

НЕЙТРОНОГРАФИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ *)

Г. С. Жданов и Р. П. Озеров

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Магнитное рассеяние нейтронов	239
§ 2. Определение атомных магнитных моментов	245
§ 3. Магнитное строение переходных металлов	248
§ 4. Магнитные структуры некоторых соединений	258
§ 5. Магнитное критическое и малоугловое рассеяние нейтронов	266
§ 6. Рассеяние нейтронов на спиновых волнах	271
§ 7. Магнитное рассеяние электронов проводимости	275
Цитированная литература	279

Дифракция рентгеновских лучей и электронов явилась средством исследования атомных структур молекул, жидкостей, аморфных тел и особенно кристаллов. Мир атомных структур кристаллов подчиняется строгим законам симметрии, открытых Е. С. Федоровым, и, как показали структурные исследования, обладает широкой гаммой структурных нарушений, столь существенных для понимания свойств реальных кристаллов. Дифракция нейтронов, обладающая всеми основными возможностями рентгено- и электронографии, имеет специфическую, присущую только ей, возможность, связанную с магнитным рассеянием нейтронов на некомпенсированных электронных спинах атомов в молекулах и кристаллах. Нейtronография позволила, таким образом, проникнуть и исследовать мир магнитных структур, связанный с миром атомных структур и в то же время подчиняющийся своим особым законам. Подобно тому как для обычных кристаллических материалов зависимость между их составом и физическими свойствами раскрывается только на основе знания атомной структуры, для понимания свойств магнитных материалов существенное значение имеет знание магнитной структуры.

§ 1. МАГНИТНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Ядерная и магнитная амплитуды рассеяния. Рассеяние нейтронов веществом зависит в первую очередь от рассеивающей способности атомных ядер. Эффективное сечение рассеяния ядром атома, магнитный момент электронной оболочки которого полностью скомпенсирован, определяется соотношением

$$d\sigma = b^2, \quad (1)$$

где b — не зависящая от угла амплитуда ядерного рассеяния. Для атома с нескомпенсированным результирующим спиновым моментом S появ-

*) Обзор написан по материалам доклада «Магнитные структуры», прочитанного на пленарном заседании VII Совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов 19 июня 1961 г. (Ленинград).

ляется дополнительное магнитное рассеяние, сечение которого определяется соотношением

$$d\sigma = p^2, \quad (2)$$

где p — зависящая от угла амплитуда магнитного рассеяния. Эта амплитуда дается¹ формулой

$$p = \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right) S f_m, \quad (3)$$

где e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света, γ — магнитный момент нейтрона, а f_m — зависящий от угла рассеяния, как и для рентгеновских лучей, атомный фактор рассеяния (форм-фактор). В отличие от рентгеновского случая, фактор f_m в формуле (2) определяется распределением не всех электронов атома, а только «магнитных» электронов, т. е. электронов с нескомпенсированным спином. Амплитуда магнитного рассеяния p определяется из спектроскопических или магнитных данных. Она различна для разных валентных состояний парамагнитных атомов и ионов. Например, для Fe^{++} и Fe^{+++} суммарные спины равны соответственно $S=2$ и $5/2$, что определяет различие p .

Рассеяние нейтронов магнитиками с упорядоченной магнитной структурой. Если через кристалл ферро- или антиферромагнетика с параллельной или антипараллельной ориентацией магнитных моментов проходит поляризованный пучок

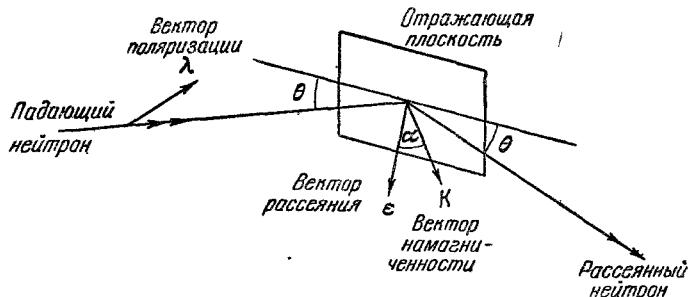


Рис. 1. Отражение нейтронов плоскостью кристалла с упорядоченной магнитной структурой.

нейтронов с определенным направлением ориентации спинов нейтронов в пространстве, то ядерное и магнитное рассеяния когерентны и результирующая интенсивность нейтронной дифракции определяется взаимной ориентацией решетки и векторов поляризации кристалла и пучка нейтронов. На рис. 1 показана одна из отражающих плоскостей кристалла, положение которой задается единичным вектором рассеяния ε , параллельным вектору обратной решетки. Пусть \mathbf{K} — единичный вектор в направлении магнитного момента атома. На кристалл падает поляризованный пучок нейтронов, характеризуемый единичным вектором поляризации λ . Эффективное сечение рассеяния нейтронов на атом определяется в этом случае формулой Халперна и Джонсона²

$$d\sigma = b^2 + 2bp(q\lambda) + p^2q^2, \quad (4)$$

где \mathbf{q} — вектор магнитного взаимодействия

$$\mathbf{q} = \varepsilon(\varepsilon\mathbf{K}) - \mathbf{K}. \quad (5)$$

Нетрудно видеть, что вектор \mathbf{q} лежит в плоскости векторов ε и \mathbf{K} и по

модулю равен

$$q^2 = 1 - (\mathbf{eK})^2 = \sin^2 \alpha, \quad (6)$$

где α — угол между вектором рассеяния и вектором намагниченности.

Параметрическое («газовое») рассеяние. В веществе, содержащем магнитные атомы с результирующим спином S , при неупорядоченном расположении спинов будет наблюдаться магнитное рассеяние с эффективным сечением на атом

$$d\sigma = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 f_m^2, \quad (7)$$

где числовой коэффициент $2/3$ — среднее значение q^2 при хаотическом расположении спинов. Как видно из (7), интенсивность рассеяния парамагнитными атомами представляется суммой двух членов: один пропорционален S^2 , а другой S . Член с S^2 описывает упругое рассеяние нейтронов, при котором ориентация спинов отдельных атомов не меняется относительно их соседей. Тип этого рассеяния — либо диффузный, либо когерентный, что определяется отсутствием или наличием периодичности в расположении атомных магнитных моментов. При нейtronографическом исследовании материалов в области низких температур, далеких от точек Нееля T_a или Кюри T_c , когда магнитная решетка упорядочена, интенсивности дифракционных максимумов пропорциональны S^2 . При температурах выше температуры магнитного упорядочения это рассеяние переходит в диффузное рассеяние, интенсивность которого также пропорциональна S^2 .

Член, пропорциональный S , описывает сечение рассеяния, при котором ориентация моментов отдельных атомов меняется («спин-флип»-процесс). Поворот атомного магнитного момента связан с затратой работы на преодоление обменной энергии

$$A_{ij} = -2I_{ij}S_iS_j, \quad (8)$$

где S_i и S_j — спиновые моменты двух атомов, а I_{ij} — обменный интеграл. В этом процессе меняется кинетическая энергия рассеиваемого нейтрона и рассеяние будет неупругим. Сечение рассеяния с перекидкой спина сложным образом зависит от обменной энергии или связанной с ней температуры магнитного разупорядочения T_c . Если обменная энергия спинов меньше энергии нейтрона, то в первом приближении член, пропорциональный S , не зависит от температуры образца.

На рис. 2 показаны магнитные части нейтронного рассеяния в антиферромагнитных соединениях MnF_2 ($T_a=75^\circ \text{ K}$) и MnO ($T_a=120^\circ \text{ K}$) при

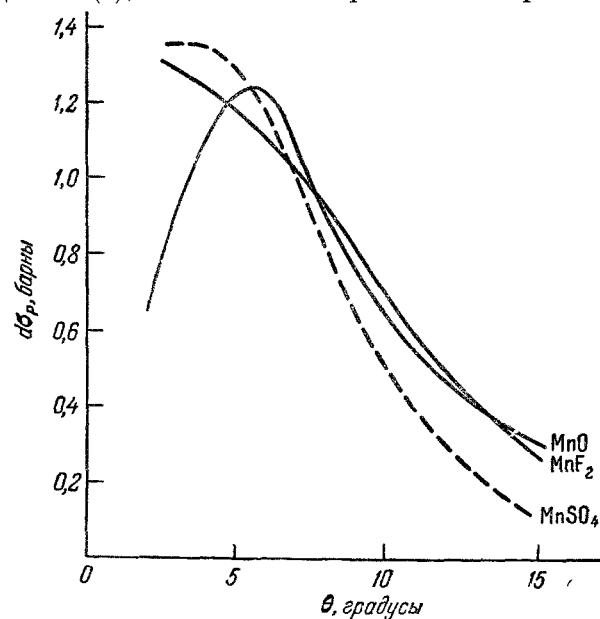


Рис. 2. Магнитное рассеяние в антиферромагнетиках MnF_2 и MnO .

комнатной температуре, что соответствует парамагнитному состоянию этих солей. В дифториде марганца кривая магнитного рассеяния имеет типично газовый характер. Из этой кривой можно найти для иона марганца Mn^{++} атомный магнитный фактор (рис. 3, а). Сравнение с рентгеновским атомным фактором показывает более быстрое затухание, поскольку магнитоактивными являются электроны $3d$ -оболочки. Распределение этих электронов (рис. 3, б) находится с помощью фурье-преобразования кривой рис. 3, а. Положение максимума электронной плотности на экспериментальной и теоретической кривой $3d$ -оболочки ($\sim 0,6\text{ \AA}$) лежат близко друг к другу.

На кривой магнитного рассеяния для MnO (рис. 2) заметно снижение интенсивности при малых углах рассеяния, что характерно для конденсированных систем в случае рентгеновского рассеяния. Это указывает на сохранение частичной магнитной упорядоченности (области ближнего порядка) выше точки магнитного превращения.

Рассеяние намагниченными кристаллами. Для определения магнитного форм-фактора f_m нужно определить амплитуду магнитного рассеяния r . Для неполяризованного пучка нейtronов среднее значение $(q\lambda)=0$, и из (4) получаем

$$d\sigma = b^2 + p^2q^2. \quad (9)$$

В этом случае ядерное и магнитное рассеяния некогерентны и складываются их интенсивности. Для разделения двух компонент рассеяния

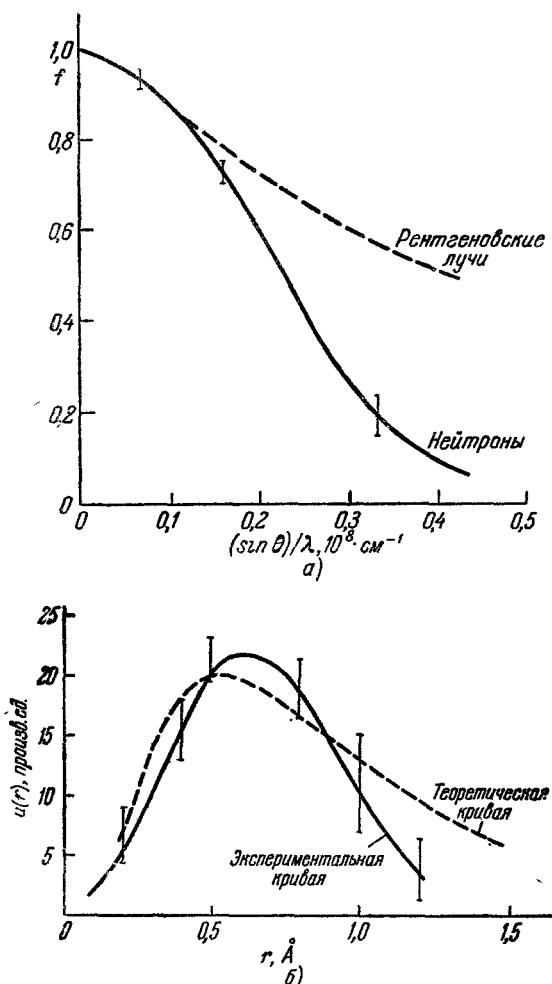


Рис. 3.

а) Атомные факторы: f_m —нейтронный (магнитный), f_a —рентгеновский; б) радиальное распределение магнитных электронов $3d$ -оболочки Mn^{+2} .

ния можно использовать дифракцию в намагниченных монокристаллах с управлением вектором магнитного взаимодействия q путем изменения направления намагничивающего поля H . Наиболее важны два случая:

- поле H и вектор K параллельны q ,
- поле H и вектор K перпендикулярны q .

В первом случае $q=0$ и, следовательно, интенсивность отражения определяется только ядерным рассеянием, во втором случае общая интенсивность равна сумме интенсивностей ядерного и магнитного рассеяний. Отсюда можно определить интенсивность и амплитуду магнитной части рассеяния.

На рис. 4 показана зависимость интенсивности отражения 111 для кристалла магнетита от напряженности внешнего магнитного поля, направление которого соответствовало случаям а) и б). В отсутствие поля магнитная структура кристалла распадается на домены, оси которых лежат в направлении осей легчайшего намагничивания, параллельных осям куба (100). В этом случае среднее значение $q^2 = \frac{2}{3}$. При наложении внешнего поля интенсивность отражения зависит от направления поля и его величины, пока не достигнуто насыщение. Разность кривых при насыщении характеризует интенсивность магнитного рассеяния.

Получение поляризованных нейтронов. Значительно эффективнее метод исследования магнитных структур с помощью поляризованных нейтронов, получение которых возможно с помощью кристаллов-поляризаторов. Такими кристаллами являются кристаллы ферро- или ферримагнетиков, удовлетворяющие некоторым дополнительным требованиям. В соответствии с правилами пространственного квантования спины нейтронов, проходящих через намагниченный однодоменный кристалл, ориентируются параллельно или антипараллельно направлению магнитного поля. Этим двум поляризованным пучкам, различающимся значением $(q\lambda) = \pm 1$, соответствуют различные эффективные сечения рассеяния:

$$\sigma_+ = (b + p)^2, \quad (10)$$

$$\sigma_- = (b - p)^2.$$

Если в кристалле имеется семейство отражающих плоскостей, для ко-

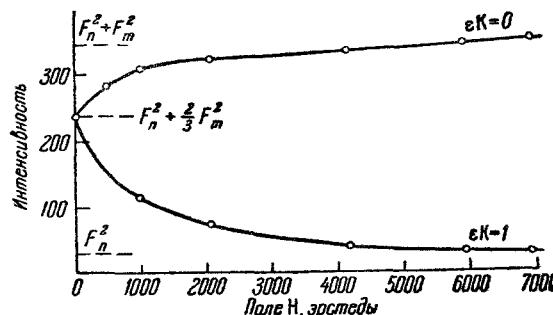


Рис. 4. Зависимость интенсивности отражения 111 магнетита от напряженности магнитного поля.

F_n^2 — ядерный, F_m — магнитный структурный множитель.

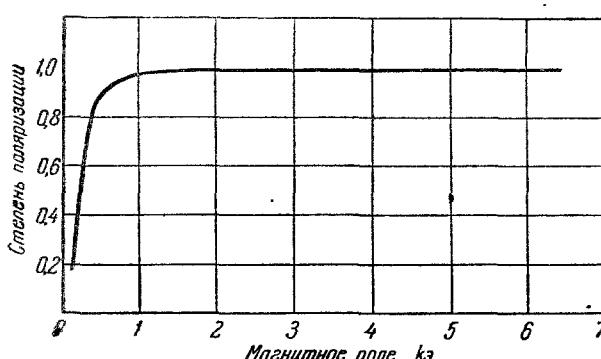


Рис. 5. Зависимость степени поляризации нейтронов кристаллом Co + 8% Fe от напряженности намагничивающего поля.

торого амплитуды ядерного и магнитного рассеяний примерно одинаковы, $b \approx p$, то в отраженном пучке будут нейтроны только с одной ориентацией спинов. Этому условию удовлетворяет, например, отражение 220 кристалла магнетита Fe_3O_4 и в еще большей мере отражение 111 кристалла сплава Co—Fe, имеющее большую интенсивность и свободное от примеси второго порядка отражения (при $\lambda/2$; λ — длина волны нейтронов). Для исключения деполяризующего влияния доменной структуры и неполной ориентации магнитных моментов ферромагнетика кристалл поляризатора намагничивается до насыщения. На рис. 5 показана зависимость степени поляризации нейтронов в кристалле Co с 8% Fe от напряженности

приложенного магнитного поля. Наибольшая степень поляризации по расчету должна составлять 99,1%.

Спектрограф для работы с поляризованными нейтронами. На рис. 6 изображена схема двойного кристалл-спектрографа для получения поляризованных

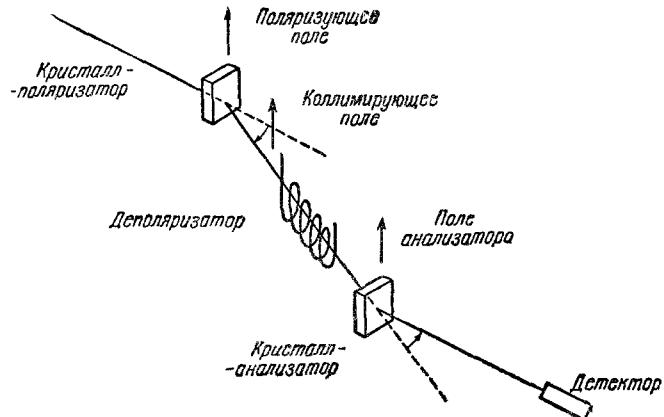


Рис. 6. Схема нейтронного спектрографа для работы с поляризованными нейтронами.

нейтронов и исследований с их помощью³. После прохождения кристалл-поляризатора на всем пути вплоть до исследуемого образца поля-

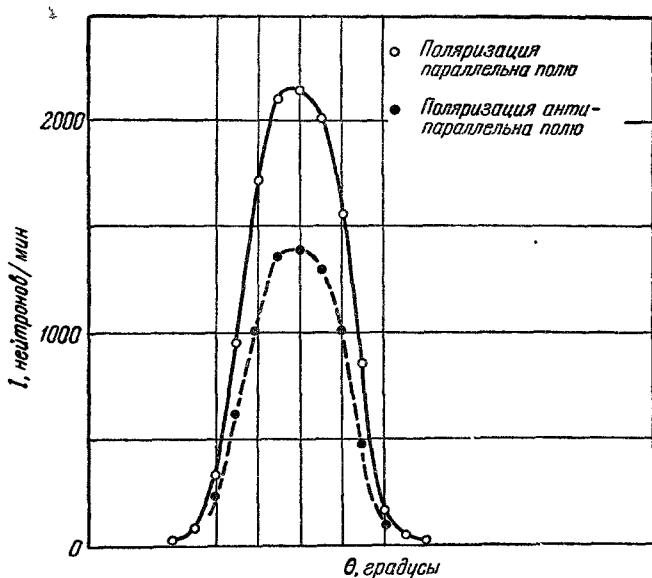


Рис. 7. Изменение интенсивности отражения 111 кристалла никеля при изменении направления поляризации нейтронов.

ризованный пучок нейтронов находится в магнитном коллиматоре, сохраняющем направление поляризации. По желанию его можно изменить на обратное с помощью радиочастотной катушки, в которой включается опрокидывающее поле на время, малое по сравнению с периодом ларморовой прецессии⁴. Исследуемый кристалл намагничивается внешним

полем параллельно кристалл-поляризатору. В случае необходимости для деполяризации пучка нейтронов на их пути помещается ненамагниченная железная пластинка толщиной $\sim 0,5$ мм.

Об эффективности метода поляризованных нейтронов можно судить по рис. 7, на котором показано изменение интенсивности отражения 111 в кристалле никеля при переходе от параллельной к антипараллельной ориентации. Это изменение составляет около 50%, тогда как при работе с неполяризованными нейтронами доля магнитного рассеяния составляет только 0,6% общей интенсивности.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ

Атомные магнитные моменты можно определять из магнитных измерений. Однако, если в магнетике содержится несколько сортов атомов, магнитные данные позволяют найти только средние атомные моменты. Нейтронографическое определение магнитной структуры дает значения магнитных моментов отдельных атомов.

В случае, если магнитная структура упорядочена, это может быть сделано с помощью измерения интенсивности максимумов магнитного когерентного рассеяния. При измерениях парциальных магнитных моментов атомно- и магнитно-неупорядоченных соединений определение может быть проведено по диффузному магнитному рассеянию, которое в данном случае имеет ту же природу, что и изотопное или спиновое диффузное рассеяние.

Атомные магнитные моменты в M_4N ; $M = Fe, Mn$. В этих нитридах атомы металла образуют кубическую гранецентрированную структуру, центры ячеек которой заняты атомами азота (рис. 8). Таким образом, Fe_4N можно рассматривать как предельный состав азотистого аустенита; период решетки нитрида $a = 3,795$ Å превышает период решетки γ -Fe ($a = 3,564$ Å). Fe_4N ферромагнитен с точкой Кюри $T_K = 488^\circ$ С; магнитный момент на ячейку $\sim 9 \mu_B$, а на атом железа $2,25 \mu_B$, т. е. почти такой же, как в α -Fe. Для объяснения магнитных свойств нитрида железа были предложены различные магнитные модели (табл. I). Для атомов в вершинах ячеек в обеих моделях принимается конфигурация с числом валентных электронов, как у свободного атома железа (но не металла). Различие моделей заключается в том, что в первой атом азота

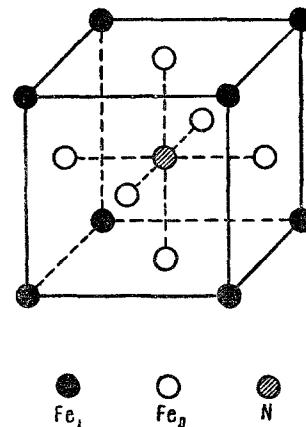


Рис. 8. Атомная структура M_4N .

Таблица I

Магнитные модели Fe_4N

Атом	Координаты	Модель Винера—Бергераб		Модель Зинера ⁶		Нейтронография
		вал. эл-ны	μ	вал. эл-ны	μ	
Fe_1	000	$3d^74s$	3	$3d^74s$	+3	2,98
Fe_{11}	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$3d^84s$	2	$3d^64s$	-4	2,01

рассматривается как донор, а во второй — как акцептор. Атом азота, имеющий p^3 валентных электронов, образует шесть октаэдрических связей, направленных к атомам железа, лежащим в центрах граней. В первой модели эти атомы имеют момент, равный $2\mu_B$, а во второй $4\mu_B$. В первой модели принимается ферромагнитная, а во второй — антиферромагнитная связь подрешеток железа, что приводит к одинаковому результирующему моменту, равному $9\mu_B$. Мыслима также третья модель, близкая к первой, в которой все атомы железа обладают одинаковым средним моментом. Для первой модели должны наблюдаться магнитные сверхструктурные линии, накладывающиеся на линии ядерного рассеяния азота, тогда как в модели с усредненными моментами сверхструктурные линии отсутствуют. Для выявления слабых сверхструктурных линий с помощью поляризованных нейтронов устанавливалась разница в интенсивностях линий 100 и 111 для монокристалла нитрида при наложении магнитного поля параллельно вектору рассеяния⁷. Было установлено изменение интенсивности соответственно на 3 и 14 %, что подтверждает правильность модели с упорядоченным размещением моментов. Антиферромагнитная модель не согласуется с опытными интенсивностями. Из интенсивности линий магнитной сверхструктуры были найдены моменты атомов железа: $\mu_{Fe_I} = 2,98\mu_B$, $\mu_{Fe_{II}} = 2,01\mu_B$, что хорошо соответствует первой модели, в которой атом азота ведет себя как донор.

С помощью донорной модели Винер и Бергер пытались объяснить магнитные моменты изоморфных соединений $NiFe_3N$, $PtFe_3N$ и Mn_4N . Несколько такое объяснение является иллюзорным, показало нейтронографическое исследование⁸ Mn_4N , химически изоморфного Fe_4N , но, как оказалось, имеющего другую магнитную структуру. Нитрид марганца имеет магнитный момент на ячейку, равный $1,2\mu_B$, и является ферромагнитным. Для него были предложены различные магнитные модели (табл. II) с

Таблица II
Магнитные модели Mn_4N

Атом	Координаты	Гийо	Винер—Бергер	Жузе—Пуф	Нейтронограф
Mn_I	000	—5	+4	+3,2	+3 5
Mn_{II}	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	—2, —2, —2	+3, —3 —3	+2, —2, —2,	—0,7, —0,7, —0,7

кубической конфигурационной симметрией (модель Гийо) и тетрагональные модели (Винера — Бергера, Жузе — Пуфа), различающиеся значениями моментов. С помощью поляризованных нейтронов была подтверждена кубическая конфигурация магнитной структуры, однако найденные значения моментов существенно отличаются от моментов, предложенных Гийо. Момент атомов Mn_I в вершинах ячеек, не связанных с атомами азота, $3,5\mu_B$, близок к моменту, предложенному Жузе и Пуфом для металлического марганца с электронной конфигурацией $3d^6 84s^0$ ², откуда по правилу Хунда получается момент $3,2\mu_B$. Авторы нейтронографического исследования⁸ принимают для вершинных атомов конфигурацию марганца по Бозорту $3d^{6,4} 4s^{0,6}$, что по правилу Хунда дает $3,6\mu_B$. Момент атомов Mn_{II} в центрах граней нельзя получить на основе правила Хунда для сколько-нибудь разумных электронных конфигураций марганца. Полагая, что в нитриде марганца азот сохраняет свои функции донора, как в нитриде

железа, найдем, что атомы марганца, связанные с атомами азота, «получают» от них по одному электрону и будут иметь конфигурацию $3d^{7,4}4s^{0,6}$. Наблюденный для этих атомов магнитный момент требует следующего распределения электронов на подгруппы с противоположными спинами $3,3 \uparrow$ и $4,1\downarrow$, что противоречит правилу Хунда. Этот неожиданный результат, по-видимому, согласуется с аномальным поведением марганца в некоторых металлических фазах и соединениях. Так как для объяснения магнитного момента атомов марганца $2,4\mu_B$, найденного нейтронографически в γ -Mn⁹, была предложена конфигурация $3d^64s$ с распределением электронов на подгруппы $4,2\uparrow$ и $1,8\downarrow$.

Атомные магнитные моменты $FeNi_3$ и Fe_3Al . В пермалое $FeNi_3$ с упорядоченной атомной структурой из вклада магнитного рассеяния в сверхструктурную линию 100 и в основные линии, определенного по уменьшению интенсивности при наложении магнитного поля в направлении вектора рассеяния, получены $|\mu_{Ni-Fe}| = 2,11\mu_B$ и $\mu_{3/4Ni+1/4Fe} = 1,21\mu_B$ ¹⁰. Последнюю величину можно найти также из магнитного насыщения. Приемлемым решением этих уравнений является: $\mu_{Ni} = 0,67\mu_B$, $\mu_{Fe} = 2,79\mu_B$. Первая величина близка к атомному моменту чистого никеля, тогда как вторая заметно больше атомного момента в α -Fe.

В упорядоченном сплаве Fe_3Al , в котором вершины ячеек заняты $8Fe_A$, а центры ячеек — $4Al+4Fe_D$, с помощью поляризованных нейtronов было найдено¹¹, что атомы Al, как и следовало ожидать, не имеют магнитного момента. Атомы железа в положениях D , окруженные восемью атомами железа, имеют момент $\mu_{Fe_D} = 2,14\mu_B$ почти такой же, как в чистом железе, тогда как атомы железа в положениях A , окруженные четырьмя атомами железа и четырьмя атомами алюминия, имеют значительно меньший момент $\mu_{Fe_A} = 1,46\mu_B$. Моменты подрешеток железа связаны друг с другом антиферромагнитно. Отсюда средний момент на атом железа $1,68\mu_B$, что совпадает с магнитными данными. Спины направлены параллельно ребру куба. Магнитные атомные факторы с точностью до 2% совпадают для обоих типов атомов железа.

Атомные магнитные моменты переходных металлов. На нейтронограмме α -Fe можно выделить магнитную часть рассеяния, которая хорошо описывается формулой (3), что позволяет определить результирующий спин $S = 1,11$. Это значение совпадает со средним магнитным моментом на атом железа $\mu_{Fe} = 2,22\mu_B$, найденным из намагниченности насыщения. Такое же соответствие получается и для других ферромагнитных металлов. Так, средний магнитный момент в металлическом кобальте по нейтронографическим данным $\mu_{Co} = 1,74\mu_B$, а по магнитным — $1,71\mu_B$. Необычный для рентгенолога вид имеет нейтронограмма ванадия (рис. 9), на которой чуть заметен максимум 110 ядерного рассеяния. Это объясняется малостью амплитуды ядерного рассеяния ($b_V = -0,05 \cdot 10^{-12} \text{ см}$) и отсутствием возможного антиферромагнитного отражения 100. Не обнаруживается также фон парамагнитного рассеяния. Отсюда можно найти, что $\mu_V < 0,1\mu_B$. Атомы ванадия в нейтронографии с еще большим правом можно назвать атомами невидимками, чем атомы водорода в рентгенографии.

Магнитные моменты в парамагнитной области. Магнитные свойства ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni в парамагнитной области выше точек Кюри трудно согласовать с их свойствами в ферромагнитной области. Высокотемпературные измерения магнитной восприимчивости показывают, что $1/\chi$ для этих металлов в парамагнитной области меняется не строго линейно с температурой и, следовательно, имеет место отклонение от закона Кюри — Вейсса. Если все же

воспользоваться этим законом и вычислить значения атомных магнитных моментов в парамагнитной области, то они получаются значительно больше, чем в ферромагнитной области. Так, выше точки Кюри для α -Fe получают $3,4\mu_B$, а для γ -Fe даже $10\mu_B$, что трудно объяснимо с точки зрения электронного строения атомов этих металлов. На магнитные измерения в парамагнитной области большое влияние может оказывать ближний порядок в расположении магнитных моментов, теория которого была развита С. В. Вонсовским³⁹. Предположение о ближнем магнитном порядке было подтверждено нейтронографическими исследованиями³⁶. Кривые диффузного парамагнитного фона для α -Fe и для γ -Fe мало отличаются друг

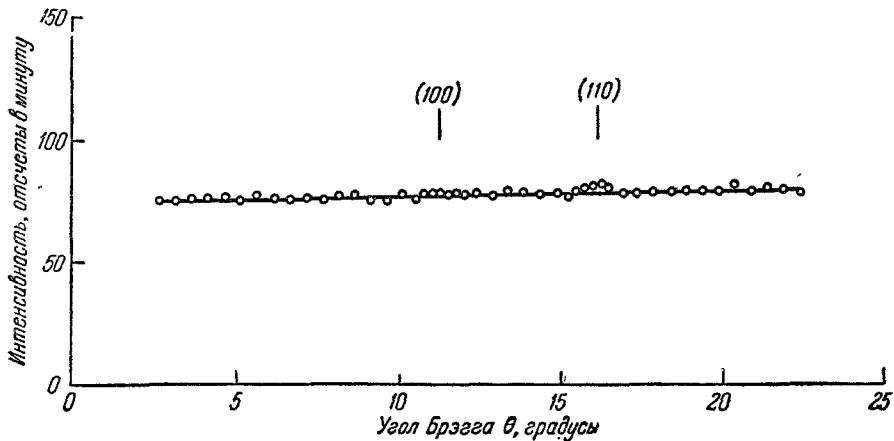


Рис. 9. Нейтронограмма ванадия.

от друга. Никакого скачка при переходе в γ -область для железа не обнаружено. Интенсивность диффузного фона, вычисленная по формуле (7) для нормального магнитного момента атома железа ($2,22\mu_B$), несколько даже превышает экспериментальные значения. Ближний магнитный порядок затрудняет точное определение магнитных моментов по парамагнитному рассеянию, однако можно сказать, что магнитные моменты α - и γ -Fe в парамагнитной области могут отличаться от атомного момента в ферромагнитной области не более, чем на 25%. Рассеяние нейтронов не подтверждает наличия больших магнитных моментов, что предполагалось на основании измерений магнитной восприимчивости ферромагнетиков в парамагнитной области.

§ 3. МАГНИТНОЕ СТРОЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Магнитная модель α -Fe. Из совпадения средних атомных моментов металлов по нейтронографическим и магнитным данным в ферромагнитной области было бы неправильно сделать вывод о том, что нейтронография не дает здесь ничего нового. Нейтронографические исследования переходных металлов дают новые данные, существенные для понимания их магнитных свойств. Нейтронография заставила отвергнуть ряд магнитных моделей, предлагавшихся для объяснения наблюдаемых средних моментов атомов металла.

Для α -Fe были предложены следующие модели упорядоченных магнитных структур: 1) в вершинах ячеек находятся атомы с нулевыми моментами, а в центрах ячеек — атомы с моментами $5\mu_B$ ¹², что соответствует моментам ионов Fe^{++} ; 2) в вершинах и центрах ячеек находятся атомы

с моментами $1\mu_B$ и $5\mu_B$, расположенные антиферромагнитно⁶: Средние моменты из этих моделей $2,5\mu_B$ и $2\mu_B$ заметно отличаются от экспериментально найденных. В обеих моделях предполагается упорядоченное расположение спинов. Поэтому на нейtronограмме должна была бы наблюдаваться магнитная сверхструктурная линия 100, которую не удалось обнаружить, несмотря на тщательные поиски. Нет также зависящего от угла диффузного парамагнитного фона, который наблюдался бы при хаотическом расположении спинов (что мало вероятно для упорядоченного ферромагнитного состояния). Таким образом, нейtronография приводит к важному результату, показывая, что дробность магнитных моментов в ферромагнитном металле нельзя объяснить наличием атомов с существенно различными и фиксированными моментами. Моменты всех атомов железа одинаковы и равны $2,22\mu_B$, что можно объяснить быстрыми электронными переходами из одного состояния в другое за время более короткое ($\sim 10^{-16}$ сек), чем время прохождения нейтрона вблизи данного атома ($\sim 10^{-13}$ сек).

Антиферромагнитные структуры переходных металлов. В зависимости от знака обменной энергии I (8), помимо параллельного расположения спинов, возможно антипараллельное, приводящее к антиферромагнитным структурам. Антиферромагнитные структуры обнаружены у марганца и хрома.

а) Марганец. При нейtronографическом исследовании сплавов $\text{Cu}-\text{Mn}$ ⁹ была найдена антиферромагнитная структура у- Mn , имеющего тетрагонально искаженную гранецентрированную атомную структуру. У α - Mn антиферромагнитная структура возникает ниже температуры $T_a=100^\circ\text{K}$, о чем свидетельствует появление максимумов магнитной сверхструктуры (рис. 10, а)¹³. Интенсивность максимумов убывает с температурой по кривой, описываемой функцией Бриллюэна (рис. 10, б). Из парамагнитного рассеяния выше T_a средний магнитный момент атомов марганца равен $0,5\mu_B$.

Расшифровка магнитной структуры α - Mn представляет большие трудности из-за сложности его атомной структуры, содержащей четыре типа структурно различных атомов марганца и относящейся к пространственной группе $I\bar{4}3m-T_d^3$ без центра симметрии. Нейtronографическое исследование подтвердило¹⁴ правильность раннего рентгенографического определения атомной структуры (Брэдли — Тзеулис, 1927 г.), для которой распределение атомов марганца по комплексам решетки показано в табл. III.

Таблица III

Модель магнитной структуры α - Mn и магнитные моменты атомов

Пространственная группа $I\bar{4}3m-T_d^3$			Магнитная модель		Магнитные моменты	
тип	комплекс	координаты	000	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	А	В
Mn_I	$2a$	000	$\frac{1}{2}, 2a$	$\frac{1}{2}, 2a$	1,54	2,50
Mn_{II}	$8c$	$x=0,317$	$\frac{1}{2}, 8c$	$\frac{1}{2}, 8c$	1,54	2,50
Mn_{III}	$24g$	$x=0,356$ $y=0,042$	$\frac{1}{2}, 24$	$\frac{1}{2}, 24$	3,80	1,70
Mn_{IV}	$24g$	$x=0,089$ $y=0,278$	Неупорядочено			

Координационные полизэдры около атомов Mn_I и Mn_{II} аналогичны полизэдрам в фазах Лавеса состава AB_2 , для атомов Mn_{III} — 13-вершинник, а для Mn_{IV} — искаженный октаэдр. Атомы Mn_I окружены правильным тетраэдром из атомов Mn_{II} , находящихся на расстоянии 2,82 Å в антипараллельной ориентации. Атомы Mn_{III} окружены искаженным тетраэдром

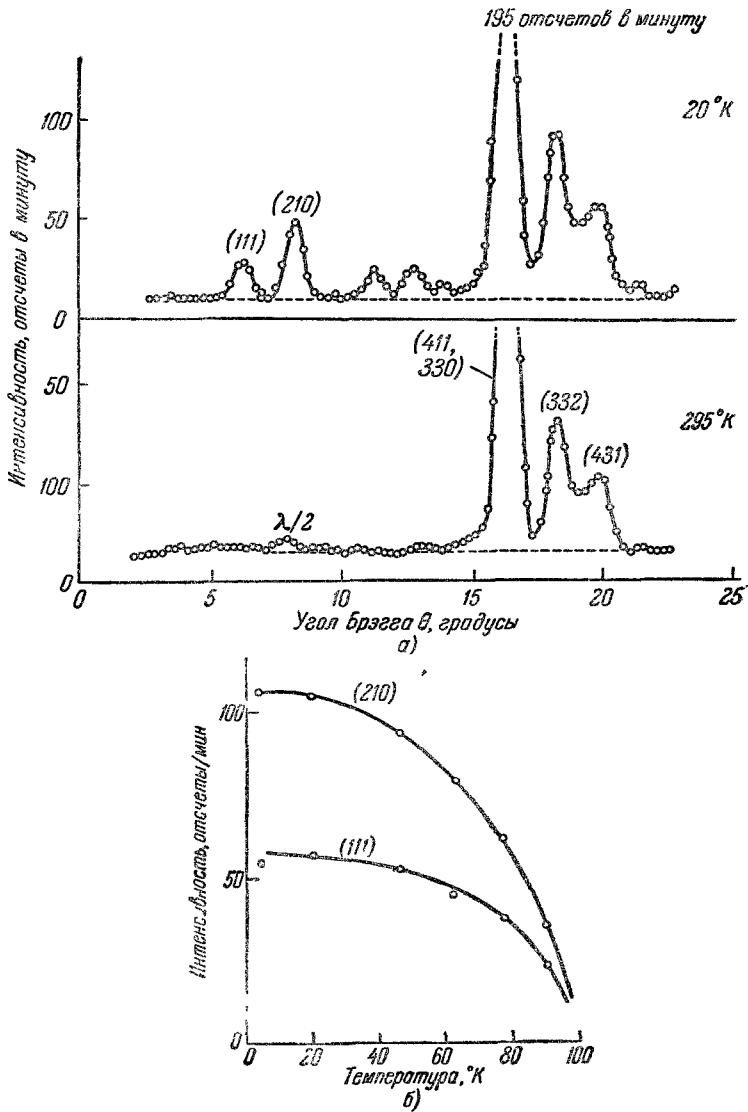


Рис. 10. а) Нейтронограмма α -Mn; б) изменение интенсивности магнитного максимума с температурой.

из атомов Mn_{II} (на 2,82 Å) в антипараллельной ориентации и шестью атомами Mn_I . Три более близких из них (на 2,49) Å антипараллельны, а три более далеких (на 2,96 Å) — параллельны. Атомы Mn_{III} имеют два соседа Mn_{II} (на 2,49 и 2,96 Å) с антипараллельной и параллельной ориентациями и шесть соседей Mn_{III} (на 2,67 Å), из которых четыре антипараллельны и два параллельны. За исключением двух последних соседей Mn_{III} , в предложенной модели магнитной структуры имеется соответствие с общим правилом, согласно которому знак обменной энергии, а следовательно,

и характер взаимной ориентации моментов, изменяется с увеличением расстояния между атомами. По данным Форера¹⁵ изменение знака обменной энергии Mn в его сплавах происходит при $\sim 2,85$ Å. Для атомов Mn_{IV} не удается выбрать модель с упорядоченным расположением спинов. Это связано, по-видимому, с тем, что ближайшие соседи атомов Mn_{IV} находятся на очень близких расстояниях (2,24—2,37 Å). Большая энергия Ферми в этом случае не благоприятствует упорядочению спинов. Описанная модель магнитной структуры приведена в табл. III, в которой указаны два варианта A и B, возможных значений магнитных моментов. Получающееся при этом общее число магнитных моментов на ячейку велико и превышает момент, оцениваемый по диффузному парамагнитному фону при температурах выше T_a . Для уточнения магнитной структуры a-Mn и определения ориентации моментов относительно осей необходимы исследования на монокристалле.

Нейтронограммы β -Mn при 298 и 4,2° К одинаковы и, несмотря на тщательные поиски, максимумы антиферромагнитной структуры не обнаруживаются¹⁴. Фон парамагнитного рассеяния при охлаждении до гелиевых температур не уменьшается, что указывает на сохранение парамагнетизма. Для этой модификации марганца также желательно исследование монокристалла.

б) Хром. На температурных кривых ряда физических свойств хрома в области около ~ 40 ° С можно заметить более или менее резко выраженные аномалии (рис. 11). На кривой электросопротивления (рис. 11, a) при охлаждении наблюдается некоторое возрастание, аналогичное изменению $\rho(T)$ для редкоземельных металлов при антиферромагнитном превращении (ср. рис. 37). На кривой модуля сдвига (рис. 11, б) заметна небольшая остановка, а на кривой внутреннего трения (рис. 11, в) — острый минимум, совпадающий по положению с минимумом на кривой модуля упругости (рис. 11, г). На кривой внутреннего трения заметен также второй небольшой минимум при ~ -152 ° С. При 40° С аномалии обнаруживаются также для теплового расширения (рис. 11, д) и ТЭДС. Кривая магнитной восприимчивости (рис. 11, е) в рассматриваемой области не обнаруживает особенностей¹⁶, если не считать общего возрастания χ с повышением температуры. Причина указанных аномалий хрома долгое время оставалась невыясненной; ее пытались связывать с примесями. Аномалии модуля сдвига и внутреннего трения вблизи точек антиферромагнитных превращений наблюдались для целого ряда веществ. Возможное объяснение этих аномалий предложено недавно Д. А. Евтушенко и Р. З. Левитиным¹⁰⁹. Нейтронографическое исследование магнитной структуры хрома обнаружило ряд интересных превращений этой структуры, объясняющих, по-видимому, указанные выше аномалии, хотя по виду кривой $\chi(T)$ трудно было ожидать, что эти аномалии связаны именно с магнитными превращениями.

Нейтронографическое исследование поликристаллического хрома¹³ проводилось с целью проверки теории Зинера, предполагавшего, что хотя хром макроскопически не проявляет магнитных свойств, тем не менее его атомы обладают большим магнитным моментом $5\mu_B$, соответствующим пяти непарным 3d-электронам. В металле эти моменты располагаются антиферромагнитно, поэтому результирующий момент равен нулю. При 20° К были обнаружены очень слабые максимумы магнитной сверхструктуры, из которых величина магнитного момента на атом не превышает $0,4\mu_B$. Парамагнитный фон также очень мал.

Существенные результаты были получены при нейтронографическом исследовании монокристалла хрома¹⁷, позволившем обнаружить магнитные отражения. Своеобразие антиферромагнитной картины хрома заключается в появлении ниже ~ 40 ° С триплетов (рис. 12, а) вместо одного

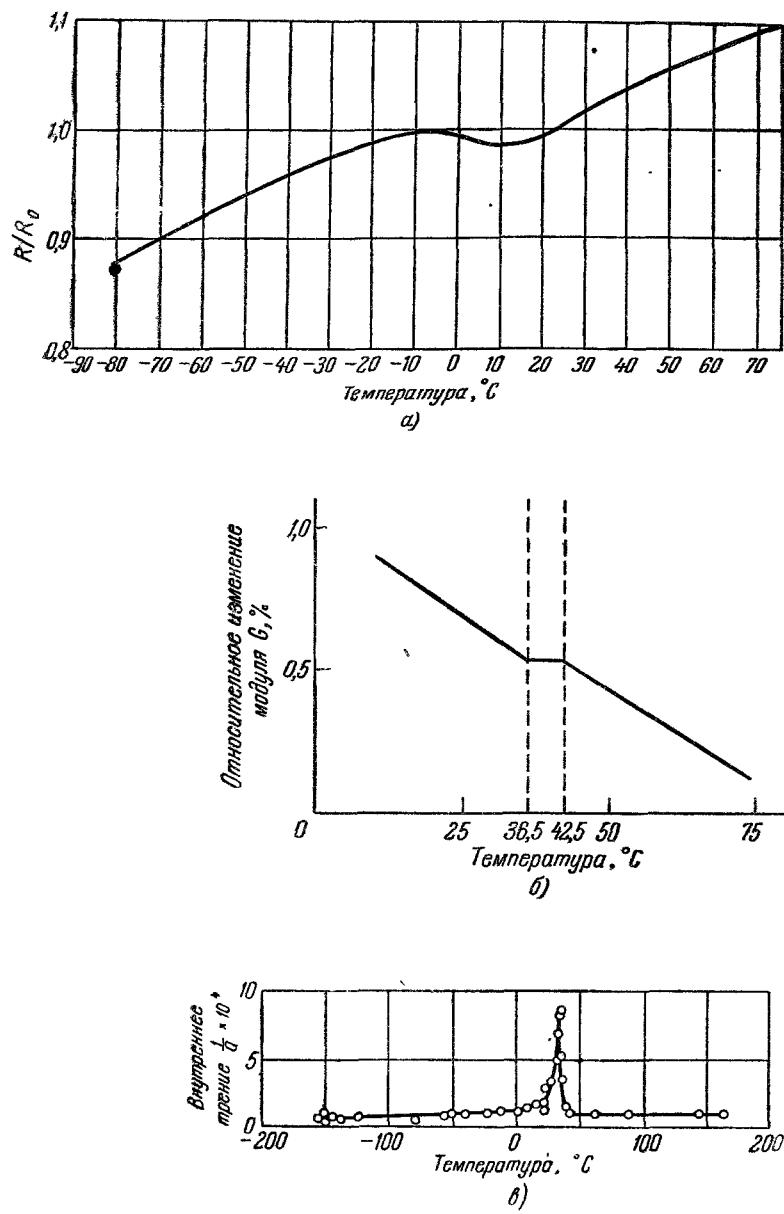
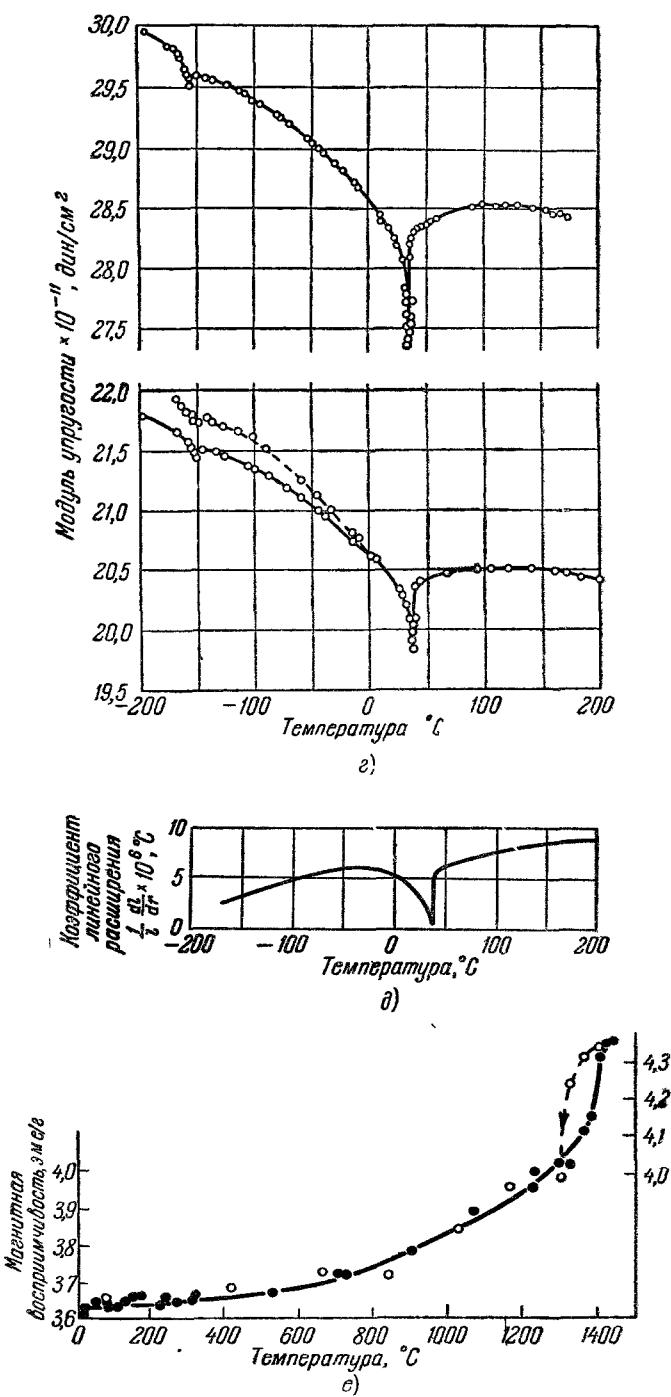


Рис. 11. Аномалии

а) Электросопротивление; б) модуль сдвига; в) внутреннее трение,



СВОИСТВА ХРОМА.

г) модуль упругости, д) тепловое расширение, е) магнитная восприимчивость

рефлекса 100. Средняя компонента интерференции 100 представляет ядерное отражение 200 для гармоники $\lambda/2$, а крайние компоненты — магнитный дублет, что подтверждается температурной зависимостью интенсивности линий этого дублета (рис. 12, б). Асимметрия интенсивности компонент

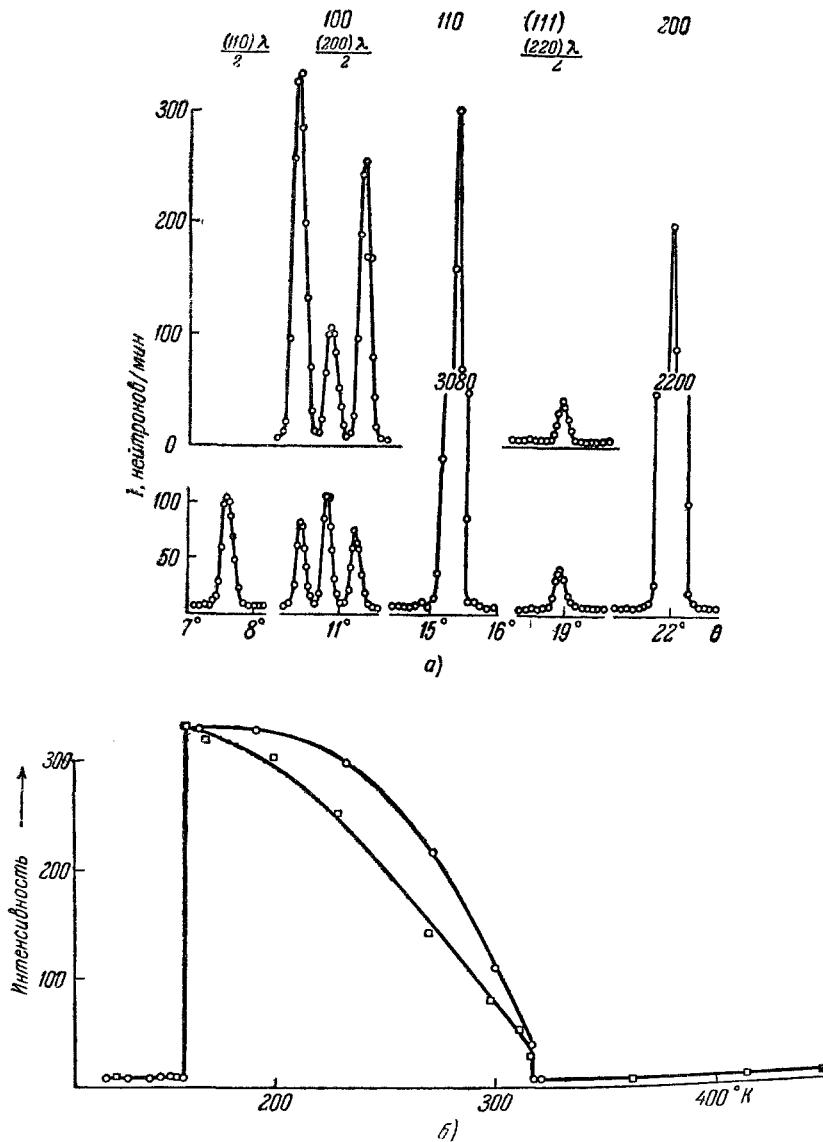


Рис. 12. а) Магнитные дублеты на нейтронограмме монокристалла хрома. б) Температурная зависимость интенсивности магнитных отражений в хроме.

□ и ○ — при нагревании и охлаждении.

дублета объясняется быстрым спаданием магнитного форм-фактора. Температуры магнитных превращений, определяемые нейтронографически, совпадают с температурами аномалий физических свойств хрома. Интенсивность магнитных максимумов по трем осям куба $\langle 100 \rangle$ одинакова. Расщепление магнитного дублета с повышением температуры несколько уменьшается.

По нейтронографическим данным можно построить обратную магнитную решетку хрома (рис. 13). Каждый узел октаэдрически распадается на шесть компонент с распределением интенсивности, показанным на рисунке. Расщепление компонент вдоль координатных осей равно при комнатной температуре $1/39 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует примерно 14 периодам решетки хрома. Для объяснения этой картины была предложена^{18, 21} антиферромагнитная антифазная доменная структура, аналогичная антифазным доменам в упорядоченных сплавах CuAu (рис. 14)¹⁹. Ниже температуры антиферромагнитного превращения кристаллы хрома распадаются на домены, границы которых параллельны граням куба. Длина ребра истинной магнитной элементарной ячейки соответствует в среднем примерно 25 химическим ячейкам. В каждом домене антиферромагнитная структура образуется вследствие того, что спины атомов хрома в центрах и вершинах ячеек антипараллельны. Соседние антифазные области отличаются поворотом спинов на 180° . Неупорядоченное расположение спинов доменов в кристалле объясняет наблюдаемое распределение интенсивности максимумов магнитной сверхструктуры. Из интенсивности магнитных максимумов магнитный момент на атом хрома равен $0,47 \mu_B$, что согласуется с данными Шалла—Уилкинсона¹⁸. Если принять магнитный форм-фактор как для Mn^{++} ²⁰, то температурная зависимость I_{100} описывается функцией Бриллюэна для $S = \frac{1}{2}$ и дает $T_a = 39^\circ \text{ C}$, что расходится с $T_a = 175^\circ \text{ C}$, определенной нейтронографически для поликристаллического хрома¹³. Вторая температура подтверждается также в работе¹⁸.

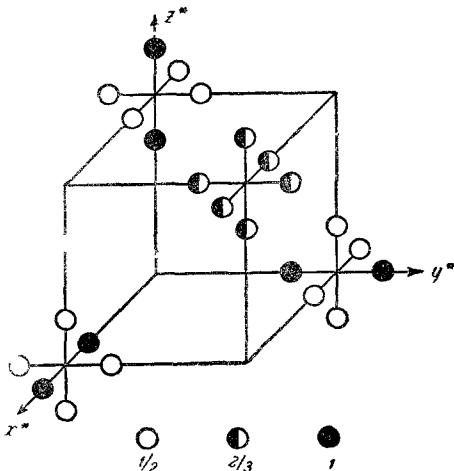


Рис. 13. Структура узлов обратной магнитной решетки хрома.

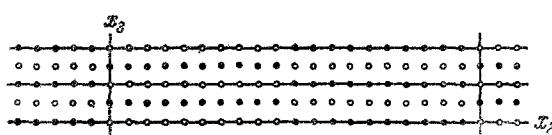
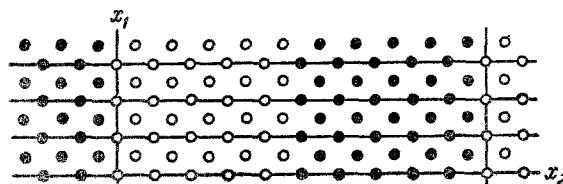


Рис. 14. Антифазные домены в CuAu.

существование двух температур антиферромагнитного превращения: одну при 39° C и другую в районе 200° C .

При -110° C наблюдается изменение картины магнитного рассеяния, заключающееся в исчезновении отражений $0,024/25$ и $0,026/25$, что согласуется с данными Быкова и соавторов, однако сохраняется отражение $0,1/25,1$. Таким образом, магнитное превращение при -110° C

с $T_a = 175^\circ \text{ C}$, определенной нейтронографически для поликристаллического хрома¹³. Вторая температура подтверждается также в работе¹⁸. Бэкон нашел²¹, что выше $T_a = 39^\circ \text{ C}$ на нейтронограмме поликристаллического хрома сохраняется значительный «хвост» магнитного отражения, прослеживаемый в область температур до 150 — 200° C . В монокристалле наблюдался более слабый хвост, прослеживаемый выше 39° C . Это указывает, по-видимому, на существование двух температур антиферромагнитного превращения: одну при 39° C и другую в районе 200° C .

можно связать с изменением магнитной анизотропии. При комнатной температуре спины направлены параллельно границам доменов, а ниже -110°C — перпендикулярно к ним²².

Нейтронографически по магнитным отражениям в хроме отмечаются, по-видимому, три магнитных превращения (табл. IV), температуры которых чувствительны к слабым воздействиям (примеси, деформации) и у разных авторов несколько различаются.

Таблица IV
Температуры магнитных превращений в хроме
по нейтронографическим данным

Тип магнитного превращения	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$
Изменение магнитной анизотропии	-115	158
Изменение антиферромагнитной структуры	$+35$	308
?	$+175$	448

Два первых превращения проявляются в аномалиях физических свойств. Природа третьего превращения еще не ясна. Бэкон полагает, что при $+175^{\circ}\text{C}$ исчезают последние остатки антиферромагнитной доменной структуры хрома.

Бэкон²¹ получил также некоторые данные о влиянии величины зерна и некоторых примесей на магнитную структуру хрома.

Картина магнитной сверхструктуры хрома допускает другую интерпретацию на основе спиральной модели. Это предположение было высказано в связи с тем, что расчет энергии взаимодействия спинов при учете первых и вторых соседей показал, что спиральному расположению спинов отвечает более низкое значение энергии²³. Однако найденное в хроме изменение магнитной анизотропии, возможное в рамках антифазной структуры, не согласуется со спиральной моделью.

Н о в ы й к л а с с м а г н и т н ы х с т р у к т у р — с п и р а л ь н ы е с т р у к т у р ы. Идея о том, что помимо параллельного и антипараллельного расположения спинов возможны нелинейные конфигурации, вскоре подтвердилась. Спиральная магнитная структура найдена²⁴ в MnAu_2 , имеющем тетрагональную структуру типа рутила со слоистым расположением атомов ...Au—Mn—Au—Mn—Au... Магнитные моменты атомов марганца лежат в плоскостях слоев и в каждом слое параллельны друг другу. При переходе к следующему слою направление моментов поворачивается около тетрагональной оси на постоянный угол φ . Спиральная структура нейтронографически проявляется почти так же, как антифазная доменная структура. Каждому ядерному пику сопутствуют два магнитных отражения $(hkl)^+$ и $(hkl)^-$. Предложенная спиральная модель хорошо согласуется с опытными интенсивностями при $\varphi=51^{\circ}$, что дает период магнитной сверхструктуры вдоль оси атомной структуры, равный примерно семи межплоскостным расстояниям.

Спиральное расположение спинов найдено также в гольмии, имеющем структуру гексагональной плотной упаковки. Магнитные и термические данные указывают на два превращения в гольмии при $20,0$ и 132°K . Низкотемпературное превращение связано с переходом в ферромагнитное состояние. Как показало нейтронографическое исследование²⁵, при 132°K происходит переход из парамагнитного состояния к спиральной магнитной

структуре с осью спирали, параллельной оси *c*. Иррациональность связи магнитной структуры с атомной видна из того, что угол поворота спинов при переходе к каждой следующей плоскости непрерывно изменяется от $48,8^\circ$ при 119°K до $38,4^\circ$ при 52°K . Таким образом, магнитная спираль в гольмии при понижении температуры раскручивается. Спиральная магнитная структура гольмия нейтронографически проявляется в том, что выше 35°K около каждого узла обратной решетки появляется симметрично расположенная вдоль оси *c* пара сателлитов. В частности, при малых углах отражения наблюдается очень интенсивная пара магнитных рефлексов, связанных с начальным узлом [000].

Теория нейтронной дифракции в спиральных структурах недавно рассмотрена Келером²⁶, показавшим появление около ядерных отражений равноотстоящих магнитных сателлитов, лежащих вдоль направления обратной решетки, параллельного оси спирали. Возможность возникновения спиральных магнитных структур теоретически рассматривалась в работе²⁷, а для тетрагональных решеток в²⁸.

Описание магнитной симметрии. Симметрия кристаллов парамагнетиков описывается, как известно, обычными (нейтральными) федоровскими группами. Симметрия кристаллов с параллельной и антипараллельной ориентациями моментов описывается черно-белыми

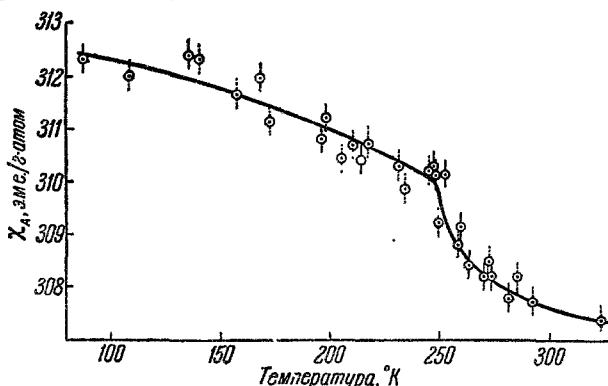


Рис. 15. Кривая магнитной восприимчивости для ванадия.

группами симметрии, предложенными на основе представления об антисимметрии, введенном А. В. Шубниковым²⁹. Общее число черно-белых пространственных групп, включая и бесцветные федоровские группы, как показали советские кристаллографы³⁰, составляет 1651. Открытие спиральных магнитных структур, несопоставимых с атомной решеткой кристалла, усложняет задачу описания магнитной симметрии, так как группа магнитной симметрии может быть не связана непосредственно с группой атомной симметрии. На возникающие сложности указывает³¹ один из авторов первой работы по определению магнитной симметрии халькопирита³². Возможно, для этой цели нужно будет использовать результаты изучения закономерностей цветной симметрии — поворот спина вокруг оси спирали будет соответствовать изменению цвета.

О магнитных структурах ванадия и у-железа. Для ванадия отмечается скачок магнитной восприимчивости при 250°K (рис. 15), которому на кривой электросопротивления соответствует небольшой излом. Положение скачка зависит от примесей и снижается примерно на 15° при добавлении 2% Cr или 3% Co. Нейтронографическое исследование³³ не обнаруживает антиферромагнетизма и подтверждает заключение¹³ о том, что магнитный момент ванадия $< 0,1\mu_B$. Сравнение с данными

работы³⁴ по разбавленным твердым растворам показывает, что рассматриваемая аномалия ванадия все же имеет антиферромагнитную природу.

Ряд авторов высказывал предположение об антиферромагнетизме γ -железа³⁵. Нейтронограмма γ -железа, полученная при высокой температуре (971°C), т. е. в области равновесия γ -фазы, не обнаруживает³⁶ линий магнитной сверхструктуры. Исследование магнитных свойств сплавов Fe—Mn с гранецентрированной кубической структурой показывает наличие слабого антиферромагнетизма с низкой температурой антиферромагнитного превращения. Е. И. Кондорский и В. Л. Седов при магнитном исследовании аустенитной стали с 18% Cr и 9% Ni обнаружили при 40°K ярко выраженную магнитную аномалию (рис. 16)³⁷. Было проведено нейтронографическое исследование магнитной структуры этого сплава при 10°K³⁸. Линии магнитной сверхструктуры в этом случае также не были обнаружены. Возможным объяснением расхождений нейтронографических и магнитных данных, как и в рассмотренном выше случае V, остается предположение о быстрой флуктуации антиферромагнетизма по сравнению со временем образования картины нейтронной дифракции.

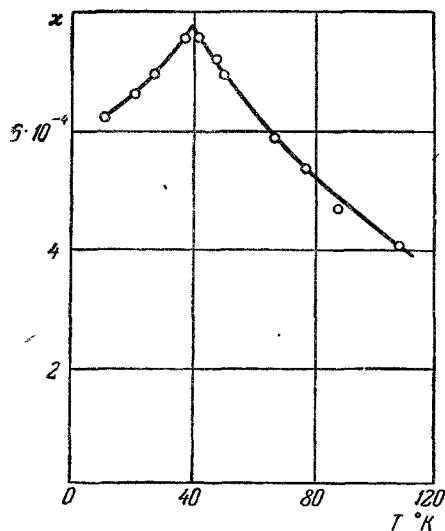


Рис. 16. Кривая магнитной восприимчивости для аустенитной стали.

структуры химических соединений с атомной структурой типа NaCl , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, шпинели и др. За прошедшее время проделано много интересных работ

§ 4. МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В обзоре^{38а} приведены основные результаты первых нейтронографических исследований магнитной структуры химических соединений с атомной структурой типа NaCl , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, шпинели и др. За прошедшее время проделано много интересных работ

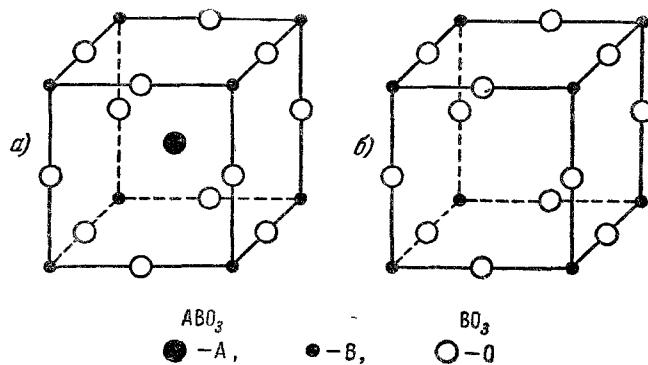


Рис. 17. Атомные структуры: а) перовскита ABO_3 , б) ReO_3 .

в этой области. Однако ниже из-за ограниченности объема обзора мы остановимся на исследованиях соединений других структурных типов.

Перовскиты группы железа. Идеальная структура типа перовскита (рис. 17, а), так же как и структура типа ReO_3 (рис. 17, б),

построена на кубическом каркасе связей ... В—О—В... Меньшие по размеру катионы, каковыми могут быть Mn^{+3} , Co^{+3} , Ti^{+4} , Mn^{+4} и др., находятся внутри кислородных октаэдров. Центры ячеек, свободные в структуре типа ReO_3 , в структуре типа перовскита заняты большими по размеру катионами, каковыми могут быть La^{+3} , Nd^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} и т. д. В большинстве случаев структуры соединений, относящихся к рассматриваемым типам, усложнены из-за наличия сверхструктур и искажений симметрии. Эти усложнения связаны с магнитными и диэлектрическими (сегнето- и антисегнетоэлектрическими) фазовыми переходами, часто наблюдаемыми в этих соединениях. В соединениях, содержащих ионы переходных металлов, возможны также искажения, обусловленные снятием вырождения d -уровней. Соединения перовскитного типа, содержащие парамагнитные ионы переходных и редкоземельных металлов, обладают ферро- и антиферромагнитными свойствами.

Одним из таких соединений является $LaMnO_3$, который, в зависимости от условий получения, может, помимо трехвалентных ионов Mn^{+3} , содержать

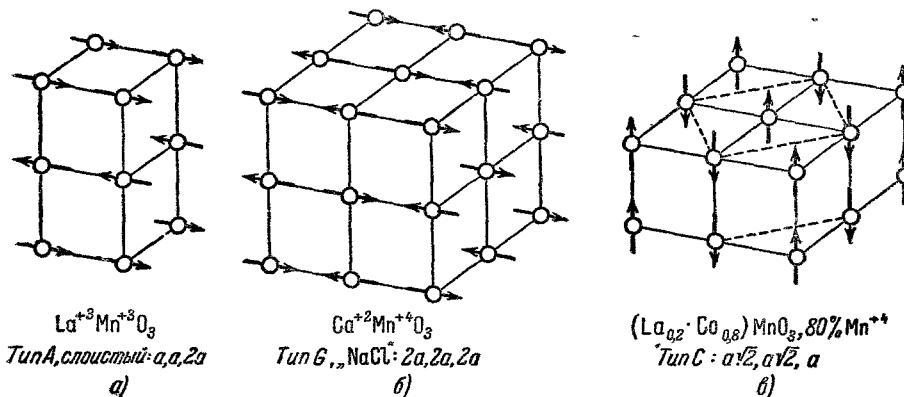


Рис. 18. Магнитные структуры $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$.

до 35% четырехвалентных ионов Mn^{+4} . Лантанид марганца имеет моноклинно-искаженную ячейку⁴⁰, состоящую из восьми перовскитных подъячеек. Такую же структуру имеет $CaMnO_3$, образующий с лантанидом непрерывный ряд твердых растворов, в котором соотношение трех- и четырехвалентных ионов марганца непрерывно меняется. Нейтронографическое исследование системы $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ обнаружило⁴¹ несколько типов магнитных структур (рис. 18, изображены только ионы марганца). Лантанид марганца $LaMnO_3$ имеет (рис. 18, *a*) слоистую структуру с удвоенным периодом вдоль оси (тип *A*). $CaMnO_3$ имеет координационную структуру, аналогичную структуре $NaCl$, с октаэдрическим окружением ионов с противоположными спинами (тип *G*); периоды удвоены вдоль трех координатных осей. Твердый раствор $(La_{0.2}Ca_{0.8})MnO_3$ имеет цепочечную структуру (рис. 18, *c*) (тип *C*); периоды увеличены в $\sqrt{2}$ раз вдоль двух координатных осей. Твердые растворы, содержащие около 30% Mn^{+4} , ферромагнитны. Магнитная ячейка в этом случае совпадает с химической (тип *B*). Эти магнитные структуры различаются числом ближайших соседей с параллельной (*F*) и антипараллельной (*A*) ориентациями спинов (табл. V). Для твердых растворов иных концентраций наблюдались более сложные магнитные структуры, которые можно свести к комбинации двух более простых типов.

Таблица V
Координационные соотношения спинов
в октаэдрических магнитных структурах

Тип магнитной структуры	A	B	C	G
Число соседей F .	6	4	2	0
Число соседей A .	0	2	4	6

Эмпирически, из анализа магнитных структур, получаются следующие правила ориентации спинов соседних ионов марганца, участвующих в косвенном обмене через разделяющие их ионы кислорода:

- а) $Mn^{+4}-O-Mn^{+4}$ —антиферромагнитная;
- б) $Mn^{+4}-O-Mn^{+3}$ —сильно ферромагнитная для $x < 0,5$;
- в) $Mn^{+3}-O-Mn^{+3}$ —ферромагнитная, если $Mn-Mn > 3,9 \text{ \AA}$; антиферромагнитная, если $Mn-Mn < 3,9 \text{ \AA}$.

Для лантанидов переходных металлов установлены 42 аналогичные магнитные структуры (табл. VI). Обращает внимание отсутствие изоморфизма магнитной структуры для лантанида марганца.

Таблица VI
Магнитное строение лантанидов 3 d-переходных металлов

Соединение	LaCrO ₃	LaMnO ₃	LaFeO ₃	LaCoO ₃	LaNiO ₃
Тип магнитной структуры					Нет упорядочения
Атомный магнитный момент μ_B	2,8	3,9	4,6		
$T_a, ^\circ K$	320	100	750		

Температуры антиферромагнитного превращения для изоморфных структур растут с увеличением магнитного момента атома переходного металла. Твердые растворы $La(Cr_xMn_{1-x})O_3$ исследованы нейтронографически в ⁴³. Установлена асимметрия областей существования антиферромагнитных структур со стороны чистых компонент: магнитная структура LaCrO₃ существует в широкой области концентраций, тогда как структура LaMnO₃ подавляется уже при небольшом содержании хрома. В области промежуточных составов, $\sim 20\%$ Cr⁺³, найден ферромагнетизм, который, в отличие от ферромагнетизма в системе $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$, имеет, по-видимому, ферримагнитное происхождение.

Перовскиты редкоземельных металлов. Интересные данные получены при исследовании редкоземельных перовскитов группы железа MFeO₃, где M=Nd, Ho, Er, содержащих два типа параметрических ионов из разных групп таблицы Менделеева с различным значением обменной энергии между ними. По рентгеновским данным они изоморфны GdFeO₃, имеющему ромбическую структуру ⁴⁴, ячейка которой состоит из четырех перовскитных подъячеек. Нейтронографически в этих соединениях обнаружены ⁴⁵ две системы магнитных моментов — магнитных подрешеток, которые не взаимодействуют между собой (по крайней мере в первом приближении) и поэтому имеют каждая свою

температуру Кюри*). При T_a , равных соответственно 760, 700 и 620° К для соединений Nd, Ho и Er, подрешетки ионов железа образуют одну и ту же антиферромагнитную структуру типа *G*, как и в LaFeO_3 . Следовательно, здесь имеет место изоморфизм магнитной структуры для большой группы лантанидов. Моменты ионов Fe^{+3} в разных соединениях приблизительно одинаковы 4,5; 4,6₀; 4,6₂ μ_B . При более низких температурах T_a , равных 6,5° и 4,3° К для HoFeO_3 и EuFeO_3 , возникает магнитное упорядочение подрешеток редкоземельных ионов. В ErFeO_3 установлена антиферромагнитная цепочечная структура типа *C*. Магнитный момент Er^{+3} при 1,25° К равен 5,8 μ_B . Для HoFeO_3 установлена искаженная антиферромагнитная структура, в которой направления спинов, лежащих в плоскости (001), образуют угол 27° с осью [010]. Поэтому возникает результатирующий магнитный момент, направленный по [100] и равный 3,4 μ_B на формульную единицу. Магнитный момент Ho^{+3} равен 7,5 μ_B . Установлено изменение магнитной анизотропии с температурой. При комнатной температуре магнитные моменты ионов железа в HoFeO_3 и ErFeO_3 параллельны и антипараллельны ромбической оси [100]. При 43° К моменты лежат в плоскости (100). При 1,25° К в HoFeO_3 они параллельны [001], а в ErFeO_3 — [110].

Антиферромагнетизм карбонатов переходных металлов. Карбонаты переходных металлов — Mn, Co, Ni и Fe — обладают изоморфными кристаллическими структурами: они имеют ромбоэдрическую элементарную ячейку с атомами металла, расположенными в вершинах и центрах ромбоэдров, и плоскими группами CO_3 , перпендикулярными к оси [111]. Р. А. Алиханов установил^{45a}, что все эти карбонаты при низкой температуре имеют антиферромагнитную структуру. Однако, несмотря на атомный изоморфизм, магнитная структура всех четырех карбонатов различна. Это различие заключается в ориентации магнитных моментов в решетке: если обозначить через β угол между моментом переходного металла и направлением [111], то в карбонатах Fe $\beta=0^\circ$, Co $\beta=46^\circ$, Ni $\beta=63^\circ$, Mn $\beta=90^\circ$. Кроме того, в CoCO_3 установлено отклонение направлений моментов из плоскостей симметрии такое, что наблюдается слабый ферромагнетизм. Этот слабый ферромагнетизм обусловлен, следовательно, нарушением строгой антипараллельности моментов и отличен поэтому от ферримагнетизма; детальное термодинамическое рассмотрение этого было проведено И. Е. Дзялопинским^{45b}.

Трифториды переходных металлов. Атомные структуры соединений MF_3 можно описать⁴⁶ на основе структуры типа ReO_3 , близкого к типу перовскита. Представляет интерес сопоставить магнитные структуры MF_3 со структурами соответствующих перовскитных соединений. Характеристики атомных структур MF_3 приведены в табл. VII.

Таблица VII
Характеристики атомных структур MF_3

V (III)	Cr (III)	Mn (IV)	Fe (III)	Co (III)	Ni
Nb	Mo (I)	Te	Ru (II)	Rh (II)	Pd (II)
Ta (I)	W	Re	Os	Ir (II)	Pt

I — кубическая, тип ReO_3 ,
II — ромбоэдрическая, тип PdF_3 ,
III — ромбоэдрическая, тип VF_3 ,
IV — сложная моноклинная, тип MnF_3 .

*) Аналогичную картину — существование двух независимых магнитных подрешеток — наблюдал Бэкон в $\text{Pt}_3\text{Fe}^{116}$.

MoF_3 и TaF_3 (группа I) имеют кубическую структуру типа ReO_3 . Атомы фтора образуют кубическую плотную упаковку, $1/4$ узлов которой занята атомами металла. Остальные соединения, за исключением MnF_3 , имеют ромбоэдрические ячейки, содержащие по две формулярные единицы. К группе II отнесены соединения, в которых атомы фтора образуют гексагональную плотную упаковку. К группе III отнесены соединения $3d$ -металлов, обладающие, так же как и соединения группы II, ромбоэдрической структурой, но промежуточного типа между I и II. Из этих структурных типов выпадает MnF_3 , имеющий моноклинно искаженную ячейку, содержащую 12 формуллярных единиц⁴⁷. Октаэдры MnF_6 сильно искажены и в них можно выделить три пары неэквивалентных расстояний $\text{Mn} - \text{F}$: короткое, среднее и длинное, равные соответственно 1,8; 1,9 и 2,1 Å.

У большинства трифторидов группы железа нейтронографически найдены⁴⁸ антиферромагнитные структуры (табл. VIII), аналогичные

Таблица VIII
Магнитное строение трифторидов $3d$ -металлов

Соединение	VF_3	CrF_3	MnF_3	FeF_3	CoF_3
Тип магнитной структуры	нет	G	A	G	G
Направление спинов	—	$\perp c$	—	$\perp c$	$\parallel c$
Атомный магнитный момент μ_B	—	3	—	5	>4
$T_a, ^\circ\text{K}$	—	80	43	394	460

структурам перовскитной группы (табл. VI). Эти структуры изоморфны, опять-таки за исключением соединения марганца. Значениям моментов соответствуют моменты трехвалентных ионов Cr^{+3} и Fe^{+3} . Для кобальта получен момент, несколько больший $4\mu_B$, что, по-видимому, указывает на вклад орбитальных моментов *). Температуры антиферромагнитных превращений перовскитов и трифторидов симбатны друг другу.

Магнитные свойства соединения MF_3 для $4d$ - и $5d$ -переходных металлов существенно отличаются от аналогичных соединений $3d$ -металлов. По измерениям магнитной восприимчивости магнитные моменты $4d$ - и $5d$ -соединений очень малы по сравнению с моментами трифторидов группы железа. Исследование магнитных структур представляет интерес для выяснения и электронных конфигураций ионов переходных металлов. Были изучены⁴⁹ MoF_3 , RuF_3 и PdF_3 . Для RuF_3 и PdF_3 нейтронограммы, снятые при 298 и $4,2^\circ\text{K}$, не обнаруживают магнитного упорядочения. При комнатной температуре нет также зависящего от угла диффузного парамагнитного рассеяния. Поэтому магнитные моменты ионов Pd^{+3} и Ru^{+3} малы, тогда как по аналогии с соответствующими металлами $3d$ -подгруппы их моменты должны быть равны $3\mu_B$ и $5\mu_B$. При $4,2^\circ\text{K}$ видны два магнитных максимума, аналогичных максимумам для CrF_3 . Магнитные структуры этих соединений изоморфны и соответствуют G -типу. Направления моментов почти перпендикулярны к тригональной оси. Температурная зависимость интенсивности магнитного рефлекса описывается функцией Бриллюэна и дает $T_a = 185^\circ\text{K}$, тогда как для CrF_3 $T_a = 80^\circ\text{K}$. Это показывает, что магнитная связь в $4d$ -соеди-

*) Аналогично значительный вклад орбитального момента ранее был обнаружен в окисле кобальта (см. ^{38a}).

пении больше, чем в аналогичном $3d$ -соединении. Магнитный момент иона молибдена из диффузного парамагнитного рассеяния равен $3\mu_B$.

Снятие вырождения d -уровней в кристаллическом поле. В отсутствие внешнего поля энергии отдельных состояний d -подгруппы одинаковы. Эти состояния различаются по симметрии волновых функций, и их можно отнести к двум подгруппам. Максимумы электронной плотности d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ состояний (подгруппа e_g) лежат вдоль координатных осей (рис. 19, *a*), а для состояний d_{xy} (рис. 19, *b*),

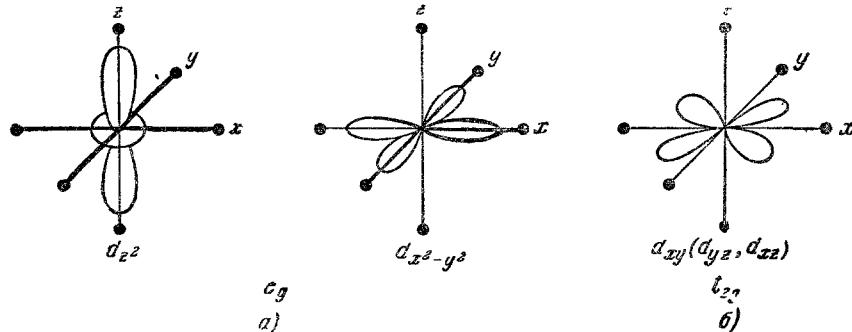


Рис. 19. Симметрия d -состояний.

● — катионы.

d_{yz} и d_{zx} (подгруппа t_{2g}) — вдоль биссектрис координатных углов. При октаэдрическом окружении катиона переходного металла шестью анионами из-за электростатического отталкивания электронных облаков энергия t_{2g} -уровней будет меньше энергии e_g -уровней. На рис. 20 показано распределение энергетических уровней для идеального октаэдрического поля (пунктир) и для тетрагонально искаженного поля (для $c/a > 1$), в котором происходит дальнейшее расщепление на подуровни. В поле другой симметрии последовательность уровней может быть иной. В тетраэдрическом поле, например, уровень t_{2g} -подгруппы понижается, а уровень e_g -подгруппы повышается. Описанный эффект позволяет понять ряд структурных особенностей (искажение кубической симметрии, неравноценность межатомных расстояний), наблюдаемых в некоторых соединениях и комплексных ионах переходных металлов⁵⁰. На рис. 21, *a* показано распределение d -электронов по t_{2g} - и e_g -подгруппам. Ион Mn^{+3} выделяется асимметричным заполнением e_g -уровня. С этим можно связать ряд «аномалий» в соединениях трехвалентного марганца, в частности, возникновение сложной структуры MnF_3 .

В перовскитных структурах t_{2g} -орбиты катиона перекрываются с p -орбитаами соседних анионов, участвующих в косвенном магнитном обмене. Механизм такого обмена был предложен Крамерсом⁵¹ и исследован Андерсоном⁵² и Праттом⁵³. Большинство наблюдаемых в перовскитах магнитных структур находит объяснение на основе следующих правил косвенного обмена:

а) обмен антиферромагнитен, если полузаполненные орбиты двух магнитных катионов перекрываются через p -орбиты аниона;

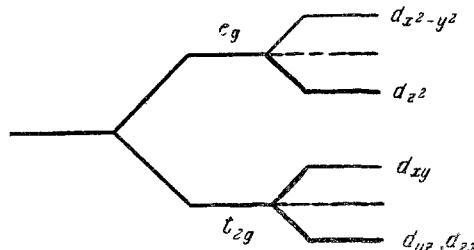


Рис. 20. Расщепление d -уровней.

б) обмен антиферромагнитен при перекрывании через анион двух пустых орбит магнитных катионов;

в) обмен ферромагнитен, когда пустая орбита магнитного катиона перекрывается через анион с полузаполненной орбитой другого магнитного катиона.

Обмен в соединениях Fe и Co соответствует случаю а). Октаэдрическая симметрия e_g -орбит приводит к наблюдаемой симметрии антиферромагнитной структуры G -типа. Обмен в соединениях Cr соответствует

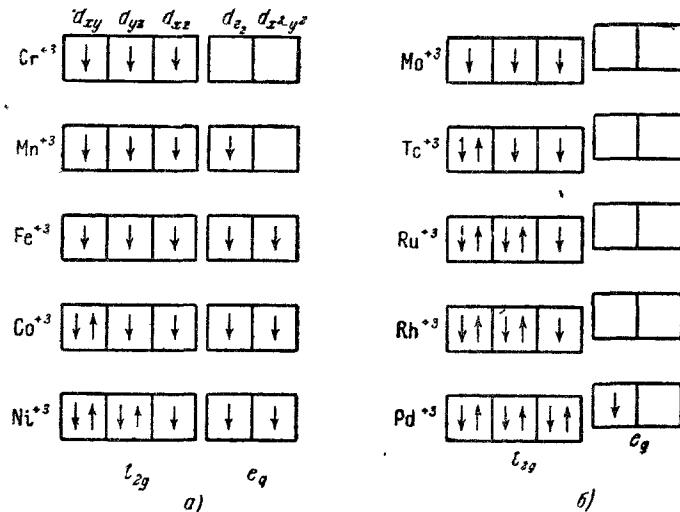


Рис. 24. Распределение d -электронов по e_g - и t_{2g} -уровням в ионах M^{+3} переходных металлов а) 3d- и б) 4d-групп.

случаю б). приводящему к той же антиферромагнитной конфигурации. Соединения марганца MnF_3 и $LaMnO_3$ имеют слоистую магнитную структуру, которую можно объяснить наличием только одного электрона на e_g -орбите.

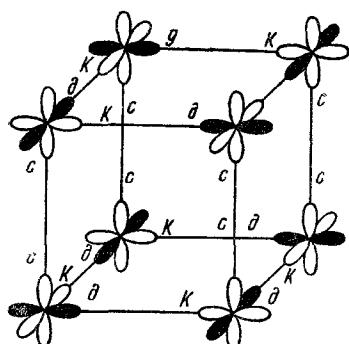


Рис. 22. Заполнение d -орбит в MnF_3 (∂ — длинная, c — средняя, k — короткая).

Пусть это будет электрон в d_{z^2} -состоянии. Соответствующее распределение электронной плотности показано на рис. 22. Если взять наполовину заполненное $d_{x^2-y^2}$ -состояние, то получится такое же распределение. В обоих случаях между слоями возникает антиферромагнитная связь типа б), в которой свободные орбиты катиона перекрываются с p -орбитами разделяющих их анионов. Внутри слоев образуется ферромагнитная связь типа в). Предложенное пространственное распределение электронных орбит объясняет рентгенографически обнаруженную⁴⁷ неэквивалентность межатомных расстояний MnF в искаженном октаэдре MnF_6 , в котором имеется три пары расстояний: $\kappa=1,8$ Å, $c=1,9$ Å, $\partial=2,1$ Å (см. рис. 22).

Нарушение правила Хунда. Свойства трифторидов 4d-металлов качественно можно объяснить, если принять, что правило Хунда здесь не выполняется. Нарушение этого правила для ионов высших рядов переходных металлов отмечалось Ван-Флеком⁵⁴ при объяснении данных по парамагнитной восприимчивости. С этим предположением

согласуется снятие вырождения и расщепление $4d$ -уровней в комплексах переходных металлов⁵⁵. В результате этого расщепления (рис. 21, б) более низко лежащие t_{2g} -ячейки будут в первую очередь заполняться шестью электронами и только после этого начнут заселяться две e_g -ячейки. У иона Mo^{+3} имеется только три $4d$ -электрона, которые займут три t_{2g} -ячейки, так же как это имеет место в ионе Cr^{+3} . Для ионов Pd^{+3} и Ru^{+3} , если не учитывать снятия вырождения и использовать правило Хунда, как для свободных атомов, должны получиться большие моменты, соответственно в 3 и $5 \mu_B$, как у ионов Ni^{+3} и Fe^{+3} (рис. 21, а). При учете описанного расщепления магнитные моменты ионов Pd^{+3} и Ru^{+3} равны только $1 \mu_B$. Качественно это согласуется с нейtronографическими данными. Магнитное упорядочение в этих соединениях не обнаружено, что может быть связано с малой величиной и быстрым затуханием магнитного форм-фактора. Точность измерения парамагнитного фона недостаточна для установления наличия малого момента, отвечающего $S=1/2$. Представляет интерес определение магнитных моментов PdF_3 и RuF_3 из измерений парамагнитной восприимчивости.

Феноменологическая теория магнитного обмена и магнетизма переходных $3d$ -металлов, основанная на рассмотрении расщепления d -уровней в кристаллическом поле и нарушения правила Хунда, изложена в работе⁵⁶.

Магнитная анизотропия. Нейtronографически получено много данных по магнитной анизотропии. Некоторые из них были приведены выше. Одним из последних является исследование влияния небольших добавок хрома на магнитную анизотропию MnSb . Антимонид марганца имеет тетрагональную ячейку, содержащую две весовые частицы. Четыре атома марганца распадаются на две структурно и магнитно различные группы 2Mn_I и $\text{Mn}_{II} + \text{Mn}_{III}$ (рис. 23, а). Магнитные моменты Mn_I и Mn_{III} равны соответственно $+2,13$ и $-3,87 \mu_B$ ⁵⁷. Ниже $+60^\circ \text{C}$ возникает ферримагнитная структура с антипараллельным расположением спинов вдоль оси c . Между -20 и -40°C моменты ориентируются перпендикулярно к оси c . При небольшом добавлении хрома возникает, как указывают магнитные данные, антиферромагнитное превращение (1 на рис. 24), что подтверждается нейtronографическими данными⁵⁸. При $+60^\circ \text{C}$ найдена магнитная структура как у MnSb , а при -60°C наблюдались сильные магнитные рефлексы $003/2$, $005/2$, что указывает на удвоение периода с магнитной ячейкой. Последовательность ориентации спинов в тетрагональных слоях $\dots \overset{+}{\text{i}} \overset{-}{\text{II}} \overset{+}{\text{i}} \dots$ меняется на $\dots \overset{+}{\text{i}} \overset{-}{\text{II}} \overset{+}{\text{II}} \overset{+}{\text{i}} \dots$, что соответствует антиферромагнитной структуре (рис. 23, б). Переход от ферримагнитной структуры к антиферромагнитной указывает на изменение знака обменной энергии между соседними

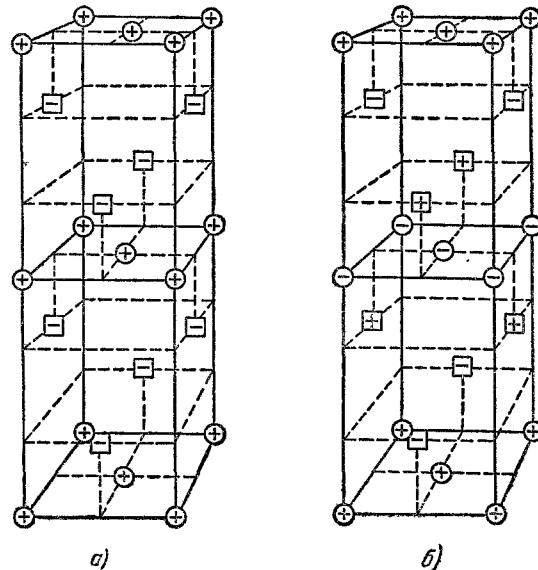


Рис. 23. Магнитные структуры: а) Mn_2Sb ; б) Mn_2Sb с 2,3% Cr.

слоями Mn_{II}. Если теория Киттеля⁵⁹, рассматривающая фазовый переход из ферро- в антиферромагнитную фазу, справедлива и в данном случае, то роль хрома в изменении магнитных свойств Mn₂Sb сводится к уменьшению периода решетки. Критическое значение периода, при котором происходит изменение знака обменной энергии, для соединения, содержащего хром, осуществляется в практически достижимой области теплового сжатия.

Анализ интенсивности основного 110¹ (2 на рис. 24) и сверхструктурного 00 3/2 (3 на рис. 24) магнитных рефлексов позволяет установить магнитную анизотропию. Кривая (2) подобна кривой намагниченности. Магнитная часть рефлекса 110 пропорциональна моменту насыщения, который в свою очередь обратно пропорционален интенсивности 00 3/2. Исследование вектора магнитного взаимодействия $q^2 = \sin^2 \alpha$ (6) показывает, что при охлаждении образца ниже точки инверсии знака обмена происходит поворот магнитных моментов к плоскости базиса, тогда как у Mn₂Sb

такой поворот происходит только ниже -20° С. Таким образом, у Mn₂Sb с хромом магнитная анизотропия в антиферромагнитной области отрицательна (моменты $\perp c$), тогда как анизотропия Mn₂Sb в этой области температур положительна. В ферримагнитной области анизотропия у обоих веществ одинакова.

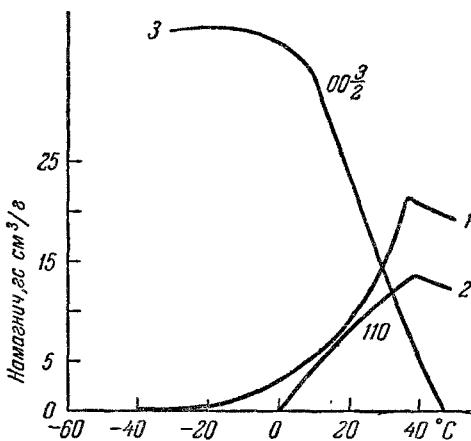


Рис. 24. Кривая намагниченности (Mn_{1.9}Cr_{0.1}) (Sb_{0.95}In_{0.05}) (1) и кривые интенсивности магнитных рефлексов (2) 110 и (3) 00 3/2 для Mn₂Sb с 2,3% Cr.

(рис. 25, а). Исследование магнитного рассеяния в магнетите⁶¹ с коротковолновыми нейтронами ($\lambda < 2a$) обнаружило, помимо брэгговского отражения 111, накладывающийся на него диффузный рефлекс (рис. 25, б), интенсивность которого достигает максимума при температуре Кюри $T_k = 582^\circ$ С и не зависит от внешнего магнитного поля. Эти эффекты аномального магнитного рассеяния связаны с флуктуациями намагниченности вблизи точки Кюри, что аналогично явлению критической опалесценции света вблизи обычной критической температуры вещества.

Обобщенная функция распределения. Ван-Хове⁶² обобщил функцию распределения $g(r)$ Зернике — Принса⁶³ системы взаимодействующих частиц путем учета корреляций не только в пространстве, но и во времени и ввел функцию $g(r, t)$. Функция $g(r)$ позволяет получить формулу рассеяния для твердых, жидких и газообразных тел, когда квантовое состояние рассеивающей системы не меняется и обмен энергией пренебрежимо мал по сравнению с энергией рассеиваемой частицы. Это соответствует случаю рассеяния рентгеновских лучей, энергия которых велика по сравнению с энергией фононов. Пространственно-временная функция распределения $g(r, t)$ позволяет получить общую формулу рас-

§ 5. МАГНИТНОЕ КРИТИЧЕСКОЕ И МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Критическое рассеяние нейтронов. При пропускании длинноволновых нейтронов, не дающих брэгговских отражений, через ферромагнетики наблюдается⁶⁰ аномальное магнитное рассеяние с максимумом интенсивности при температуре Кюри

61. Ван-Хове, А. А. Магнитное рассеяние нейтронов. М.: ГИИАМ, 1960.

62. Van-Hove, L. J. Phys. Rev. 1954, 94, 1494.

63. Zernike, F. J. Phys. Chem. 1924, 28, 497.

сения, включая случаи передачи энергии рассеиваемой частице. Это применимо к рассеянию холодных и тепловых нейтронов, энергия которых меньше или сравнима с энергией фононов. Эта формула, в частности, описывает рассеяние вблизи критической точки в газах и жидкости, а также рассеяние в магнитных системах, связанные с нарушением корреляции в расположении спинов и большими флуктуациями намагниченности вблизи точки Кюри. В этой области теория предсказывает ряд

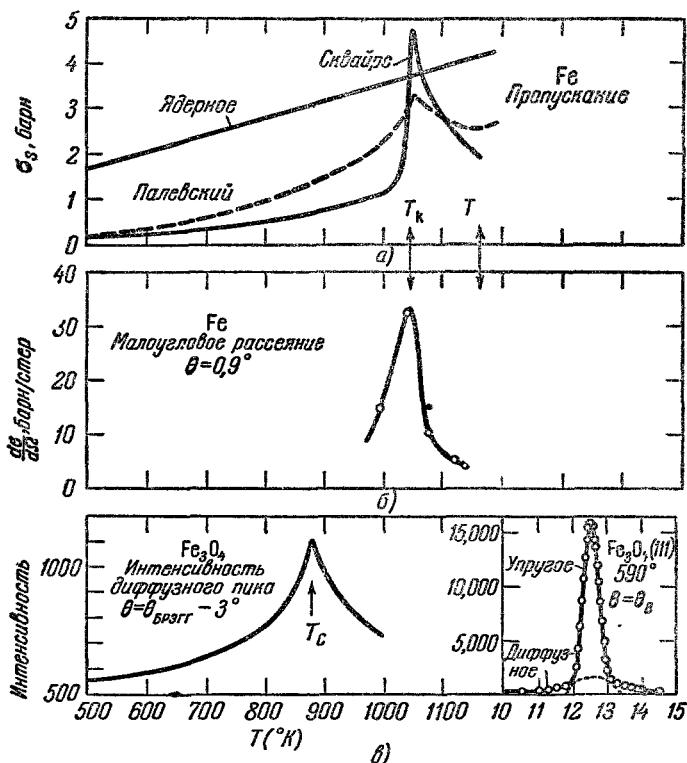


Рис. 25. Критическое магнитное рассеяние в ферромагнетиках вблизи T_c .

эффектов критического рассеяния: появление размытых максимумов вблизи магнитных брэгговских отражений (рис. 25, *в*), появление значительного рассеяния в малоугловой области (рис. 25, *б*), увеличение общего сечения рассеяния (рис. 25, *а*).

Теория Ван-Хове была развита в работах⁶⁴⁻⁶⁵. В последней работе рассмотрены флуктуации намагниченности и дана теория критической магнитной опалесценции. Критическое рассеяние экспериментально изучалось в Fe⁶⁶, в Fe₃O₄⁶⁷, где дан анализ экспериментальных результатов на основе теории де-Геннеса—Виллена⁶⁵ и в α -Fe₂O₃⁶⁸, где показано, что рассеяние на флуктуациях в критической области согласуется с расчетами на основе локальной формы теории молекулярного поля. Рассеяние нейтронов с учетом корреляций во времени рассмотрено недавно Ю. А. Изюмовым¹¹⁰.

Малоугловое рассеяние. Большой интерес представляет малоугловое рассеяние ферромагнетиков, обнаруженное Уилкинсоном и Шаллом⁶⁹. На рис. 26 показано значительное возрастание

малоуглового рассеяния в α -Fe при приближении к точке Кюри. Это явление аналогично эффектам рассеяния рентгеновских и световых лучей при прохождении через коллоидную систему, проявляющимся в расширении первичного пучка и обусловленным флуктуациями плотности

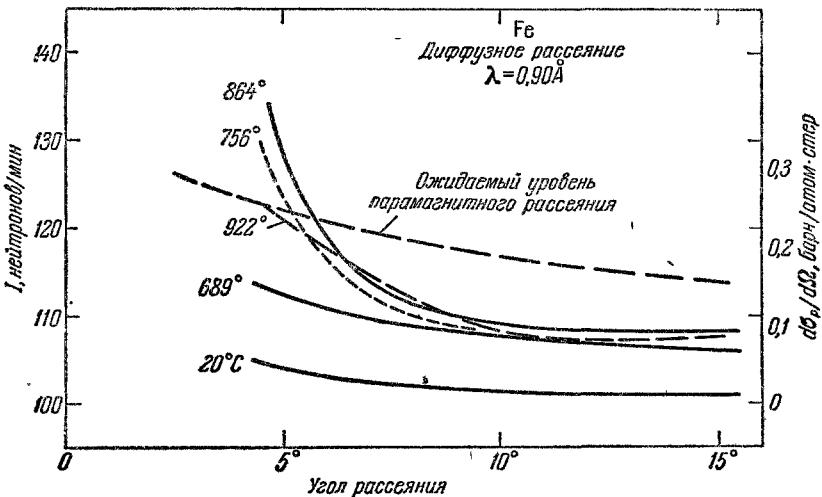


Рис. 26. Диффузное рассеяние нейтронов в железе при разных температурах.

среды. Угловая ширина обратно пропорциональна среднему размеру частиц системы. Малоугловое рассеяние в ферромагнетиках связано с флуктуациями намагниченности вблизи точки Кюри и существенно для

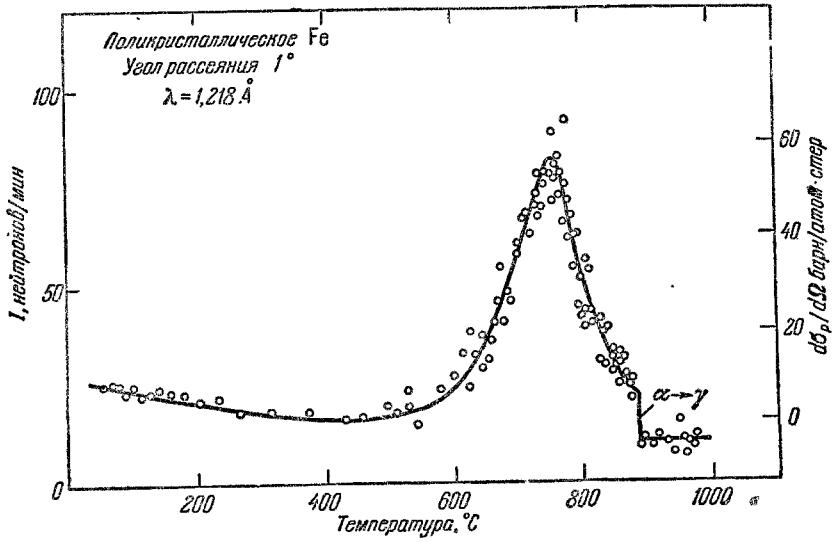


Рис. 27. Температурная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния в железе.

выяснения изменения областей упорядоченности спинов с температурой. При 754° С размеры областей ближнего порядка спинов в железе по данным малоуглового рассеяния нейтронов лежат в пределах $12-25\text{ \AA}$.

На рис. 27 показана температурная зависимость малоуглового рассеяния, описываемая кривой с хорошо выраженным симметричным максимумом около $T_{\text{к}}=788^{\circ}\text{C}$. Хорошо видно исчезновение ближнего порядка, существующего выше $T_{\text{к}}$ при переходе через точку полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения.

Малоугловое магнитное рассеяние найдено также в Ni, где из-за малости магнитного момента ($0,61 \mu_B$) оно значительно меньше, чем в α -Fe ($2,22 \mu_B$). В магнетите Fe_3O_4 имеются двух- и трехвалентные ионы железа с большими магнитными моментами $\pm 5 \mu_B$ и $+4 \mu_B$, тогда как средний момент на ион железа мал и равен $4/3 \mu_B$. Эффект малоуглового рассеяния в магнетите мал. Это показывает, что интенсивность малоуглового рассеяния определяется не моментами отдельных атомов, а средним моментом, и, следовательно, при переходе через точку Кюри атомные группы сохраняют взаимную ориентацию моментов.

Величина диффузного рассеяния при комнатной температуре в железе зависит от времени выдержки при более высоких температурах. Эта зависимость не вполне ясна и может быть связана с температурной зависимостью показателя магнитного преломления.

Магнитное преломление нейтронов. Показатель преломления нейтронов в ферромагнитном кристалле определяется⁷⁰ формулой

$$n^2 - 1 = -\frac{\lambda Na}{\pi} \pm \frac{\gamma B}{E}, \quad (11)$$

где λ — длина волны нейтрона, N — число ядер в 1 см^3 , a — радиус ядра, E — энергия нейтрона, γ — его магнитный момент, B — магнитная индукция насыщения. Первый член в формуле выражает преломление, связанное с рассеянием на ядрах, второй — магнитную часть показателя преломления. Различные знаки соответствуют двум различным ориентациям спина нейтрона относительно вектора намагниченности. При рассеянии на различно ориентированных доменах преломление вызывает расширение пучка. Была замечена температурная зависимость показателя преломления магнитного рассеяния¹¹. Так как доменная структура зависит от термообработки, то в принципе это может вызвать изменение картины магнитного рассеяния. Малоугловое рассеяние в ненамагнченном железе при комнатной температуре с хорошо коллимированным пучком нейтронов (при прохождении 1 см железа весь эффект составлял $1'$) впервые наблюдалось в работе⁷¹. Этот эффект объясняется многократным рассеянием на границах доменов, из-за скачков показателя магнитного преломления. В намагнченном железе расширение пучка не наблюдалось.

Некоторые характеристики малоуглового рассеяния. Малоугловое рассеяние вmono- и поликристаллах ферромагнетика одинаково и не зависит от размеров и ориентации кристаллических зерен. Малоугловое рассеяние является упругим рассеянием, и хотя энергия падающих нейтронов в проведенных опытах⁶⁹ $E=0,100 \text{ эв}$ была несколько больше энергии обмена $kT_{\text{к}}=0,090 \text{ эв}$ (как показали исследования с фильтром из Sm_2O_3 , имеющим максимум сечения захвата при энергии нейтронов $0,100 \text{ эв}$), изменения энергии нейтронов больше чем на 5% в малоугловом рассеянии отмечено не было. Это показывает, что при рассеянии нет обмена энергиями и рассеяние в данном случае является упругим.

Отметим, что в то время как ферромагнитный близкий порядок увеличивает парамагнитное рассеяние в области малых углов⁷² за счет рассеяния в других областях, антиферромагнитный порядок уменьшает

парамагнитное рассеяние в области малых углов (рис. 1, кривая для MnO). Антиферромагнитные домены в окиси никеля изучены Росом⁷³, который нейтронографически исследовал также влияние нарушений стехиометрии в окиси железа на дефекты магнитной и кристаллической структур⁷⁴.

Дальний и ближний магнитные порядки. Брэгговский магнитный максимум определяется дальним порядком в расположении спинов, зависящим от дальнодействующего магнитного дипольного взаимодействия. Энергия этого взаимодействия сравнима с энергией при помещении магнетика во внешнее магнитное поле. Поэтому интенсивность селективных магнитных

максимумов сильно зависит от напряженности внешнего поля. Это обусловлено тем, что достаточно сильное внешнее поле поворачивает направления намагниченности доменов вдоль поля, а интенсивность магнитного рассеяния определяется взаимной ориентацией атомных магнитных моментов и вектора рассеяния.

Диффузный магнитный максимум определяется близким порядком, зависящим от близкодействующего обменного взаимодействия (8), энергия которого превышает энергию магнетика во внешнем магнитном поле. Поэтому интенсивность диффузного пика не зависит

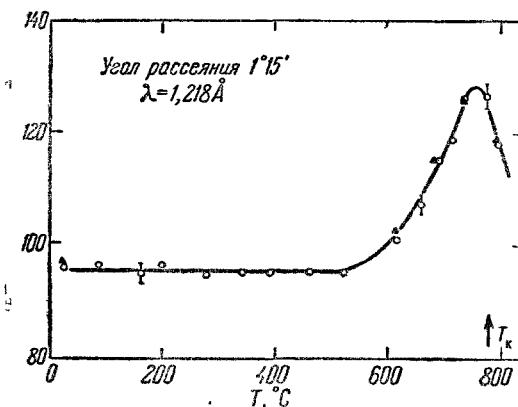


Рис. 28. Влияние внешнего магнитного поля на интенсивность малоуглового рассеяния. ○—образец ненамагнчен; ▲—образец намагнчен.

от внешнего магнитного поля. Как показывает рис. 28, магнитное поле напряженностью $H=8000$ э совершенно не влияет на интенсивность малоуглового магнитного рассеяния. Это рассеяние одинаково в образце как в однодоменном состоянии, так и в магнитном неупорядоченном полидоменном состоянии.

Динамика областей корреляции спинов. Ближний порядок быстро меняется при приближении к точке Кюри.

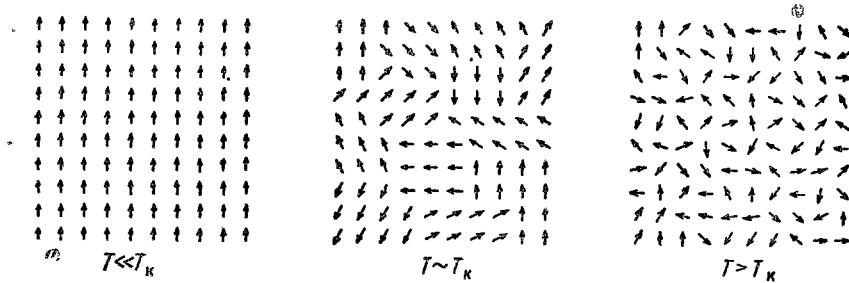


Рис. 29. Области корреляции спинов в магнитной решетке.

Время релаксации магнитных флуктуаций падает по мере приближения к $T_{\text{к}}$. По грубой оценке⁷², для температур, отличающихся от $T_{\text{к}}$ на 20° , время релаксации должно быть $\sim 10^{-8}$ сек. На рис. 29 в соответствии с описанной выше картиной схематически изображены области корреляции спинов в магнитной решетке, как при температурах значительно ниже

T_k и вблизи нее, когда существует дальний порядок, так и при температурах выше T_k , когда области упорядоченности спинов соответствуют только ближнему порядку. Области корреляции спинов имеют динамическую природу и непрерывно перемещаются в атомной структуре.

§ 6. РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ НА СПИНОВЫХ ВОЛНАХ

Спиновые волны. Магноны. Наличие обменных взаимодействий приводит к упорядоченному размещению спинов и возникновению периодической магнитной структуры по типу пространственной решетки, совпадающей с пространственной решеткой атомной структуры в случае ферромагнетиков или представляющей сверхструктуру — в случае антиферромагнетиков. Магнитная решетка при низких температурах обладает определенной жесткостью и, хотя существует на основе атомной структуры, в значительной мере независима от атомной решетки. Так, например, магнитная решетка преобразуется или разрушается при переходе через точки магнитных превращений, тогда как атомная структура при этом почти не меняется. Как показал Блох^{76, 76a}, нарушение упорядоченности спиновой решетки, например изменение направления одного спина на обратное, приводит к возникновению возмущения, распространяющегося с определенной скоростью в магнитной решетке и имеющего вид плоской волны⁷⁷. Эти волны получили название спиновых волн. Они аналогичны упругим волнам, распространяющимся в кристалле.

Подобно тому как упругий спектр кристалла можно рассматривать состоящим из элементарных возбуждений — фононов, так и спектр спиновых волн состоит из элементарных возбуждений — магнонов. Магнонам можно приписать определенную энергию $E_m = \hbar v$, эффективную массу, импульс, связанный с вектором распространения \mathbf{x} . При низкой температуре магнитная решетка упорядочена. Рассеяние частиц, могущих взаимодействовать с магнитной решеткой (нейтроны, электроны), будет мало. С повышением температуры и увеличением числа и энергии магнонов рассеяние возрастает. Для магнитной дифракции это означает ослабление интенсивности селективных магнитных максимумов и возрастание диффузного магнитного фона. Теория рассеяния нейтронов спиновыми волнами была рассмотрена Г. Авакянцем⁷⁸. Рассеяние на магнонах, так же как рассеяние на фотонах, описывается законами сохранения энергии и импульса,

$$E - E' = \pm \hbar v, \quad \mathbf{k} - \mathbf{k}' = 2\pi \pm \mathbf{x} + \mathbf{w}, \quad (12)$$

где E и E' — энергия падающего и рассеянного нейтрона, \mathbf{k} и \mathbf{k}' — их импульсы, τ — вектор обратной решетки, \mathbf{w} — вектор базиса для сложных решеток (для простой решетки $\mathbf{w} = 0$). Теория предполагает существование соотношения между энергией спиновой волны и ее волновым числом (закон дисперсии спиновых волн).

Закон дисперсии спиновых волн. Экспериментально можно определить энергию и моменты рассеянных нейтронов и, следовательно, энергию и \mathbf{x} магнона, взаимодействовавшего с нейтроном. Путем повторения указанной операции можно найти искомое соотношение дисперсии $v = v(\mathbf{x})$.

Морхайз⁷⁹ разработал теорию спиновых волн для ферромагнетиков и нашел квадратичный закон дисперсии. Эллиот и Лауде⁸⁰ нашли для антиферромагнетиков линейный закон. Уравнения (12) в пространстве обратной магнитной решетки определяют поверхность концов векторов \mathbf{k} . При рассеянии медленных нейтронов волнами, подчиняющимися линейному закону

$$v = c\mathbf{x}, \quad (13)$$

где скорость распространения спинового возбуждения $c=\text{const}$, изоповерхность рассеяния — эллипсоид⁸¹. Для ферромагнетиков имеет место квадратичный закон:

$$v = a \left(\frac{\hbar}{2m_0} \right) \mathbf{k}^2. \quad (14)$$

В этом случае изоповерхность рассеяния — сфера. Для ферримагнитных кристаллов, к которым относится магнетит, первоначальные расчеты спиновых волн дали различные законы дисперсии. В работе⁸² был получен квадратичный закон, а в работе⁸³ — линейный закон, что было связано с неточностью расчета⁸⁴. Квадратичный закон дисперсии был получен также в работах⁸⁵⁻⁸⁶. Рассеяние нейтронов на магнонах недавно рассмотрел Малеев⁸⁷.

Первоначально полагалось, что теория спиновых волн справедлива только при низких температурах до $\sim 0,1 T_{\text{к}}$, так как при более высоких температурах спиновые волны взаимодействуют друг с другом. Это значит, что вследствие наличия многих неправильно ориентированных спинов будут встречаться неправильно ориентированные соседи, для которых обменная энергия положительна. Дайсон показал⁸⁸, что взаимодействие магнонов не столь существенно для применимости теории. Приближением спиновых волн можно пользоваться в достаточно широком температурном интервале, подобно тому как это справедливо для спектра упругих волн в ангармоничной области.

Экспериментальные работы по рассеянию на спиновых волнах. Первое подтверждение теории спиновых волн было получено Брокхаузом⁸⁹, исследовавшим спектр неупругого

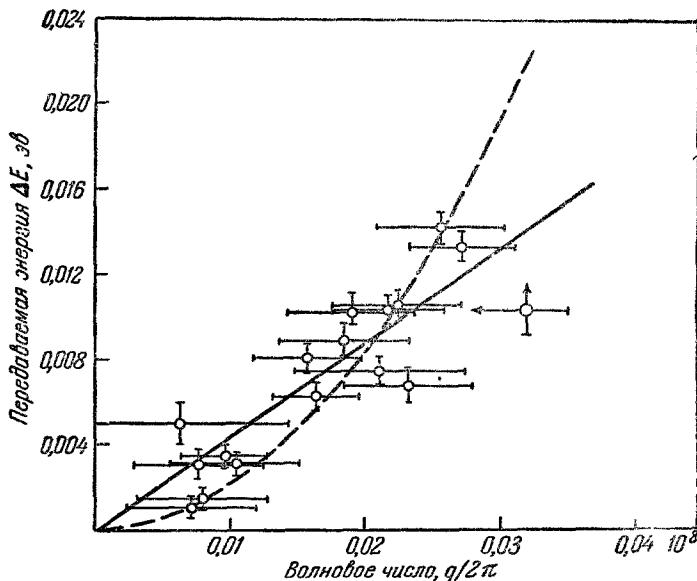


Рис. 30. Спектр магнонов в Fe_3O_4 .

магнитного рассеяния нейтронов в кристалле магнетита, подобно тому как ранее аналогичным методом исследовался фононный спектр ванадия⁹⁰ и кристалла алюминия⁹¹. Кристалл магнетита удобен тем, что он имеет высокую температуру Кюри $T_{\text{к}}=850^\circ \text{К}$. Поэтому изменения энергии нейтрона при рассеянии хорошо измеряются при комнатной температуре. Экспериментальные данные описываются уравнениями (12) и показывают

существование волноподобных возмущений спинов. На рис. 30 показан спектр магнонов, полученный при исследовании рассеяния в области магнитного максимума Fe_3O_4 111 при вариации угла отклонения $\theta = \theta_0$ от брэгговского угла θ_0 от $+20$ до -40° в зависимости от угла падения. Полученный спектр является спектром акустического типа. Ввиду большого рассеяния экспериментальных точек здесь трудно определить вид

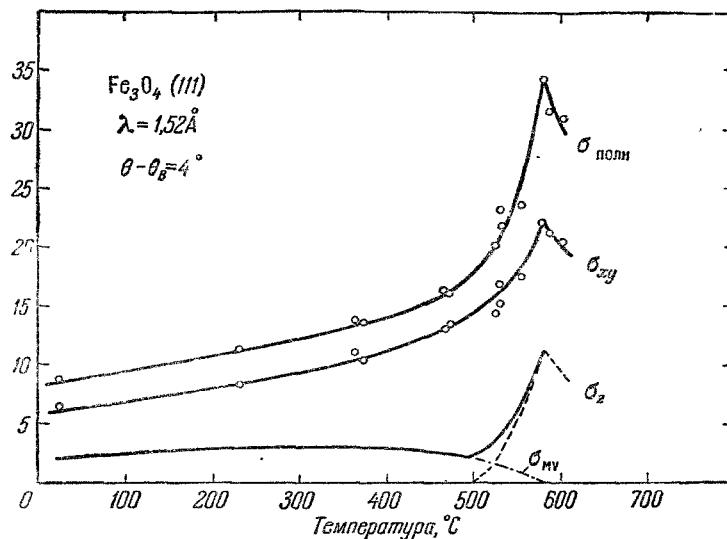


Рис. 31. Температурная зависимость полного сечения рассеяния при $\theta - \theta_0 = 4^\circ$.
Линейные области соответствуют рассеянию на спиновых волнах.

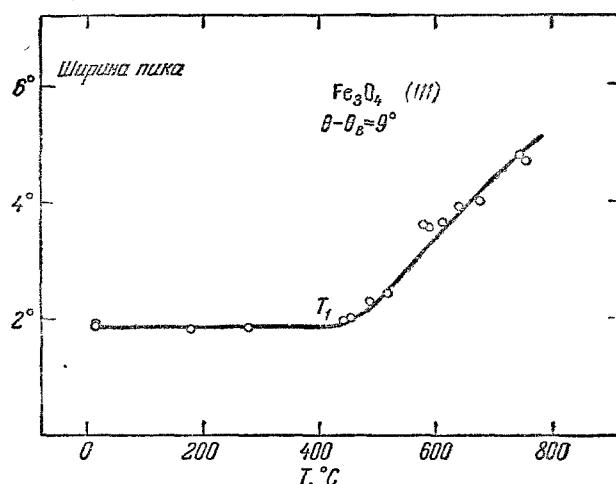


Рис. 32. Изменение ширины магнитного максимума с температурой (при угле дезориентировки $\theta - \theta_0 = 9^\circ$).

закона дисперсии. На рисунке проведены кривые, отвечающие квадратичной и линейной зависимостям. Для фононного спектра в приближении Дебая был бы справедлив линейный, а в приближении Борна — Кармана — синусоидальный закон. Из наклона кривой в начальной области скорость распространения рассматриваемых возбуждений $c \sim 10^6 \text{ см/сек}$ получается значительно больше скорости звука в магнетите $c \sim 0,5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$.

В работе⁸⁹ показано, что экспериментальные данные лучше соглашаются с квадратичным законом, так как в этом приближении получается более правдоподобное значение обменной энергии в магнетите $I_{AB} = -2 \cdot 10^{-3}$ эв, тогда как линейный закон дает в пять раз большую величину. Исследование⁹² неупругого рассеяния в магнетите показало, что

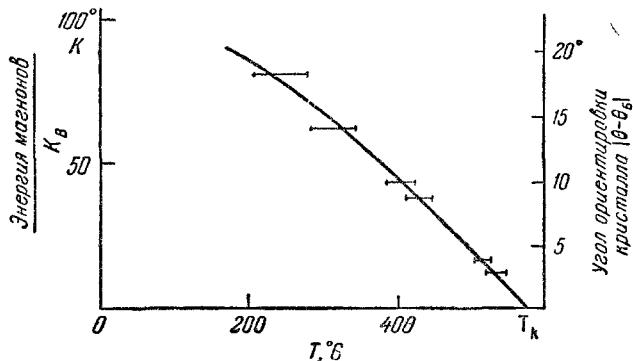


Рис. 33. Зависимость температуры T_1 применимости теории спиновых волн от энергии магнонов.

теория спиновых волн применима в широком температурном диапазоне. На рис. 34 показаны температурные зависимости сечений для

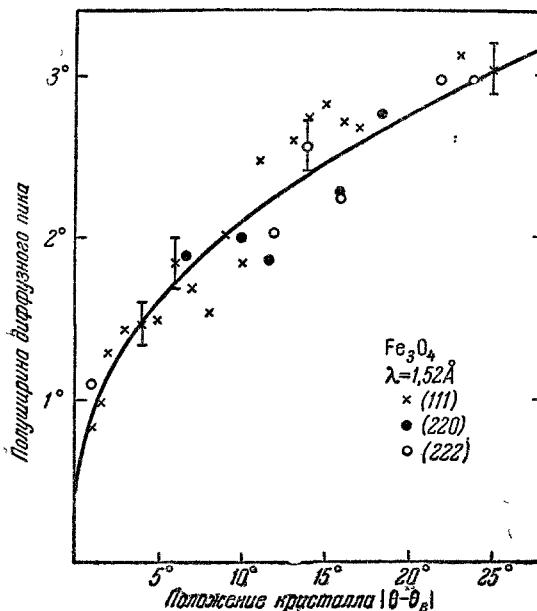


Рис. 34. Полуширина диффузных магнитных максимумов в зависимости от угла расстройки $\theta - \theta_0$.

Сплошная кривая — теоретическая для квадратичного закона дисперсии.

ность сечения температуре для магнонов показывает применимость к ним статистики Бозе — Эйнштейна. Экспериментальные данные убедительно подтверждают справедливость квадратичного закона дисперсии (рис. 34). Сплошная кривая — теоре-

тическая для магнетита. Линейные участки кривых соответствуют областям применимости теории спиновых волн. Сильное возрастание вблизи температуры Кюри обусловлено критическим магнитным рассеянием, не описываемым с помощью спиновых волн. Измерение ширины магнитного максимума 111 при начальной дезориентировке на $\theta - \theta_0 = 9^\circ$ показывает (рис. 32) существование максимальной температуры T_1 применимости описания с помощью спиновых волн. Эта температура, как видно из рис. 33, растет с уменьшением энергии магнонов, что согласуется с данными Дайсона об уменьшении взаимодействия для длинных волн. Для очень малых значений энергий магнонов $E/k \sim 20^\circ\text{K}$ картина спиновых волн справедлива до $T_1 = 0,9T_K$. Пропорциональность сечения температуре для магнонов показывает применимость к ним статистики Бозе — Эйнштейна. Экспериментальные данные убедительно подтверждают справедливость квадратичного закона дисперсии (рис. 34). Сплошная кривая — теоре-

тическая кривая, полученная в предположении применимости этого закона.

В уточнение работ⁶¹ и⁶⁹ в работе⁹² показано влияние внешнего магнитного поля на интенсивность неупругого магнитного рассеяния.

Исследование рассеяния нейтронов в монокристалле сплава Co + 8% Fe с гранецентрированной кубической решеткой⁹³ также подтверждает справедливость закона дисперсии в соответствии с теорией спиновых волн Блоха — Гейзенберга. Некоторые спиновые волны имеют время жизни $\sim 3 \cdot 10^{-13}$ сек.

Для антиферромагнитного кристалла гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в соответствии с теорией найден линейный закон дисперсии⁶⁸ и определена скорость распространения магнитонов $3,8 \cdot 10^6$ см/сек = 38 км/сек, что примерно в 10 раз превышает скорость фононов. Значение обменной энергии $I = -3,5 \cdot 10^{-3}$ эв. Общие соотношения дисперсии недавно рассмотрены в работе⁹⁴, где найдена биквадратичная зависимость. Закон дисперсии, справедливый для спиновых и электромагнитных волн, получен М. А. Гинзбургом¹¹¹. В работе⁶⁵ показана применимость теории спиновых волн к антиферромагнетику.

§ 7. МАГНИТНОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

Так же как атомное упорядочение оказывает существенное воздействие на физические свойства кристаллических тел, так и магнитное упорядочение проявляет себя во многих отношениях, в частности в дополнительном сопротивлении электронам проводимости.

Электрическое сопротивление неупорядоченной магнитной структуры. На рис. 35, а представлена зависимость электросопротивления никеля от температуры⁹⁵, показывающая наличие значительного добавочного сопротивления выше точки Кюри, связанного с разупорядочением магнитной структуры. Такой же вид имеет кривая электросопротивления железа⁹⁶⁻⁹⁷. Этот эффект $\varrho_{\text{магн}} = 4 \text{ мкм} \cdot \text{см}$ в никеле превышает $\varrho_{\text{ат}} = 3 \text{ мкм} \cdot \text{см}$ в Cu_3Au , связанное с разупорядочением атомной структуры. Оба эффекта можно сравнить в одном и том же сплаве AuMn , в котором температура разупорядочения спинов 65°C , а температура разупорядочения атомной структуры твердого раствора 627°C . Магнитный беспорядок в этом сплаве увеличивает электросопротивление в пять раз более, чем атомный беспорядок.

Особенно велико влияние нарушений магнитной структуры в редкоземельных металлах и их сплавах, вследствие большой величины атомного магнитного момента. На рис. 35, б показана кривая $\varrho = \varrho(T)$ для гадолиния⁹⁸. На рис. 35, в приведена аналогичная кривая для европия⁹⁹, имеющего антиферромагнитное превращение. Антиферромагнитный переход сопровождается некоторым возрастанием ϱ . Подобный эффект имеет место и при антиферромагнитном превращении в хроме (см. рис. 11, а). Сложная форма кривой электросопротивления диспрозия (рис. 35, г)¹⁰⁰ объясняется переходом при $T_K = 90^\circ\text{K}$ из ферро- в антиферромагнитное состояние и переходом при $T_a = 175^\circ\text{K}$ в парамагнитное состояние, в котором электросопротивление меняется по линейному закону.

В кристаллах, содержащих атомы или ионы с незаполненными электронными оболочками и обладающими спиновыми моментами S , имеет место дополнительное рассеяние электронов проводимости на несовершенствах магнитной структуры. Общее электросопротивление такого кристалла можно представить в виде¹⁰¹⁻¹⁰²

$$\varrho = \varrho_{\text{сст}} + \varrho_{\text{фон}} + \varrho_{\text{магн}} \quad (15)$$

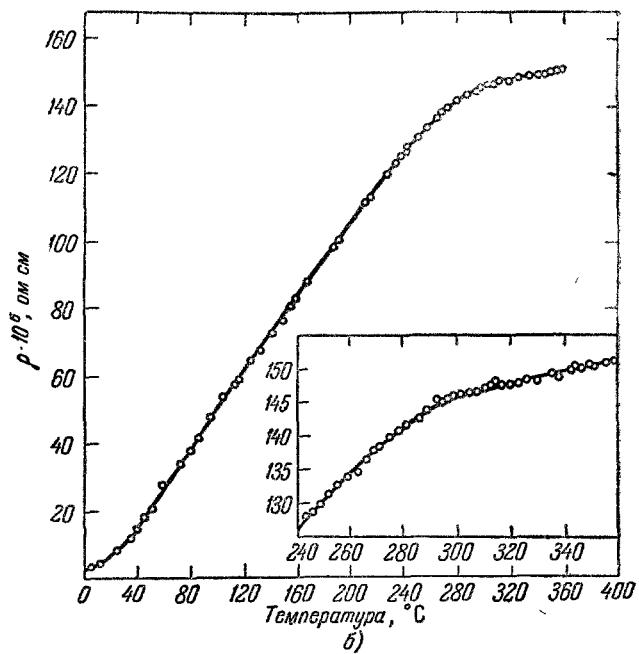
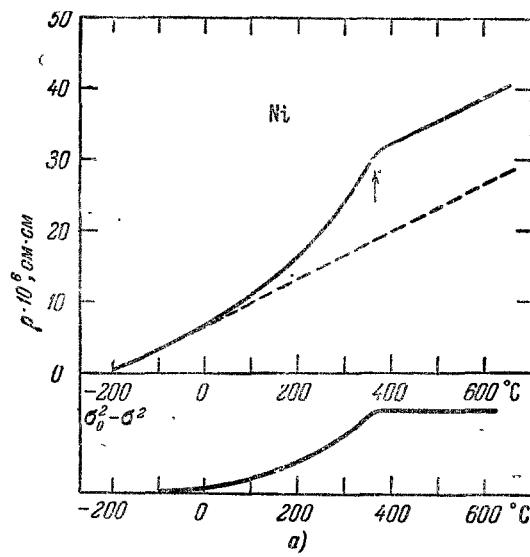
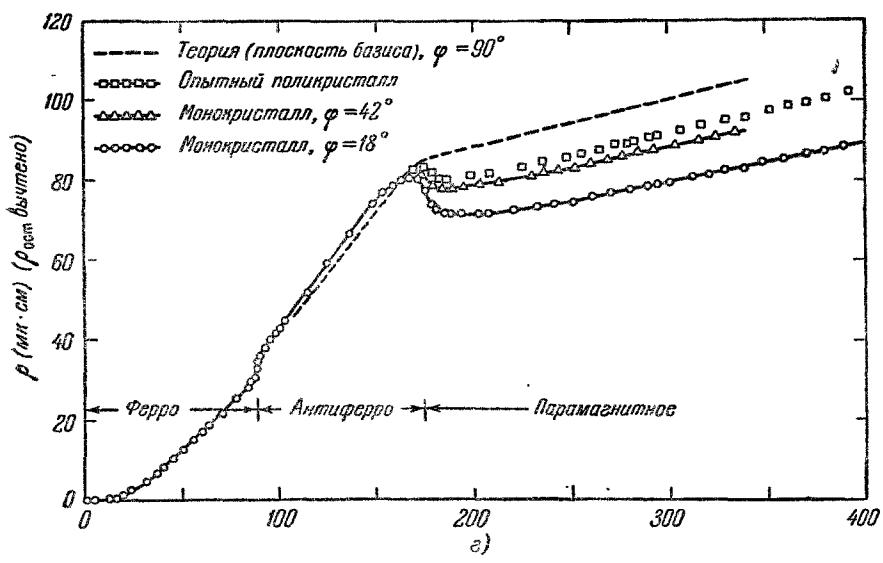
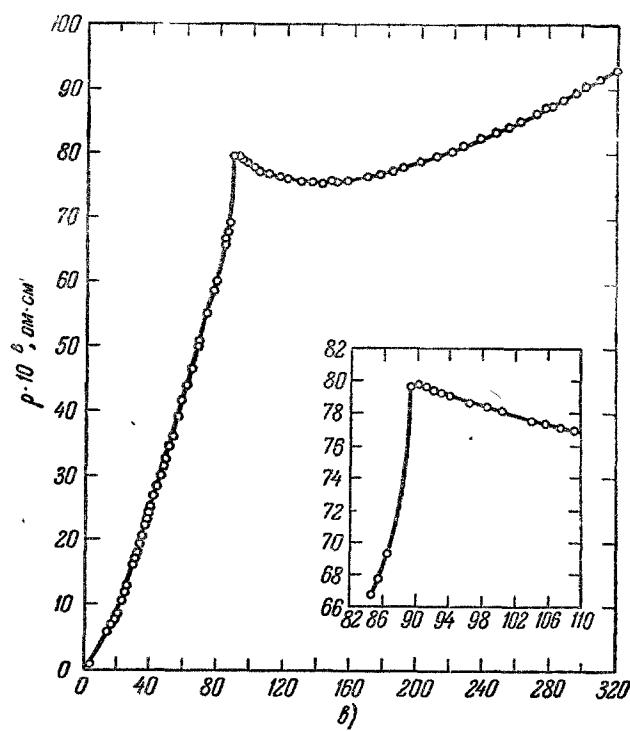


Рис. 35. Температурная зависимость электросопротив-



ления: а) никеля, б) гадолиния, в) европия, г) диспрозия.

— суммы остаточного, фононного и магнитного сопротивлений. Андерсон и Легвальд¹⁰³ определили магнитную часть электросопротивления для второй половины элементов группы лантанидов экстраполяцией сопротивления в парамагнитной области на 0° К, вычитанием $Q_{\text{ост}}$ и введением поправки $Q_{\text{корр}}$ с использованием грюнайзеновской температурной зависимости

для идеального проводника. Магнитное рассеяние электронов в результате спинового взаимодействия описывается¹⁰⁴ формулой, аналогичной формуле магнитного рассеяния нейтронов. Для парамагнитной области справедлива формула типа (1). На рис. 36 $Q_{\text{магн}}$ отложено в функции $S(S+1)$. Экспериментальные точки хорошо удовлетворяют линейной зависимости. Большое значение $Q_{\text{ост}}$ имеют металлы с большим S . Обменное взаимодействие электронов проводимости со спинами магнитных остовов является важным фактором, определяющим рассеяние электронов проводимости. Отметим, что $Q_{\text{магн}}$ не зависит, как можно было бы ожидать, от вектора полного магнитного момента или g I. Это согласуется с тем, что температуры Кюри лантанидов, как отметил Неель¹⁰⁵, следуют соотношению, вытекающему из предположения о взаимодействии только спинов. Обменное взаимодействие электронов проводимости и спинов магнитных ионов может привести к эффективному взаимодействию между спинами магнитных ионов¹⁰⁶.

Рис. 36. Зависимость магнитного рассеяния от $S(S+1)$.

Теорию электросопротивления в некоторых магнитных металлах, в которой также имеет место аналогия с магнитным рассеянием нейтронов, дали Генцес и Фридель¹⁰⁷. Рассеяние электронов проводимости спиновыми волнами в ферромагнетиках рассмотрено Ш. Ш. Абельским и

С. А. Туровым¹¹², а в антиферромагнетиках А. А. Бердышевым и И. Н. Власовым¹¹³. Спиновый механизм рекомбинации носителей тока в ферромагнитных полупроводниках предложен В. Л. Бонч-Бруевичем¹¹⁴.

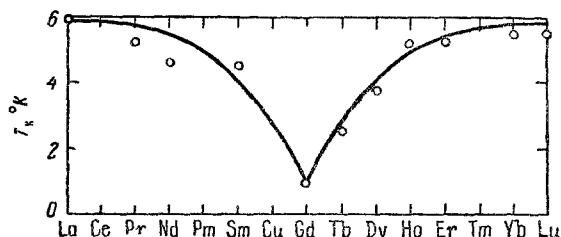


Рис. 37. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние лантана от атомного номера однопроцентной примеси редкоземельного металла.

Е. А. Туровым¹¹², а в антиферромагнетиках А. А. Бердышевым и И. Н. Власовым¹¹³. Спиновый механизм рекомбинации носителей тока в ферромагнитных полупроводниках предложен В. Л. Бонч-Бруевичем¹¹⁴.

Спиновое взаимодействие и сверхпроводимость. Экспериментально было показано¹⁰⁸, что в сплавах лантана с редкими землями подавление сверхпроводимости определяется спинами растворенных атомов (рис. 37). Авторы работы¹⁰³ ввели предложение о дополнительном электрон-электронном взаимодействии электронов.

проводимости, обусловленном обменным взаимодействием с магнонами в микроскопической теории сверхпроводимости на основе эмпирического уравнения

$$N(0)v = [N(0)v] - a\delta [S(S+1)]^2, \quad (16)$$

где $N(0)$ — плотность энергии электронов с одинаковым спином, v — средняя прочность электрон-электронного взаимодействия, a — концентрация магнитного редкоземельного металла, S — спиновое квантовое число для $4f$ электронов растворенных атомов, получили возможность объяснить ход T_c в твердых растворах La с редкими землями, в зависимости как

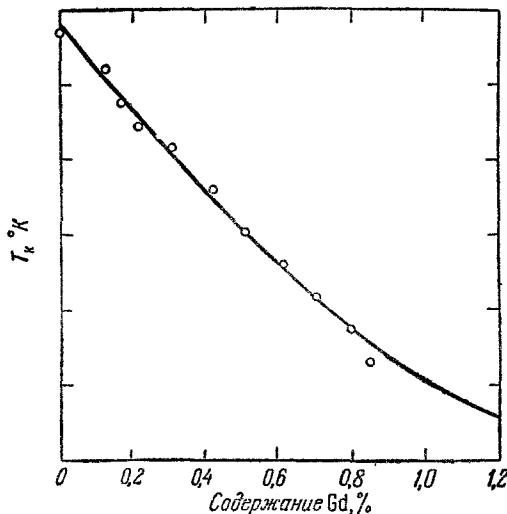


Рис. 38. Зависимость T_c сверхпроводимости твердого раствора La — Gd.

от S (рис. 37), так и от концентрации a (рис. 38). Влияние рассеяния электронов проводимости спиновыми волнами ферромагнетика на температуру перехода в сверхпроводящее состояние рассмотрел Б. В. Карпенко¹¹⁵.

* * *

Магнитная нейтронография быстро развивается и используется при исследовании все более широкого круга разнообразных веществ. Исследования магнитных структур дали принципиально новые результаты, имеющие большое значение для познания электронной структуры вещества, развития теории твердого тела и для важных практических применений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Бэкоин, Дифракция нейтронов, М., ИИЛ, 1957.
2. R. Halperin, M. H. Johnson, Phys. Rev. 55, 898 (1939).
3. R. Nathans, C. G. Shull, G. Shirane, A. Andersen, J. Phys. Chem. Solids 10, 136 (1959).
4. M. T. Burgoyne, D. J. Hughes, J. R. Wallace, R. B. Heller, W. E. Woolf, Phys. Rev. 80, 953 (1950).
5. G. W. Wiener, T. A. Bergeng, J. Metals 7, 360 (1955).
6. C. Zener, Phys. Rev. 85, 324 (1952).

7. B. C. Frazer, Phys. Rev. 112, 751 (1958).
8. W. J. Taxei, G. Shirane, B. C. Frazer, Phys. Rev. 119, 127 (1960).
9. G. E. Bacon, J. W. Dunmur, J. H. Smith, R. Strert, Proc Roy. Soc. A241, 223 (1957).
10. M. K. Wilkinson, C. G. Shull, Phys. Rev. 90, 374 (1953).
11. R. Nathans, M. T. Pigott, C. G. Shull, J. Phys. Chem. Solids 6, 38 (1958).
12. W. Hume-Rothery, H. M. Irving, R. J. P. Williams, Proc Roy. Soc. A208, 431 (1951).
13. C. G. Shull, M. K. Wilkinson, Revs. Mod. Phys. 25, 100 (1953).
14. J. S. Kasper, B. W. Roberts, Phys. Rev. 101, 537 (1956).
15. R. Forger, Ann. Phys. (12)7, 605 (1952).
16. А. Н. Салли, Хром, М., Металлургиздат, 1959.
17. В. Н. Быков, В. С. Головкин, Н. В. Агеев, В. А. Левдик, С. И. Виноградов, ДАН СССР 128, 1153, 1959.
18. R. M. Corliss, N. Elliot, J. Hastings, Phys. Rev. Lett. 3, 211 (1959).
19. C. H. Johansen, J. O. Linde, Ann. Phys. 25, 1 (1936).
20. R. Corliss, N. Elliot, J. Hastings, Phys. Rev. 104, 924 (1956).
21. G. E. Bacon, Bull. Amer. Phys. Soc. (BAPS) 5, 455 (1960); Acta Crystallogr. 14, 823 (1961).
22. J. M. Hastings, BAPS 5, 455 (1960).
23. T. A. Kaplan, Phys. Rev. 116, 888 (1959); B. R. Cooper, Phys. Rev. 118, 135 (1960).
24. A. Herpin, P. Meriel, J. Villain, Compt. rend. 249, 1334 (1959).
25. W. C. Koehler, J. W. Cable, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, BAPS 5, 459 (1960).
26. W. C. Koehler, Acta Crystallogr. 14, 535 (1961).
27. J. Villain, J. Phys. Chem. Solids 11, 303 (1959).
28. A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan 14, 807 (1959).
29. Г. С. Жданов, Физика твердого тела, М., Изд-во МГУ, 1961, стр. 152.
30. А. М. Заморзаев, Диссертация (Лнгр., 1953); Н. В. Белов, Н. Н. Неронова, М. С. Смирнова, Труды Ин-та кристаллогр. 11, 33 (1955).
31. J. D. H. Donnely, BAPS 5, 455 (1960).
32. G. Donnely, J. D. H. Donnely, N. Elliot, J. N. Hastings, Phys. Rev. 112, 1917 (1958).
33. J. P. Burger, M. A. Taylor, Phys. Rev. Lett. 6, 185 (1961).
34. G. de Vreis, J. phys. et radium 20, 438 (1959).
35. F. Bader, Z. Naturforsch. 8a, 675 (1953).
36. M. K. Wilkinson, C. G. Shull, Phys. Rev. 103, 516 (1956).
37. Е. И. Кондорский, В. Л. Седов, ЖЭТФ 35(6), 6 (1958).
38. Г. С. Жданов, Р. П. Озеров, С. В. Киселев, Кристаллография 7 (1962) (в печати).
- 38a. Р. П. Озеров, УФН 47, 445 (1952).
39. С. В. Вонсовский, ДАН СССР 27, 650 (1940).
40. H. L. Yake, Acta Crystallogr. 8, 394 (1955).
41. E. O. Wollan, W. C. Koehler, Phys. Rev. 100, 545 (1955).
42. W. C. Koehler, E. O. Wollan, J. Phys. Chem. Solids 2, 100 (1957).
43. U. H. Bents, Phys. Rev. 106, 387 (1957).
44. S. Geller, J. Chem. Phys. 24, 1236 (1956).
45. W. C. Koehler, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, Phys. Rev. 118, 58 (1960).
- 45a. Р. А. Алиханов, ЖЭТФ, 36, 1690 (1959); 39, 1481 (1960); Совещание по ферро- и антиферромагнетизму (Ленинград, май 1961 г.). Тезисы, стр. 8.
- 45b. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 32, 1547 (1957).
46. M. A. Newirth, K. H. Jack, R. D. Peacock, G. J. Westland, Acta Crystallogr. 10, 63 (1957).
47. M. A. Newirth, K. H. Jack, Acta Crystallogr. 10, 345 (1957).
48. E. O. Wollan, H. R. Child, W. C. Koehler, M. K. Wilkinson, Phys. Rev. 112, 1132 (1958).
49. M. K. Wilkinson, E. O. Wollan, H. R. Child, J. W. Cable, Phys. Rev. 121, 74 (1961).
50. J. D. Dunnett, L. E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids 3, 20, 1957.
51. H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).
52. P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950).

53. G. W. Pratt, Phys. Rev. **97**, 926 (1955).
 54. J. H. Van Fleck, Electric and Magnetic Susceptibilities, London Oxford, 1932, стр. 311.
 55. L. E. Orgel, J. Chem. Phys. **93**, 1819 (1955).
 56. E. O. Wollan, Phys. Rev. **117**, 387 (1960).
 57. M. K. Wilkinson, N. S. Gingrich, C. G. Shull, J. Phys. Chem. Solids **2**, 289 (1957).
 58. W. H. Cloud, H. S. Jarret, A. E. Austin, E. Adelson, Phys. Rev. **120**, 1969 (1960).
 59. C. Kittel, Phys. Rev. **120**, 335 (1960).
 60. H. Palevsky, D. J. Hughes, Phys. Rev. **92**, 202 (1953), G. L. Squires, Proc. Phys. Soc. (London), **67**, 248 (1954).
 61. A. N. Mc Reynolds, T. Riste, Phys. Rev. **95**, 1161 (1954).
 62. L. Van Hove, Phys. Rev. **95**, 249, 1374 (1954).
 63. F. Zernike, J. Prins, Z. Phys. **41**, 184 (1927).
 64. R. J. Elliot, W. Marshall, Revs. Mod. Phys. **30**, 75 (1958).
 65. P. G. de Gennes, J. Villain, J. Phys. Chem. Solids **13**, 10 (1960).
 66. M. Erikson, B. Jacrot, J. Phys. Chem. Solids **13**, 235 (1960).
 67. T. Riste, J. Phys. Chem. Solids **17**, 308 (1961).
 68. T. Riste, A. Wanic, J. Phys. Chem. Solids **17**, 318 (1961).
 69. M. K. Wilkinson, C. G. Shull, Phys. Rev. **103**, 516 (1956).
 70. Д. Юз, Нейтронная оптика, М., ИИЛ, 1955.
 71. D. J. Hughes, M. T. Burgoy, R. B. Eller, J. R. Wallace, Phys. Rev. **75**, 565 (1949).
 72. M. Slotnik, Phys. Rev. **83**, 1226 (1959).
 73. W. L. Roth, J. App. Phys. **31**, 2000 (1960).
 74. W. L. Roth, Acta Crystallogr. **13**, 140 (1950).
 75. H. A. Gersch, C. G. Shull, M. K. Wilkinson, Phys. Rev. **103**, 525 (1956).
 76. F. Bloch, Z. Phys. **61**, 206 (1930).
 76a. А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН **71**, 533 (1960); **72**, 3 (1960).
 77. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, М., Гостехиздат, 1940, стр. 536.
 78. Г. Авакянц, ЖЭТФ **18**, 444 (1948).
 79. R. G. Mooghouse, Proc. Phys. Soc. **A64**, 1097 (1951).
 80. R. J. Elliot, R. D. Lowde, Proc. Roy. Soc. **A230**, 73 (1955).
 81. R. J. Seeger, E. Teller, Phys. Rev. **62**, 37 (1942).
 82. H. Kaplan, Phys. Rev. **86**, 121 (1952).
 83. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сейдов, Изв. АН СССР **18**, 319 (1954).
 84. T. A. Kaplan, Phys. Rev. **109**, 782 (1958).
 85. Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов, Т. Шиклош, ДАН СССР **109**, 931 (1956).
 86. T. Van Fleck, Revs. Mod. Phys. **30**, 1 (1958).
 87. С. В. Малеев, ЖЭТФ **33**, 1010 (1957).
 88. F. T. Dyson, Phys. Rev. **102**, 1217, 1230 (1956).
 89. B. N. Brockhouse, Phys. Rev. **106**, 859 (1957).
 90. B. N. Brockhouse, Can. J. Phys. **33**, 889 (1955).
 91. B. N. Brockhouse, A. T. Stewart, Phys. Rev. **100**, 756 (1955).
 92. T. Riste, K. Blinowski, J. Janik, J. Phys. Chem. Solids **9**, 153 (1959).
 93. R. N. Sinclair, B. N. Brockhouse, Phys. Rev. **120**, 1638 (1960).
 94. R. F. Soshoo, Phys. Rev. **120**, 1978 (1960).
 95. Энциклопедия металлофизики, М.—Л., 1937, стр. 294.
 96. P. R. Pallister, J. Iron Steel Inst. **161**, 87 (1949).
 97. N. G. Backlund, J. Phys. Chem. Solids **20**, 1 (1961).
 98. S. Legvold, F. H. Spedding, F. Barson, J. Elliot, Revs. Mod. Phys. **25**, 129 (1953).
 99. M. A. Curry, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **117**, 953, (1960).
 100. P. M. Hall, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **117**, 971 (1960).
 101. T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. Japan **16**, 58 (1960).
 102. B. R. Coles, Suppl. Philos. Mag. **7**, 40 (1958).
 103. G. S. Andersen, S. Legvold, Phys. Rev. Lett. **1**, 322 (1958).

104. R. J. Weiss, A. S. Marotta, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 302 (1959)
105. L. N e e l, *Z. Elektrochem.* **45**, 378 (1939).
106. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
107. P. G. de Gennes, J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 71 (1958).
108. B. T. Mattios, C. G. Shull, E. Corenzwitt, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 92 (1958).
109. Д. А. Евтушенко, Р. З. Левитин, *Физ. металл. и металловед.* **12**, 155 (1961).
110. Ю. А. Иzymov, *Физ. металл. и металловед.* **11**, 801 (1960).
111. М. А. Гинзбург, *Физ. твердого тела* **2**, 913 (1960).
112. И. А. Абельский, Е. А. Туров, *Физ. металл. и металловед.* **10**, 801 (1960).
113. А. А. Бербышев, И. Н. Власов, *Физ. металл. и металловед.* **10**, 628 (1960).
114. В. Л. Бонч-Бруевич, *Физ. твердого тела*, **1**, 186 (1959).
115. Б. В. Карпенко, *Физ. металл. и металловед.* **10**, 794 (1960).
116. G. E. Basson, *BAPS* **5**, 458 (1960).