## 1974 г. Май

## Том 113, вып. 1

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

11

538.222

# МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ *а*-металлов, не обладающих магнитным порядком

## Э. В. Галошина

#### СОДЕРЖАНИЕ

Bı	ведение	-105
1.	Основные составляющие магнитной восприимчивости переходных металлов	106
	а) Спиновый парамагнетизм электронов проводимости (106). б) Орбитальный	-
	парамагнетизм d-электронов (110). в) Диамагнитная восприимчивость (112).	
2.	Теоретические оценки отдельных составляющих и полной парамагнитной	
	восприимчивости переходных металлов	113
3.	Экспериментальные результаты	115
4.	Экспериментальные методы выделения составляющих восприимчивости	120
5.	Анизотропия магнитной восприимчивости кристаллов слабомагнитных пе-	
	реходных металлов	123
6.	Заключение	125
Цe	итированная литература	127
	· · · · ·	

#### ВВЕДЕНИЕ

Переходные *d*-металлы \*), за исключением металлов, обладающих атомным магнитным порядком, т. е. ферромагнитных и антиферромагнитных, можно условно отнести к типу так называемых, «цаулиевских» парамагнетиков. Хотя спиновый парамагнетизм в них составляет лишь часть измеряемого на опыте магнитного момента, это название сохранилось и до настоящего времени.

Парамагнетизм переходных металлов существенно отличается от парамагнетизма, наблюдаемого в нормальных (например, щелочных и щелочноземельных) металлах, являющихся классическим примером «паулиевских» парамагнетиков. Прежде всего, молярная парамагнитная восприимчивость переходных *d*-металлов на порядок величины выше, чем нормальных металлах (хщел. мет. ~ 107 эме/моль, χ перех. мет. ~ ~ 10<sup>8</sup> эме/моль). Наблюдается некоторая закономерность в изменении величины их восприимчивости по мере заполнения d-полосы электронного энергетического спектра: восприимчивость металлов с нечетным числом *d*-электронов больше, чем металлов с четным числом *d*-электронов; это правило нарушается в металлах, содержащих более пяти *d*-электронов на атом (см. ниже табл. I). Температурная зависимость восприимчивости переходных металлов заметно более резкая, чем в нормальных металлах. При этом отмечается чередование знаков температурного коэффициента  $(d\chi/dT)$  в d-металлах первой половины каждого переходного ряда: в металлах с более высоким значением восприимчивости  $d\chi/dT < 0$ , в металлах с более низким значением восприимчивости  $d\chi/dT > 0$ . В металлах, содер-

<sup>\*)</sup> К числу переходных металлов относятся металлы, в которых существуют внутренние незаполненные *d*- или *f*-слои электронных оболочек их ионов. Здесь речь пойдет только о *d*-металлах.

жащих больше четырех *d*-электронов на атом, такая закономерность не выполняется.

Эти особенности магнитной восприимчивости переходных металлов установлены сравнительно давно 1-5, по до сих пор имеют лишь качественное объяспение. Это связано с тем, что экспериментально наблюдаемая магнитная восприимчивость фактически определяется суммой различных магнитных моментов электронов проводимости и ионного остова, которые не могут быть измерены независимо друг от друга. Однако в последнее время появились работы 6-9, в которых делаются попытки выделить отдельные составляющие магнитной восприимчивости путем анализа совокупности различных явлений: электронной теплоемкости, магнитной восприимчивости, ядерного магнитного резонанса и т. д. Электроны проводимости дают парамагнитную составляющую восприимчивости, обусловленную существованием спинового и орбитального магнитных моментов, замкнутые оболочки ионного остова — значительно меньшую по величине диамагнитную составляющую. Так как восприимчивость слабомагнитных переходных металлов определяется в основном электронами проводимости, то она существенно зависит от их зонной структуры. Расчеты электронных энергетических спектров кристаллов некоторых *d*-металлов позволили сделать оценки отдельных составляющих или их полной магнитной восприимчивости.

Последняя обзорная работа по восприимчивости переходных металлов была опубликована Вонсовским и Изюмовым в 1962 г. <sup>5</sup>. После этого появилось большое число статей, касающихся расчетов восприимчивости отдельных металлов на основе известных электронных энергетических спектров. Получены теоретические и экспериментальные обоснования существенной роли орбитального парамагнетизма *d*-электронов в восприимчивости переходных металлов. При исследовании монокристаллических образцов обнаружена анизотропия магнитной восприимчивости переходных металлов с гексагональной плотноупакованной структурой.

В связи с этим представляется полезным дать обзор, в котором были бы собраны экспериментальные данные по измерениям магнитной восприимчивости слабомагнитных переходных *d*-металлов и по исследованиям ее температурной зависимости, сделаны сопоставления опытных величин с их теоретическими расчетами, рассмотрены экспериментальные возможности разделения магнитной восприимчивости на отдельные составляющие и отмечены те специфические черты магнитной восприимчивости переходных *d*-металлов, которые не нашли еще своего теоретического объяснения.

## 1. ОСНОВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Начнем рассмотрение основных составляющих, принимаемых во внимание при анализе магнитной восприимчивости переходных металлов, с обсуждения спинового парамагнетизма и различных взаимодействий, приводящих к его увеличению.

а) Спиновый парамагнетизм электронов проводимости. Поляризация спинов электронов проводимости, происходящая в металле при помещении его в магнитное поле, приводит к изменению свободной энергии электронов проводимости и возникновению спиновой восприимчивости («паулиевского» парамагнетизма). В зонной теории спиновая восприимчивость свободных электронов связана с плотностью состояний на границе Ферми  $N(E)_{E=E_h}$  соотношением

$$\chi_{c\pi}^{20H. T} = 2\mu_B^2 N(E)_{E=E_{th}}, \qquad (1.1)$$

141.3

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $N(E)_{E=E_{\oplus}}$  берется для одного направления спина.

Значение  $N(E)_{E=E_{\phi}}$  с точностью до постоянного множителя определяется коэффициентом при электронной теплоемкости:

$$\gamma = \frac{\pi^{2k^2}}{3} N(E)_{E = E_{\phi}},\tag{1.2}$$

где k — постоянная Больцмана.

В первом приближении спиновая восприимчивость не зависит от температуры. Одпако, если учесть температурное размытие фермиевской ступеньки функции распределения, которое приводит к изменению плотности состояний N(E) вблизи  $E_{\phi}$ , то появляется слабая квадратичная зависимость  $\chi_{cn}$  от температуры:

$$\chi_{\rm crr}(T) = 2\mu_B^2 N(E)_{E=E_{\Phi}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left[ \frac{N''(E)_{E=E_{\Phi}}}{N(E)_{E=E_{\Phi}}} - \left( \frac{N'(E)_{E=E_{\Phi}}}{N(E)_{E=E_{\Phi}}} \right)^2 \right] k^2 T^2 \right\}, \quad (1.3)$$

где  $N'(E)_{E=E_{\Phi}}$  и  $N''(E)_{E=E_{\Phi}}$  — первая и вторая производные от плотности состояний, взятые при  $E = E_{\Phi}$ . Из (1.3) видно, что в металлах, кривая зависимости плотности состояний от энергии для которых имеет сложную форму, знак температурного коэффициента восприимчивости  $d\chi/dT$  должен зависеть от положения границы Ферми на этой кривой.

Особенности восприимчивости переходных металлов, отмеченные во введении, качественно объясняются в зонной теории особенностями спинового парамагнетизма, которые связаны со спецификой их зонной структуры. Дело в том, что в переходных металлах, кроме незаполненной полосы *s*-электронов, существует незаполненная *d*-полоса. Благодаря близости энергий *nd*- и (*n* + 1) *s*-уровней атомов переходных металлов эти полосы перекрываются. Плотность состояний в d-полосе значительно выше, чем в *s*-полосе, так как *d*-полоса более узкая и содержит цять состояний на атом без учета вырождения по спину; в значительно более широкой s-полосе всего одно состояние на атом. Уровень Ферми в переходных металлах расположен ниже верхней границы d-полосы. Поэтому особенности *d*-полосы накладывают свой отпечаток на те свойства переходных металлов, которые определяются величиной плотности состояний у поверхности Ферми. Это проявляется прежде всего в более высоких по сравнению с нормальными металлами значениях электронной теплоемкости переходных металлов. Вид кривой плотности состояний для металлов одного переходного ряда можно получить из данных по электронной теплоемкости чистых металлов и сплавов соседних в ряду металлов, интерпретируя их в модели жесткой полосы. Это весьма грубое приближение. но оно дает качественную картину зонной структуры переходных металлов, в которой наглядно объясняются 4,10 некоторые особенности восприимчивости переходных металлов.

На рис. 1 и 2 показаны кривые плотности состояний, построенные  $^{11,12}$  в модели жесткой иолосы с использованием данных по электронной теплоемкости чистых металлов и сплавов, для 3d-, 4d- и 5d-переходных рядов. Видно, что кривые плотности состояний представляют собой ряд чередующихся максимумов и минимумов. Положение границы Ферми для соседних металлов на кривой плотности состояний для одного переходного ряда периодически меняется: в металлах с нечетным числом d-электронов граница Ферми находится вблизи максимумов кривой N(E), с четным числом — вблизи минимумов. В соответствии с этим восприимчивость металлов с нечетным числом d-электронов выше, чем с четным.

Форма кривой плотности состояний вблизи границы Ферми определяет и знак температурного коэффициента магнитной восприимчивости. Так как граница Ферми в чистых металлах располагается вблизи экстремумов кривой N(E), где первая производная  $N'(E)_{E=E_{\Phi}} = 0$ , то знак  $d\chi/dT$  определяется знаком второй производной  $N''(E)_{E=E_{\Phi}}$  (см. (1.3)). Если граница Ферми в металле находится в максимуме кривой N(E), то  $N''(E)_{E=E_{\Phi}} < 0$ , и восприимчивость его падает с увеличением температуры —  $d\chi/dT < 0$ . Если граница Ферми в металле находится в минимуме кривой N(E), то  $N''(E)_{E=E_{\Phi}} < 0$ , и восприимчивость его падает с увеличением температуры —  $d\chi/dT < 0$ . Если граница Ферми в металле находится в минимуме кривой N(E), то  $N''(E)_{E=E_{\Phi}} > 0$ , и восприимчивость его растет с увеличением температуры —  $d\chi/dT > 0$ . Так объясняется смена знака температурного коэффициента восприимчивости соседних в ряду металлов.



Рис. 1. Кривая зависимости плотности состояний от энергии для металлов первого переходного ряда, восстановлеиная<sup>11</sup> из данных об электронной теплоемкости.



Рис. 2. Кривые зависимости плотности состояний от энергии для металлов второго и третьего переходных рядов, восстановленные <sup>12</sup> из данных об электронной теплоемкости.

Численные оценки величины спиновой восприимчивости и температурных коэффициентов, сделанные по зонной теории, значительно отличаются от экспериментальных значений. Спиновая восприимчивость, вычисленная по формуле (1.1) с  $N(E)_{E=E_{\Phi}}$ , взятыми из данных по электронной теплоемкости, для большинства металлов в 2—3 раза меньше измеренной парамагнитной восприимчивости (табл. I—II). Исключением является случай рутения, осмия и иридия, в которых вычисленная восприимчивость превышает измеренные значения.

Электрон-фононное взаимодействие, существующее в металлах, замет но завышает коэффициент  $\gamma$ <sup>39</sup>. Поэтому истинные значения  $N(E)_{E=E_{\phi}}$ , а следовательно, и значения спиновой восприимчивости ниже, чем полученные из  $\gamma$ . В случае, когда спиновая восприимчивость, вычисленная из  $\gamma$ , превышает значения измеренной парамагнитной восприимчивости, учитывается поправка на электрон-фононное усиление коэффициента электронной теплоемкости (см. табл. II).

Отсутствие количественного совпадения измеренной восприимчивости с вычисленной по зонной теории для свободных электронов можно объяснить, если предположить <sup>40</sup>, что в формулу для паулиевской магнитной восприимчивости (1.1) входит не магнетон Бора, а некоторая эффективная величина µ\*, которая в какой-то степени учитывает взаимодействия, существующие между электронами проводимости. Так, Стонер <sup>41</sup> предположил, что между электронами проводимости в металле существует i

#### Таблица I

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c c} - & (4-1800 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (4-1800 \ ^{\circ}\text{K}) \\ - & (4-1800 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (<300 \ ^{\circ}\text{K}) \\ - & (300 \ ^{\circ}\text{K}) \\ - & (300 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (20-1500 \ ^{\circ}\text{K}) \\ - & (7-1875 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (7-1875 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (7-1875 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (80-1850 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (80-1850 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + & (80-1850 \ ^{\circ}\text{K}) \end{array} $	$ \begin{array}{c}     161,4 \\    $
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} + (4-1800 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ - (4-1800 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (<300 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ - (300-800 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (20-1500 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ - (7-1875 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (7-1875 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (7-1875 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (80-1850 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (80-1850 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ \end{array}$	$ \begin{array}{c c} 161,4 \\ \\ 171,2 \\ 162,4 \\ 214,7 \\ 379,4 \\ 276,1 \\ 290,6 \\ 287,6 \\ \end{array} $
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} - (4-1800 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (<300 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ - (300-800 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (20-1500 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (7-1875 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (7-1875 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ - (7-1875 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (80-1850 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (80-1850 \ {}^{\circ}\text{K}) \\ + (80-1850 \ {}^{\circ}\text{K}) \end{array}$	171,2 162,4 214,7 379,4 276,1 290,6 287,6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} + (<300  {}^{\circ}\text{K}) \\ - (300 - 800  {}^{\circ}\text{K}) \\ + (20 - 4500  {}^{\circ}\text{K}) \\ - (7 - 1875  {}^{\circ}\text{K}) \\ + (7 - 1875  {}^{\circ}\text{K}) \\ - (7 - 1875  {}^{\circ}\text{K}) \\ - (80 - 1850  {}^{\circ}\text{K}) \\ + (80 - 1850  {}^{\circ}\text{K}) \\ + (80 - 1850  {}^{\circ}\text{K}) \end{array}$	$ \begin{array}{c}     171,2 \\     162,4 \\     214,7 \\     379,4 \\     276,1 \\     290,6 \\     287,6 \\ \end{array} $
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} + & (20-4500 \text{ °K}) \\ - & (7-4875 \text{ °K}) \\ + & (7-4875 \text{ °K}) \\ - & (7-4875 \text{ °K}) \\ - & (7-4875 \text{ °K}) \\ + & (80-4850 \text{ °K}) \\ + & (80-4850 \text{ °K}) \end{array}$	171,2 162,4 214,7 379,4 276,1 290,6 287,6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} - (7-1875 \ ^{\circ}\text{K})' \\ + (7-1875 \ ^{\circ}\text{K}) \\ - (7-1875 \ ^{\circ}\text{K}) \\ - (7-1875 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + (80-1850 \ ^{\circ}\text{K}) \\ + (80-1850 \ ^{\circ}\text{K}) \end{array}$	162,4 214,7 379,4 276,1 290,6 287,6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c} + (7-1875 \text{ °K}) \\ - (7-1875 \text{ °K}) \\ + (80-1850 \text{ °K}) \\ + (80-1850 \text{ °K}) \\ + (80-1850 \text{ °K}) \end{array} $	214,7 379,4 276,1 290,6 287,6
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c} - (7-1875 \circ K) \\ + (80-1850 \circ K) \\ + (80-1850 \circ K) \\ + (80-1850 \circ K) \end{array} $	379,4 276,1 290,6 287,6
s1 39,218 s1 10718	+ $(80-1850 \text{ °K})$ + $(80-1850 \text{ °K})$	276,1 290,6 287,6
s <sup>1</sup> 107 <sup>18</sup>	+ (801850 °K)	290,6 287,6
		287,6
0 550 18	$(+ (< 80 ^{\circ}K))$ $- (80-1850 ^{\circ}K)$	143,3 205.1
s <sup>2</sup> 336 <sup>19</sup>	- (80-1000 °K)	
s <sup>2</sup> 70 15	+ (20-1500 °K)	124.6
s <sup>2</sup> 162 18	- (7-1875 °K)	147.7
\$2 53.316	-1.16 (7 - 1875 °K)	199.2
s <sup>2</sup> 68.7 <sup>16</sup>	+ (80–1850 °K)	370.6
s <sup>2</sup> 13.1 18	-+- (80	299.5
s <sup>2</sup> 24.1 18	+ (80–1850 °K)	349.1
ŕ	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	344.9
s1 192 18	— (80—1850 °K)	198
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	265
	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$s^2$ $53, 3 \cdot 1^6$ + $(7 - 1875 \circ K)$ $s^2$ $68, 7 \cdot 1^6$ + $(80 - 1850 \circ K)$ $s^2$ $13, 1 \cdot 18$ + $(80 - 1850 \circ K)$ $s^2$ $24, 1 \cdot 18$ + $(80 - 1850 \circ K)$ $s^1$ $192 \cdot 18$ - $(80 - 1850 \circ K)$ $s^1$ $192 \cdot 18$ - $(80 - 1850 \circ K)$

Электронная конфигурация, молярная восприимчивость (х), знак температурного коэффициента восприимчивости  $(d\chi/dT)$  и расчетные значения парамагнитной восприимчивости  $(\chi_{pacy})$  переходных металлов

ратурах (волязи 20—30 °К), не отмечено в таолице, так как оно ооусловлено недостаточной чистотой исследуемых образцов, а именно наличием в них ферромагнитных примесей <sup>20</sup>. \*\*) Значения х<sub>расч</sub> взяты из работы <sup>66</sup> и вычислены на основании энергетического спектра, рассчитанного Ямашитой и др. <sup>67</sup>. В случае, когда для одного металла приведены два значения х<sub>расч</sub>, первое значение получено из вычислений на основании энергетических спектров, рассчитанных Фриделем и др. <sup>68</sup>.

Таблица II

# Значения коэффициента при электронной теплоемкости (у), «зонная» восприимчивость ( $\chi^{зон. T}_{cn}$ ) и расчетные значения спиновой восприимчивости переходных металлов ( $\chi^{pacu}_{cn}$ )

Металл	ү, мдж/моль•град2	х <sup>ЗОН. Т</sup> .106, СП эме/моль	х <mark>расч</mark> · 106, <sub>СП</sub> · 106, эме/моль 62 **)
Скандий	10,717 21	144	1
Титан	3,36 22	45.3	79
Ванадий	9,26 23	125	
Иттрий	8,75 24	118	I I
Цирконий	2,84 25	38	78,7
Ниобий	7,826	105	31,4
Молибден	2,027	28	32,5
Технеций	8,328	112	114.9
Рутений	3,04 29	41,30*	93,5
Родий	4,65 30	62	100
			108,7
Палладий	9,40 <sup>31</sup>	127	66,8
			111,2
Лютеций	11,27 32	152	<u> </u>

109

Металл	ү, мдж/моль град2	2 <mark>30н. <sup>т</sup>.106</mark> , вме/молъ	х <mark>расч</mark> · 106, <sub>СП</sub> эме/моль 62 **)					
Гафний Тантал Вольфрам Рений Осмий Иридий	$\begin{array}{c} 2,146 \\ 5,9 \\ 33 \\ 0,84 \\ 2,29 \\ 35 \\ 2,3 \\ 36 \\ 3,27 \\ 37 \\ c \\ 50 \\ 38 \\ 37 \\ c \\ 50 \\ 38 \\ 38 \\ 38 \\ 38 \\ 38 \\ 38 \\ 38 \\ 3$	29 80 11 31,22*) 44,32*)	78,2 36,4 33,9 89,7 88 99,7 $110,2$					
Платина 6,56 <sup>38</sup> 88 63,6 90,8 *) $\chi^{30H.T}_{CII}$ определено с учетом электрон-фононного усиления								
электронной теплоемкости. **) См. сноску **) в табл. I.								

Продолжение табл. II

положительное обменное взаимодействие, которое приводит к увеличению спиновой восприимчивости на величину  $\beta$ , формально эквивалентную вейссовскому молекулярному полю:

$$\frac{1}{\chi_{\text{H3M}}} = \frac{1}{\chi_{\text{CH}}^{30\text{H}.\text{T}}} - \beta.$$
(1.4)

Оценки параметра обменного взаимодействия, сделанные из сравнения измеренной и «зонной» восприимчивостей, дают для переходных металлов значения ~2 эв. Это сравнимо по порядку величины с обменом, существующим в ферромагнитных металлах. Однако фермиевское распределение электронов проводимости препятствует установлению магнитного порядка при таком обмене.

Вычисления спиновой восприимчивости с учетом межэлектронных взаимодействий были сделаны лишь для случая щелочных металлов 42, 48. Было рассмотрено влияние обменного взаимодействия и корреляционных эффектов (электрон-электронное взаимодействие за вычетом обменного). Обменное взаимодействие приводит к увеличению спиновой восприимчивости, действие корреляционных эффектов обратно по знаку обменному взаимодействию. Одновременный учет этих эффектов существенно улучщает согласование измеренной и вычисленной спиновой восприимчивости в литии, натрии и калии. При расчете восприимчивости переходных металлов в одних работах<sup>8,44</sup> предполагают, что обменные и корреляционные эффекты взаимно погашают друг друга, в других <sup>45</sup> считают, что в металлах, расположенных в конце переходных рядов (палладий и платина), обменные эффекты среди d-электронов велики и не компенсируются корреляционными. Есть попытки 46 установить форму обменного усиления восприимчивости переходного металла с двумя зонами проводимости (электронной и дырочной) без каких-либо количественных оценок.

К некоторому увеличению спинового парамагнетизма приводит также спин-орбитальное взаимодействие. Величина  $\chi_{cn.-op6}$  меньше  $\chi_{cn}$  в  $\lambda/\Delta$ раз, где  $\lambda$  — параметр спин-орбитального взаимодействия,  $\Delta$  — средняя ширина *d*-полосы. По некоторым расчетам <sup>47, 48</sup>  $\chi_{cn.-op6}$  дает существенный вклад в восприимчивость палладия и платины.

б) Орбитальный парамагнетизм d-электронов. Ранее, при анализе магнитной восприимчивости переходных металлов предполагалось, что орбитальный магнитный момент в них заморожен и его вклад в восприимчивость пренебрежимо мал. Как показали теоретические работы <sup>44</sup>, в частично заполненных вырожденных полосах, описываемых несферическими волновыми функциями, орбитальный магнитный момент электронов дает в восприимчивости член ван-флековского типа, который сравним по величине со спиновой восприимчивостью. Есть предположения <sup>49, 50</sup>, что ван-флековский «высокочастотный»

Есть предположения <sup>49, 50</sup>, что ван-флековский «высокочастотный» орбитальный вклад в парамагнитную восприимчивость переходных металлов возникает благодаря понижению энергии занятых электронных уровней под действием возмущающей энергии —  $\mu_B \hat{L} \hat{H}$ , где  $\hat{L}$  — оператор орбитальных угловых моментов, H — внешнее магнитное поле. Если магнитное поле направлено вдоль оси z, то оператор возмущения  $\hat{V} = -\mu_B \Pi \hat{L}_z$ .

Изменение энергии произвольного состояния i, происходящее от сметения с состоянием j через возмущение  $\hat{V}$  можно представить в виде

$$\delta E_{i} = \frac{|\langle j | \hat{V} | i \rangle|^{2}}{E_{i} - E_{j}} = \frac{\mu_{B}^{2} H^{2} |\langle j | \hat{L}_{z} | i \rangle|^{2}}{E_{i} - E_{j}} \, \delta s_{i} \, \delta s_{j}; \tag{1.5}$$

здесь  $\delta$ -символ означает, что взаимодействие существует только для электронов с противоположными спинами. Если оба состояния, *i* и *j*, заняты или свободны, энергия  $\delta E_j = 0$ . Поэтому изменение полной энергии равно сумме по всем занятым *i*- или незанятым *j*-состояниям. В металле при 0 °К в каждой полосе состояния либо дважды заняты, либо дважды пусты. Если не учитывать спин-орбитального взаимодействия, это двойное занятие приводит просто к удвоению общей энергии возмущения, т. е. оператор  $\hat{L}_z$  может связывать состояния с одним и тем же приведенным волновым вектором **k**. Выражение для изменения энергии в металле (1.5) принимает вид

$$\delta E = 2\mu_B^2 H^2 \sum_i \sum_j \int \frac{f_i(1-f_j)}{E_i - E_j} |\langle \mathbf{k}, j | \hat{L}_z | \mathbf{k}, i \rangle | d^3 \mathbf{k}, \qquad (1.6)$$

где состояния обозначены волновым вектором k, а числа i и j — индекс полосы,  $f_{i, j}$  — фермиевская функция распределения.

Орбитальная парамагнитная восприимчивость на атом имеет вид

$$\chi_{\text{op6}} = 4N\mu_B^2 \sum_{i,j} \frac{f_i(1-f_j)}{E_i - E_j} |\langle \mathbf{k}, j | \hat{L}_z | \mathbf{k}, i \rangle|^2, \qquad (1.7)$$

где N — число Авогадро, черта означает усреднение в k-пространстве.

Применение этой формулы для расчета  $\chi_{op5}$  отдельных металлов весьма сложно. Поэтому для оценок величины орбитального парамагнетизма *d*-электронов была предложена <sup>39, 51, 52</sup> более упрощенная формула, где  $\chi_{op5}$  определяется шириной *d*-полосы и ее относительной занятостью:

$$\chi_{\text{op6}} \approx 2\mu_B^2 \frac{n (10 - n)}{5\Delta} , \qquad (1.8)$$

где n — число d-электронов,  $\Delta$  — средняя разность энергий между свободными i и занятыми уровнями j, для которых существуют отличные от нуля матричные элементы  $\hat{L}_z$ .

Вычисление орбитальной восприимчивости представляет большой интерес для теории, так как  $\chi_{op6}$  определяется энергетическим параметром  $\Delta$ , имеющим величину порядка ширины *d*-полосы. Расчеты <sup>53, 54</sup> орбитальной восприимчивости как функции энергии Ферми *d*-электронов в решетках различного типа показали, что орбитальный вклад максимален в металлах, находящихся примерно в середине *d*-полосы (рис. 3 и 4); это соответствует наибольшим значениям произведения n (10 — n) в формуле (1.8). При расчете  $\chi_{opf}$  в ГЦК-металлах ширина d-полосы  $\Delta$  полагалась равной ~2,67 эв (взято из расчета энергетического спектра никеля <sup>55</sup>), в ОЦК-металлах —  $\Delta \sim 6,3$  эв (взято из расчета энергетического спектра железа <sup>56</sup>). При одинаковой концентрации d-электронов величина  $\chi_{opf}$  в металлах в ГЦК-структурой примерно в два раза больше, чем



Рис. 3. Орбитальная парамагнитная восприимчивость <sub>Хорб</sub> как функция энергии Ферми для *d*-полос металлов с ГЦК-структурой <sup>54</sup>.



Рис. 4. Орбитальная парамагнитная восприимчивость <sub>Хорб</sub> как функция энергии Ферми для *d*-полос металлов с ОЦК-структурой <sup>54</sup>.

в металлах с ОЦК-структурой. Учет гибридизации *d*-полосы с *s*- и *p*-полосами приводит к общему уширению кривых  $\chi_{op6}(E)$  и уменьшенйю значений  $\chi_{op6}$  на ~25%. Вычисленные значения орбитальной парамагнитной восприимчивости существенно зависят от выбора спектра, используемого в расчете <sup>6</sup>.

в) Д и а магнитная восприимчивость. Эта составляющая восприимчивости определяется диамагнетизмом заполненных оболочек и электронов проводимости. При анализе магнитной восприимчивости переходных металлов обычно учитывается лишь ионный диамагнетизм путем добавления к измеряемой восприимчивости табличных значений восприимчивости соответствующего иона (табл. III). Диамагнетизмом электронов проводимости пренебрегают, так как основную роль в создании магнитного момента переходных металлов играют *d*-электроны с большой эффективной массой

В выражение <sup>62</sup> для диамагнитной восприимчивости электронов проводимости в решетке (без учета межзонных переходов) входит многочлен с отношением эффективных масс

$$\chi_{\text{filea}}^{\text{an}} = -\frac{\epsilon^2}{6} \sum_{\mathbf{k}_1, \, \mathbf{k}_2} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k}_1^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k}_2^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k}_1 \partial \mathbf{k}_2} \right)^2 \right] \frac{\partial f_0 \left( E \right)}{\partial E} \approx \\ \approx \mu_B^2 N \left( E \right)_{E=E_{\Phi}} \left[ -\frac{1}{3} \left( \frac{m^0}{m^*} \right)^2 \right], \quad (1.9)$$

где e — заряд электрона,  $f_0(E)$  — функция распределения электронов,  $m^0$  — масса свободного электрона,  $m^*$  — эффективная масса электрона в решетке.

Известно, что для свободных электронов диамагнитная восприимчивость составляет одну треть парамагнитной (ср. формулы (1.1) и (1.9) при  $m^* = m^0$ ):

$$\chi^{\text{cb. ar}}_{\text{диа}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{cr}}.$$
 (1.10)

### МАГНИТНАЯ ВОСПРИНМЧИВОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ С-МЕТАЛЛОВ

#### Таблица III

Диамагнитная восприимчивость ионного остова ( $\chi_{uoh}$ ), экспериментальные оценки параметра обменного взаимодействия ( $\alpha$ ) и расчетная величина спин-орбитальной восприимчивости ( $\chi_{cп.-op6}^{pacy}$ )

Скандий         6         —         —         —         —         —         —         10,8         —         —         10,8         —         —         10,8         —         —         10,8         —         —         10,8         —         —         10,8         —         —         10,8         —         —         10,8         —         …         10,10,8         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …         …	Металл	Х <sub>ИОН</sub> • 106, эме/моль 57	α·10−4, молъ/эме	хорасч спорб·106, эме/моль 62
Гений         12         0; 1,7812         59,9           Осмий         11         —         36,5           Придий         20         —         78           Платина         28         0,62—0,66 61         83           85         85         85	Скандий Титан Ванадий Иттрий Цирконий Ниобий Молибден Технеций Рутений Родий Палладий Гафний Тантал Вольфрам Рений Осмий Цридий Платпна	$ \begin{array}{r} 6\\ 5\\ 4\\ 12\\ 10\\ 9\\ 7\\ -18\\ 18\\ 18\\ 18\\ 18\\ 16\\ 14\\ 13\\ 12\\ 11\\ 20\\ 28\\ \end{array} $	$\begin{array}{c} 0, \overline{82} \ 11 \\ 0, 52 \ 11 \\ 0; \ 0, \overline{63} \ 58, \ 59 \\ 0, 21; \ 0, 09 \ 59, \ 16 \\ 0 \ 18, \ 59 \\ \hline \\ 1, 33; \ 0, 5858, \ 60 \\ 10, 85 \ 59 \\ 0; \ 0, 876 \ 12 \\ 0 \ 12, \ 16 \\ 0; \ 3, 06 \ 16, \ 12 \\ 0; \ 1, 78 \ 12 \\ \hline \\ 0, 62 - 0, 66 \ 61 \end{array}$	-10,8 $-2,5$ $-13,7$ $-0,5$ $36,7$ $17,0$ $35$ $61$ $45$ $42$ $-60$ $-37,8$ $2,3$ $59,9$ $36,5$ $78$ $112$ $83$ $85$

Парамагнетизм s-электронов примерно в 10 раз меньше парамагнетизма d-электронов ( $\chi_{\text{цел. мет}} \sim 10$ ,  $\chi_{\text{перех. мет}} \sim 100 \,\mu$  эме/моль). Поэтому, если предположить, что масса s-электронов близка к массе свободных электронов, то их диамагнетизмом можно пренебречь \*).

Для *d*-электронов соотношение (1.10) не выполняется. Эффективная масса *d*-электронов значительно больше массы свободного электрона:  $m_d^* \gg m^0$ , поэтому диамагнитная восприимчивость их мала и ее можно не учитывать, так же как и в случае *s*-электронов.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ОТДЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ И ПОЛНОЙ ПАРАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим теоретические оценки парамагнитной восприимчивости переходных металлов. Выражения для полной магнитной восприимчивости свободных электронов были получены в ряде работ <sup>63-69</sup>. Однако они настолько сложны, что использовать их для оценок пока еще не представлялось возможным. Кубо и Обата <sup>44</sup> в приближении сильной связи дали более упрощенные выражения для парамагнитной части восприимчивости электронов проводимости. Последияя была представлена как сумма трех членов: спиновый парамагнетизм электронов проводимости ( $\chi_{cn}$ ), орбитальный ван-флековский парамагнетизм ( $\chi_{op6}$ ) и парамагнитная часть восприимчивости, обусловленная существованием спин-орбитального

113

<sup>\*)</sup> Диамагнитная восприимчивость электронов проводимости может быть значительной, если их эффективная масса мала:  $m^* \ll m^0$ .

<sup>8</sup> УФН, т. 113, вып. 1

взаимодействия (дси.-орб):

$$\chi_{c\pi} = 2\mu_B^2 \sum_{n,n'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_n(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} \times \\ \times \langle n\mathbf{k} | 2\hat{S} | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | 2\hat{S} | n\mathbf{k} \rangle, \\ \chi_{op6} = 2\mu_B^2 \sum_{n,n'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} \times \\ \times \langle n\mathbf{k} | \hat{L} | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \hat{L} | n\mathbf{k} \rangle, \\ \chi_{c\pi.-op6} = 2\mu_B^2 \sum_{n,n'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} \times \\ \times [\langle n\mathbf{k} | \hat{L} | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | 2\hat{S} | n\mathbf{k} \rangle], \end{cases}$$

$$(2.1)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $f(E_n(\mathbf{k}))$  и  $f(E_{n'}(\mathbf{k}))$  — фермиевские функции распределения, дающие вероятность нахождения электрона в состоянии с энергией  $E_n(\mathbf{k})$  и  $E_{n'}(\mathbf{k})$ ;  $\langle n\mathbf{k} | \hat{S}, \hat{L} | n'\mathbf{k} \rangle$  — матричные элементы оператора спинового  $\hat{S}$  или орбитального  $\hat{L}$  моментов, связывающие состояния  $n\mathbf{k}$  и  $n'\mathbf{k}$ .

Для вычисления величины парамагнитной восприимчивости необходимо знать закон дисперсии E (k) и волновые функции электронов.

Для большой группы переходных металлов и их сплавов с различными кристаллическими структурами сделаны <sup>47, 48</sup> расчеты парамагнитной восприимчивости по формулам Кубо и Обаты. При вычислениях использованы энергетические спектры никеля, хрома и кобальта, измененные в модели жесткой полосы применительно к соответствующим металлам. Характерно, что для всех металлов вычисленные спиновая и орбитальная части парамагнитной восприимчивости одинаковы по порядку величины; орбитальная восприимчивость *d*-электронов, как правило, несколько превышает спиновую восприимчивость электронов проводимости (см. табл. II и IV). Составляющая парамагнитной восприимчивости,

Таблица IV

Металл	х <sub>орб</sub> ∙10 <sup>6</sup> , эме/моль (метод Шимицу)	х <sub>орб</sub> ·106, эме/моль (метод Клогстона)	<sup>х</sup> орб <sup>•106</sup> , эме/моль (теория)						
Скандий Титан Ванадий Итррий Цирконвй Ниобий Молибден Технеций Рутений Родий Палладий Гафний Тантал Вольфрам Рений Осмий Иридий Платина	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c}$	$\begin{array}{c} & - & - & - & - & - & - & - & - & - & $						

Экспериментальные значения орбитальной парамагнитной восприимчивости, полученные разными методами, и ее теоретические оценки

обусловленная существованием спин-орбитального взаимодействия, пренебрежимо мала по сравнению с  $\chi_{cn}$  и  $\chi_{op6}$  во всех металлах, за исключением пяти *d*-переходных металлов, где величина  $\chi_{cn.-op6}$  значительна (см. табл. III). В расчете получена слабая температурная зависимость для всех составляющих парамагнитной восприимчивости (рис. 5 и 6).

В табл. I и II были представлены расчетные значения спиновой и суммарной парамагнитной восприимчивости переходных металлов. Расчетная спиновая восприимчивость (см. табл. II) отличается от ее оценок в зонной модели; как правило, расчетные значения выше зонных оценок. В некоторых случаях (Mo, Tc, Pd и Pt) они практически совпадают. Суммарная парамагнитная восприимчивость, вычисленная для металлов,



Рпс. 5. Расчетные кривые <sup>48</sup> температурной зависимости  $\chi_{CI}$ ,  $\chi_{CL}$ .-орб и  $\chi_{Opf}$  для 3*d*-, 4*d*- и 5*d*-переходных металлов с ГЦКструктурой и двумя *d*-электронами на атом (Ti, Zr и Hf).

Штрихов й линией показана температурная зависимость х<sub>сп</sub> и у<sub>орб</sub> без учета спин-орбитального взаимодействия.



Рис. 6. Расчетные кривые <sup>48</sup> температурной зависимости  $\chi_{CII}$ ,  $\chi_{C\Pi}$  -орб и  $\chi_{Opf}$  Для 4*d*- и 5*d*-переходных металлов с ГПУструктурой и шестью *d*-электропами на атом (Ru и Os).

Штриховой линией показана температурная зависимость  $\chi_{cn}$  и  $\chi_{op5}$  без учета спин-орбитального взаимодействия.

находящихся в начале переходных периодов (Ti, Zr, Nb, Ta) (см. табл. I), удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями. Для остальных металлов расчетные значения парамагнитной восприимчивости значительно выше измеренных. В какой-то степени эта разница должна компенсироваться диамагнитными вкладами ионного остова и самих электронов проводимости.

При существующей точности расчета электронных структур трудно ожидать количественного совпадения расчетных и экспериментальных значений восприимчивости, но получение правильного порядка величины у<sup>расч</sup> существенно важно, как подтверждение того, что основные вклады в восприимчивость, по-видимому, учтены и правильно оценены.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Перейдем теперь к обсуждению экспериментальных данных измерений магнитной восприимчивости и рассмотрим также в гл. 4, какие методы используются для ее разделения на отдельные вклады для сравнения с обсужденными выше теоретическими оценками. В табл. І и рис. 7-43 \*) представлены результаты различных измерений молярной магнитной восприимчивости переходных металлов и ее температурной зависимости. Как видно из рис. 7-43, общий характер изменения восприимчивости с температурой в металлах одной группы одинаков, хотя по разным данным наблюдается некоторое отличие в величине молярной восприимчивости и деталях хода кривых  $\chi(T)$ . Вероятно, это связано с недостаточной чистотой исследуемых образцов.

Остановимся подробнее на описании экспериментальных результатов для различных групп металлов:

а) Металлы третьей группы (Sc, Y и Lu) (рис. 7). В скандии и лютеции температурный коэффициент  $d\chi/dT$  отрицателен



Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости скандия (кривые 1<sup>76</sup> и 2<sup>13</sup>) (a), иттрия <sup>14</sup> (б) и лютеция <sup>19</sup> (в).

во всем исследованном интервале температур. В иттрии наблюдается максимум магнитной восприимчивости вблизи 300 °K, природа которого пока не установлена. Выше 300 °K восприимчивость иттрия падает с ростом температуры, т. е.  $d\chi/dT < 0$ , как и в двух других металлах этой группы.

б) Металлы четвертой группы (Ті, Hf) (рис. 8) и Zr (рис. 9)). Во всех этих металлах восприимчивость растет с температурой, т. е.  $d\chi/dT > 0$ . В температурной зависимости восприимчивости титана при 1150 °К и циркония при 1130 °К наблюдаются изломы, соответствующие температурам фазового перехода от гексагональной плотноупакованной к объемноцентрированной кубической структуре. Следует

<sup>\*)</sup> Сводные графики, в которых представлены температурные зависимости восприимчивости по данным разных авторов, взяты из работ Вейсса и Кольхааса <sup>13</sup>, <sup>16</sup>, <sup>19</sup>.

141

отметить, что величина восприимчивости титана и циркония и детали кривых  $\chi(T)$ , полученные в измерениях разных авторов, несколько отличаются. Это связано с различной степенью чистоты исследованных металлов



Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости титана (а) по данным разных авторов (по 77) и гафния 78 (б).



Рис. 9. а) Магнитная восприимчивость циркония <sup>79</sup> (1 — расчетная кривая темпера-турной зависимости спиновой восприимчивости  $\chi_0$  (T) и 2 — полной восприимчивости при  $\alpha = -1.37 \cdot 10^4$  моль/эме и  $\chi_c = 0.95 \cdot 10^{-4}$  эме/моль, 3 — то же, что и 2, при  $\alpha =$ = 0.37 · 10<sup>4</sup> моль/эме и  $\chi_c = 0.71 \cdot 10^{-4}$  эме/моль; остальные кривые — экспериментальные зависимости  $\chi_1(T)$ , полученные в разных исследованиях); б) магнитная восприим-чивость родия <sup>79</sup> (*I* — расчетная кривая температурной зависимости спиновой вос-приимчивости  $\chi_0(T)$  и 2 — полной восприимчивости при  $\alpha = 1,33\cdot 10^4$  моль/эме п  $\chi_c =$ трины шьоги  $\chi_0$  (1) и 2 – нолион восприям пьоги при  $\alpha = 0,7 \cdot 10^4$  моль/эме; остальные кри-вые — экспериментальные зависимости  $\chi$  (*T*), полученные в разных исследованиях).

и, возможно, с текстурованностью исследованных образцов, так как в переходных металлах с гексагональной плотноупакованной структурой наблюдается значительная апизотропия магнитной восприимчивости (см. гл. 5).

в) Металлы пятой группы (V, Nb и Ta) (рис. 10). В них восприимчивость падает с ростом температуры, т. е.  $d\chi/dT < 0$ во всех случаях. Температурная зависимость магнитной восприимчивости этих металлов не имеет особенностей. Однако обращает на себя внимание

117

значительный разброс значений молярной восприимчивости ванадия и тантала по данным разных авторов. В ванадии отмечалось <sup>9</sup> заметное влияние наличия кислорода в образцах на величину его восприимчивости.



Рис. 10. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ванадия (a), ниобия (б) и тантала (s) по данным разных авторов (по <sup>16</sup>).

г) Металлы шестой группы (МоиW) (рис. 11). В этих металлах, как и в металлах четвертой группы, магнитная восприимчивость



Рис. 14. Температурная зависимость магнитной восприимчивости молибдена (a) и вольфрама (б) по данным разных авторов (по <sup>16</sup>).

растет с повышением температуры, т. е.  $d\chi/dT > 0$ . В молибдене и вольфраме аналогично металлам иятого столбца существенно отличаются величины молярной восприимчивости по данным разных исследований.



Рис. 12. Температурная зависимость магнитной восприимчивости рения по данным разных авторов (по <sup>16</sup>).



Рис. 13. Температурная зависимость магнитной восприимчивости рутения и осмия (*a*), родия и иридия (*б*), палладия и платины (*s*) по данным разных авторов (по <sup>18</sup>).

д) Металлы седьмой группы (Тс, Re) (рис. 12). Пока опубликованы результаты измерений температурной зависимости восприимчивости лишь для рения. Температурный коэффициент  $\chi$  в этом металле положителен. Характер кривых  $\chi$  (*T*), полученный в разных исследованиях, довольно разноречив: в одних работах <sup>78</sup> отмечается минимум восприимчивости при высоких температурах, в других <sup>16</sup> наблюдается монотонное возрастание восприимчивости.

е) Металлы восьмой группы (Ru, Os, Rh, Ir, Pd и Pt) (рис. 13). В рутения, осмии, родии и иридии температурный коэффициент магнитной восприимчивости положителен в исследованном интервале температур. Однако данные разных авторов различаются по величине магнитной восприимчивости и есть некоторые отличия в виде температурной зависимости  $\chi$  (*T*): в родии — при высоких температурах, в осмии при низких. По одним данным <sup>78</sup> в рутении наблюдается гистерезис магнитной восприимчивости, по другим <sup>18</sup> — он отсутствует.

В палладии и платине температурный коэффициент  $d\chi/dT$  — отрицателен. В палладии наблюдается максимум восприимчивости при низких температурах. Предполагается, что он связан с особенностями энергетической полосы проводимости <sup>7</sup> либо с особенностями обменного взаимодействия <sup>80</sup>.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

При анализе измеренной магнитной восприимчивости обычно принимают во внимание следующие вклады: 1) спиновый парамагнетизм электронов проводимости, усиленный обменным взаимодействием, 2) орбитальный парамагнетизм *d*-электронов и 3) диамагнетизм ионного остова. Для установления величины этих отдельных вкладов привлекаются результаты исследования других физических свойств металлов.

Шимицу <sup>7</sup> предложил метод разделения восприимчивости на вклады, основанный на совместном изучении восприимчивости и электронной темплоемкости. Сущность его заключается в предположении, что экспериментально наблюдаемая температурная зависимость восприимчивости переходных металлов полностью определяется температурной зависимостью спиновой восприимчивости электронов проводимости. В соответствии с этим рассматриваются два члена в восприимчивости:

$$\chi_{\text{HSM}}(T) = \chi_{\text{IDCT}} + \chi_{\text{en}}(T), \qquad (4.1)$$

где  $\chi_{\text{пост}}$  — температурно независимая часть восприимчивости, определяемая орбитальным парамагнетизмом *d*-электронов и ионным диамагнетизмом:

$$\chi_{\text{пост}} = \chi_{\text{орб}}^{\circ} + \chi_{\text{ион}}, \qquad (4.2)$$

 $\chi_{cn}(T)$  — зависящая от температуры часть восприимчивости:

$$\chi_{cn}^{-1}(T) = \chi_0^{-1}(T) - \alpha,$$

где  $\chi_0(T)$  — спиновая парамагнитная восприимчивость электронов проводимости,  $\alpha$  — нараметр обменного взаимодействия.

Температурная зависимость спиновой восприимчивости электронов проводимости рассчитывается теоретически. Для этого из данных измерений электронной теплоемкости восстанавливаются кривые плотности состояний N (E) для металлов всех переходных периодов (см. рис. 1, 2). Далее, в рамках модели жесткой полосы определяется изменение энергии с температурой и рассчитывается по формуле (1.3) зависимость  $\chi^{\text{pacy}}(T)$ для отдельных металлов. На рис. 9 показана такая расчетная кривая <sup>79</sup>  $\chi_0(T)$  для случая циркония и родия. Вычисленные кривые  $\chi_0(T)$  значительно отличаются от экспериментальных кривых  $\chi(T)$  как по абсолютной величине восприимчивости, так и по самому ходу кривой температурной зависимости. Для приведения их в соответствие подбираются подходящие значения величин  $\chi_{\text{орб}}$  и  $\alpha$ . В табл. III и IV были приведены значения орбитальной парамагнитной восприимчивости и параметра обменного взаимодействия  $\alpha$ , соответствующие расчетным кривым температурной зависимости полной восприимчивости, наиболее близким к экспериментальным кривым  $\chi(T)$ . Значения орбитального парамагнетизма *d*-электронов получаются максимальными в металлах, находящихся в середине нереходных рядов.

Другой метод разделения восприимчивости на отдельные составляющие предложен Клогстоном и др.<sup>8, 51</sup>. Он основывается на совместном изучении температурных зависимостей восприимчивости и сдвига Найта. Сдвиг Найта представляет собой смещение резонансной частоты при исследовании ядерного магнитного резонанса в металле по сравнению с резонансной частотой от того же ядра в неметаллическом соединении. Сдвиг Найта происходит благодаря тому, что в металле на ядре появляются дополнительные поля от косвенного или контактного взаимодействия ядерных спинов с электронами проводимости.

Подобно тому как диамагнитные и парамагнитные моменты в совокупности определяют суммарную восприимчивость металла, так и сдвиг Найта складывается из ряда отрицательных и положительных вкладов, которые связаны с соответствующими вкладами в восприимчивость. Сдвиг Найта K (в %) в переходных металлах обычно рассматривают как сумму следующих вкладов:

$$K = K_s + K_d + K_{\text{opf}} + \delta K_{\text{gua}}. \tag{4.3}$$

 $K_s$  происходит от контактного взаимодействия ядерных спинов с полями незаполненных s-оболочек. Член  $K_d$  происходит от контактного взаимодействия ядерных спинов с полями заполненных s-оболочек, спины которых поляризованы благодаря обменному взаимодействию со спиновыми моментами d-электронов. Слагаемое  $K_{\rm opf}$  происходит от контактного взаимодействия ядерных спинов с полями заполненных s-оболочек, спины которых поляризованы благодаря обменному взаимодействию с орбитальным магнитным моментом d-электронов.  $\delta K_{\rm диа}$  — диамагнитный вклад в сдвиг Найта.

В выражении для магнитной восприичивости рассматриваются раздельно спиновые парамагнитные вклады от s- и d-электронов:

$$\chi = 2\chi_s + \chi_d (T) + \chi_{\text{op6}} + \chi_{\text{диа}}.$$

Каждая составляющая сдвига Найта в формуле (4.3) связана с соответствующими вкладом в восприимчивость:

$$K_s = lpha_s \chi_s, \quad K_d = lpha_d \chi_d, \quad K_{
m op6} = eta F_j \chi_{
m op6}.$$

Коэффициенты  $\alpha_s$ ,  $\alpha_d$  и  $\beta$ , релятивистский поправочный фактор  $F_j$ и величина  $\delta K_{\text{диа}}$  могут быть рассчитаны с некоторыми приближениями, которые здесь не обсуждаются.

При сравнении температурных зависимостей сдвига Пайта K(T)и восприимчивости  $\chi(T)$  переходных металлов было обнаружено, что диаграмма зависимости  $K(\chi)$  представляет прямую липию (рис. 14). Так же как и в методе Шимицу, далее делается предположение, что температурная зависимость восприимчивости, а так же и сдвига Найта определяются температурной зависимостью спиновой восприимчивости *d*-электронов.

Рассмотрим на примере платины, как делается построение диаграммы  $K(\chi)$  для выделения спинового и орбитального вкладов. На рис. 14 сплошной прямой представлен экспериментальный участок диаграммы  $K(\chi)$ . Тангенс угла наклона этой прямой предполагается равным  $\alpha_d$ . Влево



Рис. 14. Диаграмма зависимости сдвига Найта ЯМР Pt <sup>195</sup> в металлической платине в зависимости от восприимчивости <sup>8</sup>.

Сплошная линия, отмеченная «Набл.» экспериментальные значения. Линия выше нее, отмеченная «Исправл.», — те же данные, поправленные на положительный сдвиг ЯМР в хлороплатиновой кислоте.  $\chi^{\rm P}$  — значение спиновой воспримчивости, вычисленное из данных по электронной теплоемкости. от нуля по оси абсцисс откладывается величина д<sub>иа</sub>, вклад ее в сдвиг Найта δК<sub>пиа</sub> платины пренебрежимо мал. Затем из точки В по оси абсписс откладывается величина χ<sub>s</sub> и проводится прямая под углом α<sub>s</sub>, до пересечения с вертикалью, восставленной из конца отрезка  $\chi_s$ . Из точки А под углом, равным коэффициенту β, к оси х-ов проводится линия до пересечения с продолжением экспериментальной прямой. При проекции точки пересечения на ось х-ов получаются отрезки, соответствующие величинам  $\chi_d$  и  $\chi_{opb}$ . Так были получены значения орбитальной восприимчивости в ряде металлов (см. табл. IV). Можно отметить удовлетворительное согласие этих значений с величинами холб, полученными методом Шимицу.

Помимо этих методов, сведения об орбитальном магнитном моменте можно получить независимым от исследований магнитной восприимчивости путем, а именно, измерением магнитомеханического отношения. Подобные измерения в слабомагнитных переходных металлах представляют существенную трудность, так как, например, при измерении в них эффекта Эйнштейна — де Гааза необходимо изме-

рять очень малые углы вращения ~  $10^{-5} pa\partial$ , что на два порядка меньше, чем в нодобных измерениях для ферромагнетиков. Применение усовершенствованной резонансной методики позволило выполнить такие измерения в ряде переходных металлов. Результаты <sup>81, 82</sup> этих измерений представлены в табл. V.

## Таблица V

Величина	магни	TOM	еханическо	го отнош	ения	в пеј	реходні	ых ме:	галлах,
определ	енная	из	измерений	эффекта	Эйнц	тейн	а — де	Гааза	81, 82

Металл	Ванадий	Ниобий	Тантал	Палладий	Платина
g'	1,18	1,05	1,02	1,77	1,62

Отклонение магнитомеханического отношения от величины 2 свидетельствует о наличии орбитального магнитного момента в этих металлах \*).

<sup>\*)</sup> Следует сказать, что обменное и спин-орбитальное взаимодействие электронов проводимости может также привести к отклонению магнитомеханического отношения от двойки.

#### МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ *д*-металлов 123

В табл. IV были собраны экспериментальные значения орбитальной нарамагнитной восприимчивости переходных металлов, полученные различными методами, вместе с ее теоретическими оценками. В отдельных случаях они неплохо согласуются, хотя численным совпадениям не следует придавать особое значение, так как точность экспериментальных значений и теоретических оценок в равной степени невелика. Однако совпадение по порядку величины теоретических оценок и экспериментальных значений орбитальной парамагнитной восприимчивости является безусловным подтверждением того, что орбитальный магнитный момент составляет значительную долю общего парамагнитного момента, который существует в слабомагнитных переходных металлах.

## 5. АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЛАБОМАГНИТНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследования <sup>20</sup>, <sup>76</sup>. <sup>83-91</sup> магнитной восприимчивости монокристаллов слабомагнитных переходных металлов показали, что в металлах с гексагональной плотноупакованной структурой восприимчивость зависит



Рис. 15. Зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов переходных металлов с ГПУ-структурой от угла между направлением магнитного поля Н и гексагональной оси с.

от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей, т. е. имеет место явление магнитной анизотропии. В плоскости, содержащей гексагональную ось с, наблюдается анизотропия магнитной восприимчивости с периодом в 180° (рис. 15). Характерно, что в одних металлах (титан, цирконий, гафний) восприимчивость максимальна, когда поле направлено нараллельно оси с —  $\chi_{\parallel}$ . В других металлах (скандий, иттрий, рений, рутений и осмий) восприимчивость максимальна, когда поле направлено перпендикулярно к оси с —  $\chi_{\perp}$ . В базисной плоскости восприимчивость не зависит от направления магнитного поля относительно осей кристалла в пределах точности измерений. Э. В. ГАЛОШИНА

Как видно из табл. VI, экспериментальные данные немногочисленны и требуют подтверждений. В скандии и иттрии наблюдается разброс значений  $\chi_{||}$  и  $\chi_{\perp}$ . Возможно, что значения  $\chi$  в работах <sup>76, 83, 90</sup> сильно завышены по отношению к другим данным благодаря наличию в исследуемых

### Таблица VI

Значения	молярной	восприим	чивости	металлов	с ГПУ-структур	юй
при разл	ичных ори	ентациях	магнитн	ого поля	относительно осл	ИС
(χ <sub>ι</sub> (	Н∥с)иχ	$(\mathbf{H} \perp c))$	и значен	ия хполи	$\chi = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$	

Металл	Х <sub>∥</sub> • 108, эме/молъ	х <sub>1</sub> ·106, эме/молъ	Х <sub>ПОЛИ</sub> , • 108, эме/молъ	Лите- рату- ра
Скандий Иттрий Титан Цирконий Гафний Рений Рутений Осмий	$\begin{array}{c} 294,\ 281\\ 174,\ 270\\ 169;\ 164;\ 168,7\\ 147;\ 151\\ 95\\ 68,3\\ 35,2\\ 5,40\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 232,\ 298\\ 220,\ 445\\ 144,5;\ 143;\ 145,3\\ 86;\ 100\\ 63\\ 73,0\\ 44,2\\ 12,65\end{array}$	$\begin{array}{c} 253, \ 294\\ 191, \ 387\\ 152; \ 147; \ 153]\\ 110; \ 117\\ 73\\ 69,8\\ 41,2\\ 10,23\\ \end{array}$	76, 85 20, 83 87-89 84, 86 86 20 88 91

образцах примесей редкоземельных металлов (~0,3%). Для всех исследованных металлов, за исключением данных <sup>76, 83</sup>, значения восприимчивости для поликристаллических образцов получаются из обычной формулы усреднения значений  $\chi_{||}$  и  $\chi_{\perp}$ :  $\chi_{поли} = (\chi_{||} + 2\chi_{\perp})/3$ . Некоторые особенности восприимчивости монокристаллов переходных

Некоторые особенности восприимчивости монокристаллов переходных металлов с ГПУ-структурой можно проследить и в ее температурной зависимости (рис. 16). Хотя общий характер изменения восприимчивости с температурой остается таким же, как и в поликристалле, т. е. знак производной  $d\chi/dT$  в монокристаллических и поликристаллических образцах одинаков, абсолютная величина температурного коэффициента различна для  $\chi_{11}$  и  $\chi_{\perp}$ , а именно,  $d\chi/dT$  больше в том случае, когда значение восприимчивости меньше. Поэтому с ростом температуры абсолютная величина анизотропии восприимчивости (т. е. разность  $\Delta \chi = \chi_{11} - \chi_{\perp}$ ) падает.

Для удобства дальнейшего обсуждения введем условное понятие «знак магнитной анизотропии», под которым будем подразумевать знак разности восприимчивостей  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ . Как видно из табл. VII, знак анизотропии различен в разных металлах. Если проследить при этом за заполнением уровней энергий *d*-полосы, то обнаружится определенная закономерность: в металлах с четным числом *d*-электронов знак анизотропии положителен, в металлах с нечетным числом *d*-электронов отрицателен, т. е. металлы одной группы имеют одинаковый знак

Таблица VII

Металл	Число d-элект- ронов	∆х • 106, эће/молъ	Δχ/χ <sub>ορδ</sub>	Металл	Число d-элект- ронов	Δχ·106, эме/молъ	Δχ/χ <sub>ορб</sub>
Скандий Иттрий Титан Цирконий	$\begin{array}{c}1\\1\\2\\2\end{array}$	$-11 \\ -26 \\ 21 - 25 \\ 51 - 61$	$\begin{array}{r} -0,11\\ -0,43\\ 0,22-0,26\\ 0,64-0,73\end{array}$	Гафний Рений Осмий Рутений	2 5 6 7	$32 \\ -4,7 \\ -7,25 \\ -9,0$	$0,43 \\ -0,12 \\ -\overline{0,5}$

Электронная конфигурация, величина и знак анизотропии восприимчивости и значения относительной анизотропии переходных металлов с ГПУ-структурой



Рис. 16. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов питрия  $^{20}(a)$ , титана  $^{88}(\delta)$ , цпркония  $^{84}(e)$ , гафния  $^{86}(c)$ , рения  $^{20}(\partial)$ , рутения  $^{88}(e)$  и осмия  $^{91}(\omega)$  при ориентации магнитного поля относительно оси c: Н || c и Н  $\perp c$ .

анизотропии. Исключением является осмий, число *d*-электронов в осмии четное —  $5d^6$ , но знак анизотропии отрицателен.

В настоящее время однозначного объяснения явления анизотропии магнитной восприимчивости, наблюдаемой в слабомагнитных переходных металлах с ГПУ-структурой, нет. Сложность заключается в том, что измеряемая восприимчивость является суммой ряда вкладов и экспериментально нельзя даже установить, связана ли эта анизотропия с диамагнитной или парамагнитной частью восприимчивости. Обычно авторы ограничиваются в той или иной мере обоснованными предположениями о природе анизотропии восприимчивости.

Известно, что в кристаллах с ГПУ-структурой энергетические характеристики электронов проводимости в значительной степени зависят соотношения кристаллографических осей OT c/a. Высказывались предположения 90, что анизотропия восприимчивости обусловлена анизотропией зарядовой плотности электронного облака, создаваемого коллективизированными s- и d-электронами. Это распределение в кристаллах со структурой ГПУ имеет аксиально-симметричный вид и может привести к анизотропии диамагнитной части восприимчивости. Опенки 90 величины изотропной и анизотропной диамагнитной восприимчивости электронов проводимости в скандии и иттрии, сделанные с помощью формулы Бломбергена и Роуланда <sup>92</sup> для средней плотности электронного облака, дали весьма высокие значения для изотропного диамагнитного вклада. При этом существование значительного диамагнетизма в этих металлах никак не обосновано и нет попытки согласовать его с видом поверхности Ферми в них. Большее теоретическое обоснование получила точка эрения, связывающая анизотропию магнитной восприимчивости слабомагнитных переходных металлов с орбитальным парамагнитным вкладом. Дюкастель и Сиро-Лакман 93 с помощью предложенного ими метода разложения по моментам плотности состояний показали, что при расчете орбитального парамагнетизма в приближении сильной связи появляется анизотрония в четвертом порядке теории возмущений в случае отклонения значения c/a от идеального значения, равного 1,633. Для идеальной плотноупакованной решетки анизотропия орбитальной парамагнитной восприимчивости также получается, но в шестом порядке теории возмущений. Интегралы перекрытия, входящие в выражение для хорб, обусловливают его зависимость от кристаллографического направления. Показано, что знак анизотропии меняется с заполнением d-полосы по крайней мере два раза в ряду и величина анизотропии восприимчивости зависит от отклонения значений с/а от идеального. Предварительные оценки относительной анизотропии восприимчивости:  $\Delta \chi / \chi_{op6} = (\chi_{||} - \chi_{\perp}) / [(\chi_{||} + 2\chi_{\perp})/3]$ 

дают величину порядка 0,02. Однако экспериментально наблюдаемые значения  $\Delta \chi / \chi_{0.05p}$  существенно выше:  $\sim 0.1 - 0.5$ .

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установление корреляций между теоретическими оценками величины орбитального вклада в парамагнитную восприимчивость и полной парамагнитной восприимчивости слабомагнитных переходных металлов и их экспериментальными значениями свидетельствуют о том, что основные составляющие восприимчивости, по-видимому, учтены в теории и могут быть вычислены при известной электронной структуре металла. Однако вместе с тем остается невыясненным ряд принципиально важных вопросов, ответ на которые нельзя получить из исследований одной статической восприимчивости. К числу таких вопросов относится определение роли обменного взаимодействия и диамагнетизма свободных электронов в формировании суммарного магнитного момента переходных металлов. Не объяснена экспериментально наблюдаемая температурная зависимость восприимчивости переходных металлов. По существу, она полностью приписывается спиновому парамагнетизму, но разногласия, наблюдаемые в ходе теоретических и экспериментальных кривых  $\chi(T)$ , свидетельствуют о явной недостаточности этого предположения. Необходимо также проведение дальнейших исследований анизотропии магнитной восприимчивости *d*-металлов с гексагональной плотноупакованной структурой с целью выяснения ее природы.

В заключение выражаю искреннюю благодарность Н. В. Волкенштейну за предложение написать этот обзор, за постоянный интерес и обсуждение темы в процессе работы, и С. В. Вонсовскому за прочтение рукописи и сделанные критические замечания.

Институт физики металлов Уральского научного центра АН СССР, Свердловск

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. K. Honda, Ann. d. Phys. (Lpz.) 32, 1003 (1910). 2. H. Z. Bommer, Zs. Electrochem. 45, 357 (1939).

- H. Z. Bommer, Zs. Electrochem. 45, 357 (1939).
   C. J. Kriessman, H. B. Callen, Phys. Rev. 94, 837 (1954).
   M. Shimizu, T. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan 15, 2236 (1960).
   C. B. Bohcobcknä, Ю. А. Изюмов, УФН 77, 377 (1962).
   M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan 31, 378 (1971).
   M. Shimizu, T. Takahashi, A. Katsuki, ibid. 18, 240 (1963).
   A. M. Clogston, V. Jaccarino, Y. Yafet, Phys. Rev. A134, 650 (1964).
   B. J. Childs, W. E. Gardner, J. Penfold, Phil. Mag. 4, 1126 (1959).
   C. A. Немпонов, ФММ 19, 4 (1965).
   M. Shimizu, T. Takahashi, A. Katzuki, J. Phys. Soc. Japan 18, 1192 (1963). (1963).

- (1963).
  12. А. Каtzuki, М. Shimizu, ibid. 21, 279 (1966).
  13. R. Kohlhaas, W. D. Weiss, Zs. angew. Phys. 28, 16 (1969).
  14. W. E. Gardner, J. Penfold, Phys. Lett. A26, 204 (1968).
  15. H. B. Волкенштейн, Э. В. Галошина, ФММ 20, 368 (1965).
  16. R. Kohlhaas, K. M. Wunsch, Zs. angew. Phys. 32, 158 (1971).
  17. С. М. Nelson, Ph. D. Thesis (Tennessy Univ., 1952).
  18. W. D. Weiss, R. Kohlhaas, Zs. angew. Phys. 23, 175 (1967).
  19. В. И. Чечерников, Иулиу Поп, ЖЭТФ 46, 1226 (1964).
  20. Н. В. Волкепштейн, Э. В. Галошина, Н. И. Щеголихина, ЖЭТФ 56, 139 (1969). ЖЭТФ 56, 139 (1969).

- 21. J. O. Betterton, Jr. J. O. Scarbrough, Phys. Rev. 168, 715 (1968).
  22. E. W. Colling, J. C. Ho, ibid. B2, 235 (1970).
  23. W. S. Corac, B. B. Goodman, S. B. Satterwaite, A. Wexler, ibid. 102, 656 (1956).
  24. T. C. Cotter, J. C. Weller, C. C. S. S. Satterwaite, A. Wexler, ibid. 102, 656 (1956).
- ibid. 102, 656 (1956).
  24. T. C. Cetas, J. C. Holste, C. A. Svenson, ibid. 182, 679 (1969).
  25. M. A. Jensen, J. P. Maita, ibid. 149, 409 (1966); R. P. Gupta, Phys. Stat. Sol. 20, 291 (1967).
  26. B. J. Hoeven, P. H. Keesom, Phys. Rev. 134, 1320 (1964).
  27. F. J. Morin, J. P. Maita, ibid. 129, 1115 (1963).
  28. J. G. Daunt, J. W. Gobble, ibid. 92, 507 (1953).
  29. M. Horowitz, J. G. Daunt, ibid. 91, 1099.
  30. D. W. Budworth, F. E. Hoare, J. Preston, Proc. Roy. Soc. A257, 250 (1960).

- (1960).
- G. Chouteau, R. Fourneaux, K. Gobrech, R. Tourniex, Phys. Rev. Lett. 20, 253 (1968).
   O. V. Lounasmaa, Phys. Rev. A133, 219 (1964).
- O. V. Lounasmaa, Phys. Rev. A133, 219 (1964).
   E. Bucher, F. Heiniger, J. Muller, Proc. of the 9th Intern. Conference on Low Temperature Physics (LT-9), Ohio, 1964, p. 1059.
   T. H. Geballe, Rev. Mod. Phys. 36, 134 (1964).
   D. R. Smith, P. H. Keesom, Phys. Rev. B1, 188 (1970).
   D. H. Parkinson, Rept. Progr. Phys. 21, 226 (1958).
   M. Dixon, F. E. Hoare, T. M. Holder, Proc. Phys. Soc. 20, 253 (1967).
   G. E. Shoemake, J. A. Rayne, Phys. Lett. A26, 222 (1968).
   A. M. Clogstone, Phys. Rev. A136, 8 (1964).

- 40. С. В. Вонсовский, Магнетизм, М., «Наука», 1971, гл. 11. 41. Е. С. Stoner, Proc. Roy. Soc. A154, 656 (1936).
- 42. J. B. Sampson, F. Seitz, Phys. Rev. 58, 633 (1940).

- 43. D. Pines, Sol. State Phys. 1, 368 (1955).
  44. R. Kubo, Y. Obata, J. Phys. Soc. Japan 11, 547 (1956).
  45. F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, A. M. Furdin,

- 43. F. M. Muerler, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, A. M. Furdin, Phys. Rev. B1, 4617 (1970).
  46. J. R. Cullen, E. Callen, Phys. Lett. A28, 20 (1968).
  47. N. Mori, J. Phys. Soc. Japan 20, 1383 (1965).
  48. N. Mori, ibid. 29, 366 (1970).
  49. J. S. Denbigh, W. L. Lomer, Proc. Phys. Soc. 82, 156 (1963).
  50. J. Butterworth, ibid. 83, 71 (1964).
  51. A. M. Clogston, A. C. Gossard, V. Jaccarino, Y. Yafet, Phys. Box. Lett 9, 262 (1962). Rev. Lett. 9, 262 (1962).

- 52. W. E. Gardner, J. Penfold, Phil. Mag. 11, 549 (1965).
  53. L. E. Orgel, J. Phys. Chem. Sol. 21, 123 (1961).
  54. C. M. Place, P. Rhodes, J. Appl. Phys. 39, 1282 (1968); Phys. Stat. Sol. b47, 475 (1971).
- 55. G. C. Fletcher, Proc. Phys. Soc. A65, 192 (1952).
- 56. J. H. Wood, Phys. Rev. 126, 517 (1962)
- 57. П. Селвуд, Магнетохимия, М., ИЛ, 1958. 58. М. Shimizu, A. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan 19, 1856 (1964).
- 59. M. Shimizu, A. Katzuki, K. Ohmori, ibid. 21, 1922 (1966).
- 60. J. A. Seitchik, V. Jaccarino, J. H. Wernich, Phys. Rev. A138, A149 (1965).
- 61. M. Shimizu, A. Katzuki, T. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan 19, 614, 1134 (1964).
- 1134 (1964).
  62. R. E. Peierls, Zs. Phys. 80, 763 (1933).
  63. J. E. Hebborn, J. M. Luttinger, E. H. Sondheimer, P. J. Stile, J. Phys. Chem. Sol. 25, 741 (1964).
  64. E. C. Blount, Phys. Rev. 126, 1636 (1962).
  65. L. M. Roth, J. Phys. Chem. Sol. 23, 433 (1964).
  66. N. Mori, J. Phys. Soc. Japan 31, 359 (1971).
  67. J. Yamashita, M. Fucuchi, S. Wakoh, ibid. 18, 999 (1963).
  68. J. Friedel, P. Lenglert, G. J. Leman, J. Phys. Chem. Sol. 25, 781 (1964).
  69. C. M. Place, P. Bhodes, Phys. Stat. Sol. 47, 475 (1971).

- 69. C. M. Place, P. Rhodes, Phys. Stat. Sol. **b47**, 475 (1971).
  70. E. W. Colling, J. C. Ho, Phys. Lett. A31, 193 (1970).
  71. W. E. Gardner, J. Penfold, M. D. Taylor, Proc. Phys. Soc. 85, 963 (1965).
  72. D. O. Van Ostenburg, D. J. Lam, M. Shimizu, A. Katsuki, J.
- Phys. Soc. Japan 18, 1744 (1963).
  73. M. Bernasson, P. Descouts, P. Donze, A. Trayvand, J. Phys. Chem. Sol. 30, 2453 (1969).

- Chem. Sol. 30, 2453 (1969).
  74. А. Narath, D. Alderman, Phys. Rev. 143, 328 (1966).
  75. J. A. Seichik, A. C. Gossard, V. Jaccarino, ibid. A136, 1119 (1964).
  76. B. И. Чечерников идр., ЖЭТФ 44, 387 1826 (1963).
  77. R. Kohlhaas, W. D. Weiss, Zs. Naturforsch. 20a, 1227 (1965).
  78. H. Kojimaet al., Proc. Roy. Soc. A260, 27 (1961).
  79. M. Shimizu et al., J. Phys. Soc. Japan 19, 1856 (1964).
  80. S. Misawa, Phys. Lett. A32, 541 (1970).
  81. R. Huguenin, D. Baldock, Phys. Rev. Lett. 16, 795 (1966).
  82. R. Huguenin, G. P. Pells, D. N. Baldock, J. Phys. F1, 281 (1971).
  83. B. И. Чечерников, Иулиу Поп, В. Ф. Терехова, В. Е. Колесни-ченко, ЖЭТФ 46, 444 (1964).
  84. H. В. Водкенштейн, Э. В. Галошина, Н. И. Щеголихина, ФММ
- 84. Н. В. Волкенштейн, Э. В. Галошина, Н. И. Щеголихина, ФММ 84. Н. В. Волкенштенн, О. В. галошина, П. П. Цеголихина, 25, 180 (1968).
  85. J. W. Ross, F. Y. Fradin et al., Phys. Rev. 183, 645 (1969).
  86. Е. W. Colling, J. C. Ho, ibid. B4, 349 (1971).
  87. Е. W. Colling, J. С. Но, ibid. B2, 235.
  88. Н. В. Волкенштейн, Э. В. Галошина, Н. И. Щеголихина, 2007 64, 4506 (4074).

- жэтФ 61, 1506 (1971).

- явловов, 1505 (1971). 89. R. J. Wasilewski, J. Appl. Phys. 40, 2677 (1969). 90. В. И. Чечерников идр., ФММ 24, 174 (1967). 91. E. V. Galoshina et al., Phys. Stat. Sol. b58, K45 (1973). 92. N. Bloembergen, T. J. Towland, Acta Met. 1, 731 (1953). 93. F. Ducastelle, F. Cyrot Lackmann, J. de Phys. 32, CI-534 (1971).