, f_2, f_3, \sigma, \delta_1$  и  $\delta_2$  – феноменологические коэффициенты. При преобразовании к осям  $x', y'$  и  $z'$  часть подынтегрального выражения в (8), независимая от производных, принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (A - f_1 P^2 - f_2 \eta^2 - f_3 H^2) (L_x'^2 + L_y'^2) + \\ & + \frac{1}{2} (A + 2(f_1 P^2 + f_2 \eta^2 + f_3 H^2)) L_z'^2, \end{aligned}$$

что отражает расщепление ПП  $(L_x', L_y', L_z')$  в ромбоэдрической фазе ( $P \neq 0, \eta \neq 0$ ). Пространственно-модулированная структура возникает при выполнении условия

$$-\frac{6\sigma^2 P^2}{\delta_2} < f_1 P^2 + f_2 \eta^2 + f_3 H^2 < \frac{6\sigma^2 P^2}{3\delta_1 + \delta_2}.$$

Таким образом, достаточно сильное магнитное поле, направленное вдоль ромбоэдрической оси, вызывает нарушение этого условия, разрушая мо-

дулированный магнитный порядок, что наблюдается экспериментально [23].

Симметрия прафазы  $O_h^1$  допускает инвариант вида

$$\begin{aligned} & \eta_1 (M_y L_z - M_z L_y) + \eta_2 (M_z L_x - M_x L_z) + \\ & + \eta_3 (M_x L_y - M_y L_x), \end{aligned} \quad (9)$$

где  $(M_x, M_y, M_z)$  – магнитный момент. Из вида этого инварианта следует, что возникновение слабого ферромагнетизма при антиферромагнитном фазовом переходе в ВФО обусловлено нарушением симметрии нетензорной величиной – отличным от нуля значением  $\eta$ . Взаимодействие (9) может быть ответственно за наличие фоновых аномалий и аномалий температурной зависимости ромбоэдрических искажений при возникновении магнитного упорядочения [24, 25]. Кроме того, необходимо отметить, что в тетрагональной фазе ( $\eta_1 = \eta_2 = 0, \eta_3 \neq 0$ ) также может возникать слабый ферромагнетизм при АФ-фазовом переходе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере магнитоэлектриков  $\text{MnWO}_4$  и  $\text{CuO}$  и сегнетомагнетика  $\text{ViFeO}_3$  предложена концепция прафазы, обладающая рядом преимуществ при описании фазовых переходов в кристаллах, демонстрирующих магнитоэлектрические свойства. Картины фазовых переходов в вольфрамите и оксиде меди близки по своему описанию и, исходя из моноклинной фазы, требуют введения двух ПП  $(\eta_1, \xi_1)$  и  $(\eta_2, \xi_2)$ . При этом необходимо, например, вводить две различные температурные зависимости коэффициентов при инвариантах  $\eta_1^2 + \xi_1^2$  и  $\eta_2^2 + \xi_2^2$ , постулируя близость по температуре соответствующих неустойчивостей. В то же время при построении теории, исходя из орторомбической прафазы, соответствующие фазовые переходы описываются одним четырехкомпонентным ПП  $(c_1, c_2, c_3, c_4)$ . Преимущества такого подхода заключаются в следующем. Вместо двух температурных зависимостей необходимо рассмотреть всего одну (коэффициента при  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2$ ). В вольфрамите последовательная конденсация ПП  $(\eta_1, \xi_1)$  и  $(\eta_2, \xi_2)$  объясняется переходами между фазами, индуцированными ПП  $c_i$ . Близость по температуре указанных фазовых переходов связана с малостью расщепления  $U_{xz} (c_1^2 + c_2^2 - c_3^2 - c_4^2)$ , поскольку  $U_{xz}$  мало из-за близости структур. В  $\text{CuO}$  расщепление еще меньше, так как экспериментальные данные свидетельствуют об одновременной конденсации  $(\eta_1, \xi_1)$  и  $(\eta_2, \xi_2)$ . Кроме того, использование прафазы позволяет установить существенное влия-

ние на картины фазовых переходов таких внешних воздействий, как, например, компонента упругого напряжения  $\sigma_{xz}$  или внешнее магнитное поле, направленное таким образом, что  $H_x, H_z \neq 0$ . Описание  $\text{BiFeO}_3$ , исходя из кубической прафазы, обладает подобными преимуществами и позволяет на единой основе построить теорию фазовых переходов в твердых растворах на основе  $\text{BiFeO}_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimura T., Lawes G., Goto T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 224425.
2. Kimura H., Kobayashi S., Wakimoto S. et al. // Ferroelectrics. 2007. V. 354. P. 77.
3. Lawes G., Kenzelmann M., Rogado N. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 247201.
4. Taniguchi K., Abe N., Takenobu T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 097203.
5. Kimura T., Sekio Y., Nakamura H. et al. // Nature Mat. 2008. V. 7. P. 291.
6. Крайзман И.Л., Сахненко В.П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 167.
7. Sakhnenko V.P., Ter-Oganessian N.V. // Ferroelectrics. 2010. V. 400. P. 12.
8. Kenzelmann M., Harris A.B., Jonas S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 087206.
9. Harris A.B. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054447.
10. Lautenschläger G., Weitzel H., Vogt T. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 6087.
11. Sakhnenko V.P., Ter-Oganessian N.V. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 226002.
12. Yang B.X., Thurston T.R., Tranquada J.M., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 4343.
13. Aïn M., Menelle A., Wanklyn B.M., Bertaut E.F. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 5327.
14. Michel C., Moreau J.-M., Achenbach G. et al. // Solid State Commun. 1969. V. 7. P. 701.
15. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и определения фелдоровских групп. М.: Наука, 1986. 386 с.
16. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 15. P. 4835.
17. Звездин А.К., Пятаков А.П. // УФН. 2004. Т. 174. С. 465.
18. Жданов А.Г., Звездин А.К., Пятаков А.П. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 83.
19. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 014110.
20. Scott J.F., Palai R., Kumar A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 1762.
21. Singh M.K., Ryu S., Jang H.V. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 132101.
22. Залесский А.В., Фролов А.А., Химич Т.А., Буш А.А. // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 134.
23. Попов Ю.Ф., Звездин А.К., Воробьев Г.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. С. 65.
24. Palewicz A., Szumiata T., Przenioslo R. et al. // Solid State Commun. 2006. V. 140. P. 359.
25. Haumont R., Kreisel J., Bouvier P. // Phase Transitions. 2006. V. 79. P. 1043.