

538.115

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ГРАНАТЫ

К. П. Белов, В. И. Соколов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	285
2. Гранаты, содержащие магнитные ионы в додекаэдрах	287
а) Магнитные свойства и обменные взаимодействия редкоземельных галлатов и алюминатов (287). б) Магнитные фазовые диаграммы. Особенности свойств DyAlG вблизи трикритической точки (292). в) Упорядочение ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в додекаэдрах (296).	
3. Гранаты с магнитными ионами в октаэдрах	297
а) Магнитные структуры. Интегралы обменного взаимодействия (298). б) $3d$ -ионы в октаэдрическом кристаллическом поле граната (300). 1) Основное состояние — орбитальный синглет (Ni^{2+} , Cr^{3+}) (300). 2) Ионы в s -состоянии (Fe^{3+} , Mn^{2+}) (301). 3) Триплетное орбитальное основное состояние (Co^{2+}) (302). в) Теплоемкость. Поведение в сильном магнитном поле (303). г) Антиферромагнитный резонанс (307). д) Редкоземельные германаты $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (310).	
4. Магнитное упорядочение ионов Fe^{3+} в тетраэдрах	312
5. Заключение	314
Цитированная литература	315

1. ВВЕДЕНИЕ

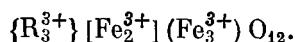
Со времени опубликованных в 30-е годы теоретических работ Нееля¹ и Ландау², в которых было положено начало изучению антиферромагнетизма, открыто и исследовано огромное число антиферромагнитных веществ. Их магнитные, оптические, высокочастотные и др. свойства подробно освещены в ряде монографий и обзоров, в том числе советских авторов³⁻⁷.

Настоящий обзор имеет целью познакомить читателя с исследованиями нового, весьма многочисленного класса кубических антиферромагнетиков со структурой граната. Эта структура получила свое название от минералов гранатов-ортосиликатов (например, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и характеризуется пространственной группой $\text{Ia}\bar{3}d - \text{O}_h^{10}$.

Среди магнитных кристаллов со структурой граната наиболее изученными являются ферриты-гранаты, которые уже сейчас нашли широкое техническое применение. Элементарная ячейка феррита-граната содержит восемь формульных единиц $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где Me — ионы иттрия или редкоземельного элемента. Металлические ионы занимают междоузлия кислородной решетки, причем имеются междоузлия трех типов: додекаэдрические, или места c , октаэдрические, a -места, и тетраэдрические, или места d . Локальная симметрия во всех этих катионных позициях не является кубической. Симметрия додекаэдрических узлов — орторомбическая D_2 (имеется шесть типов узлов с различными направлениями локальных осей). Октаэдрические места характеризуются тригональной симметрией C_3 , причем имеется два сорта искаженных октаэдров, повернутых относительно кристаллографических направлений $\langle 111 \rangle$ на противоположные углы

$+\alpha = -\alpha \approx 28^\circ$. Тетраэдрические места имеют симметрию S_4 с тетрагональными осями вдоль направлений кристалла $\langle 100 \rangle$, относительно которых кислородные тетраэдры развернуты на углы $+\beta = -\beta \approx 16^\circ$, обуславливая два типа неэквивалентных мест.

Распределение катионов по узлам c , a и d в структуре граната принято соответственно обозначать фигурными, квадратными и круглыми скобками. Тогда формула редкоземельного феррита-граната записывается в виде



Для объяснения наблюдающихся магнитных свойств ферритов-гранатов Неель ⁸ разработал трехподрешеточную модель. Подрешетки образуются магнитными моментами ионов в местах c , a и d . Наиболее сильным является косвенное обменное взаимодействие между подрешетками a и d : $[Fe] - O - (Fe)$. Это взаимодействие антиферромагнитно, поэтому магнитные моменты подрешеток a и d ориентируются всегда антипараллельно друг другу. Температура Кюри, определяемая $a - d$ -взаимодействием, почти одинакова для всех редкоземельных ферритов-гранатов и составляет около $550^\circ K$. Следующим по силе является антиферромагнитное косвенное обменное взаимодействие $\{R\} - O - (Fe)$, благодаря которому моменты c - и d -подрешеток устанавливаются антипараллельно.

Косвенные обменные взаимодействия между ионами внутри каждой из подрешеток являются также антиферромагнитными, но значительно более слабыми и поэтому не препятствуют параллельной ориентации магнитных моментов ионов каждой из подрешеток. Однако если в редкоземельном феррите-гранате путем замещения на диамагнитные ионы «выключить» какие-либо две магнитные подрешетки, то при достаточно низких температурах возникает антиферромагнитное упорядочение. Поскольку уникальные особенности структуры граната, связанные с изоморфным замещением одних атомов другими, позволяют синтезировать «одноподрешеточные» гранаты с различными $3d$ - и $4f$ -ионами, особенности электронного состояния магнитных ионов и их взаимодействия с кристаллическим полем решетки обуславливают в антиферромагнитных гранатах большое разнообразие физических свойств.

В предлагаемом обзоре делается попытка подытожить основные результаты экспериментальных исследований гранатов, в которых к настоящему времени обнаружено антиферромагнитное упорядочение, вызванное обменными взаимодействиями магнитных ионов в одной из подрешеток — c , a или d .

В первой главе обзора основное внимание уделяется особенностям магнитных фазовых переходов в редкоземельных галлатах и алюминатах. Рассматривается метамагнетизм и трикритическое поведение изинговского антиферромагнетика $Dy_3Al_5O_{12}$, упорядочение «двухсинглетных антиферромагнетиков» — алюминатов тербия и гольмия, роль сверхтонких взаимодействий в антиферромагнетизме галлатов с $T_N \approx 0,2^\circ K$.

Вторая глава посвящена анализу обменных взаимодействий гранатов, в октаэдрической подрешетке которых находятся магнитные $3d$ -ионы. Показано, что свойства этих гейзенберговских антиферромагнетиков хорошо описываются в приближении молекулярного поля с учетом особенностей взаимодействия $3d$ -ионов с октаэдрическим кристаллическим полем. Здесь же приводятся данные по изучению магнитных свойств гранатов с ионами редких земель в октаэдрах.

В третьей главе обсуждаются обменные связи и магнитные структуры гранатов, тетраэдрическая подрешетка которых образована ионами Fe^{3+} . а в октаэдрической и додекаэдрической подрешетках находятся различные

немагнитные ионы. Магнитные атомы в этих гранатах изолированы друг от друга, по меньшей мере, двумя атомами кислорода, и обменные взаимодействия через два или даже три промежуточных звена играют существенную роль в формировании антиферромагнитной структуры.

2. ГРАНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МАГНИТНЫЕ ИОНЫ В ДОДЕКАЭДРАХ

Впервые антиферромагнитное упорядочение в соединениях со структурой граната было обнаружено в редкоземельных галлатах — $R_3Ga_5O_{12}$ ($RGaG$) и алюминатах — $R_3Al_5O_{12}$ ($RAlG$). Их подробные исследования⁹⁻¹² были предприняты в основном с целью получения дополнительной информации о магнетизме изоморфных с ними ферритов-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$. Однако затем было установлено, что редкоземельные галлаты и алюминаты представляют самостоятельный интерес как антиферромагнетики, особенности и разнообразие свойств которых в значительной степени определяются эффектами кристаллического поля.

Кристаллические поля в структуре граната оказывают существенное влияние на редкоземельные ионы. Известно, что для редкоземельных ионов с нечетным числом электронов кристаллическое поле снимает вырождение настолько, что остается только двукратное вырождение, обязанное теореме Крамерса, т. е. электронные уровни будут состоять из $(J + 1/2)$ дублетов. К таким «крамерсовским» ионам относятся Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . Для ионов с четным числом электронов в $4f$ -оболочке (Tb^{3+} , Ho^{3+} , Eu^{3+}) основное состояние является синглетным с нулевым моментом. Однако часто два наинизших уровня мало отличаются по энергиям и во многих отношениях ведут себя как дублет.

Из магнитных $3d$ -ионов в додекаэдрические узлы могут входить ионы Fe^{2+} (природный минерал альмандин — $Fe_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$) и Mn^{2+} (минерал шпессарит — $Mn_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$), которые обнаруживают антиферромагнитное упорядочение при гелиевых температурах.

а) Магнитные свойства и обменные взаимодействия редкоземельных галлатов и алюминатов

В табл. I приведены температуры антиферромагнитного упорядочения (T_N) и постоянные в законе Кюри — Вейсса $\chi_m = C_m/T - \theta_p$ для парамагнитной восприимчивости гранатов, в которых основным состоянием редкоземельного иона является крамерсовский дублет.

Таблица I
Магнитные характеристики гранатов с крамерсовскими ионами
редких земель¹³⁻¹⁷

Гранат	T_N , °K	θ_p , °K	C_m , ед. CGSM/моль	R^{3+} в $YGa(Al)G$ (4,2 °K)		
				g_x	g_y	g_z
NdGaG	0,516	—	1,03	2,027	1,251	3,660
SmGaG	0,918	—	—	—	—	—
GdGaG	—	—2,3	7,82	$g = 1,992$		
DyGaG	0,37	—0,1	8,0	13,45	0,57	3,41
DyAlG	2,54	—2,9	12,67	0,73	0,40	18,2
ErGaG	0,789	—	8,85	3,185	3,183	12,6
ErAlG	—	—2,3	4,3	7,75	3,71	7,35
YbAlG	—	—0,139	1,1	3,84	3,74	2,59

В последних трех столбцах табл. I даны значения g -факторов по трем главным осям кристалла, полученные из данных ЭПР на ионах R^{3+} ($\leq 1\%$) в диамагнитных матрицах галлатов и алюминатов иттрия. Из табл. I видно, что поведение редкоземельного иона существенно отличается в галлиевых и алюминиевых гранатах. Причем, это нельзя объяснить лишь различием параметров решетки галлатов и алюминатов редких земель. Действительно, молекулярный объем $DyAlG$ на 7% меньше, чем для $DyGaG$ ¹⁸, и T_N алюмината диспрозия существенно выше. Однако в случае гранатов эрбия ситуация обратная: в $ErAlG$ не наблюдается упорядочения вплоть до $0,3^\circ K$, тогда как в галлате эрбия $T_N = 0,79^\circ K$.

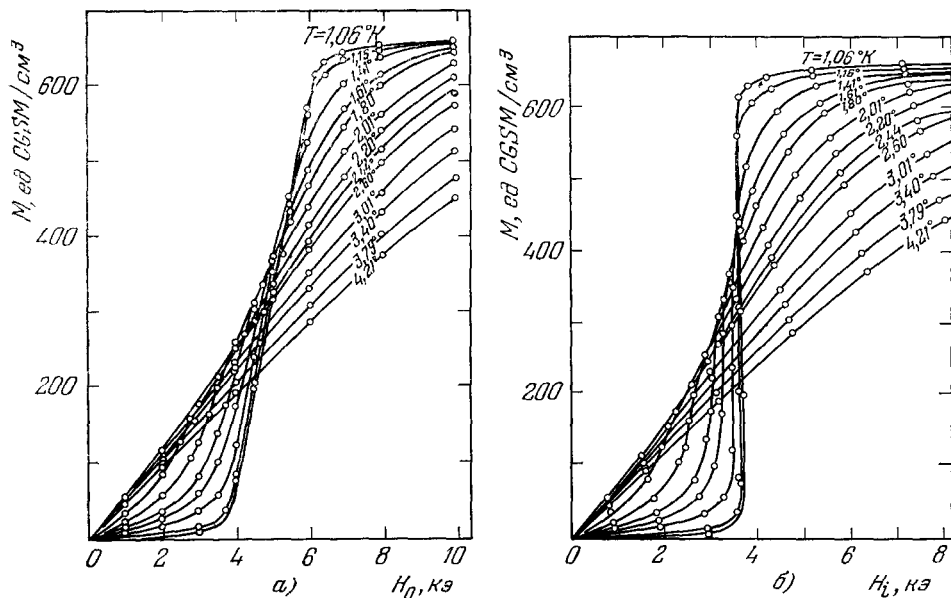


Рис. 1. Намагниченность сферического монокристалла $DyAlG$ вблизи T_N в функции внешнего (а) и «истинного» (б) магнитных полей, приложенных вдоль оси $[111]$.

Величины g -факторов для ионов редких земель в додекаэдрических местах граната свидетельствуют о высокой анизотропии ионов R^{3+} , причем, если в $DyAlG$ наибольшим является g_z (параллельно одному из кубических ребер элементарной ячейки), то в $DyGaG$ преобладает g -фактор вдоль оси Ox (под углом 45° к кубической оси). Оценки показывают¹⁹, что в $DyAlG$ энергия магнитокристаллической анизотропии почти в 20 раз превышает взаимодействия, которые обуславливают антиферромагнитный порядок этого граната при $2,5^\circ K$. Исключительно высокая локальная магнитная анизотропия выстраивает моменты Dy^{3+} вдоль одной из трех осей кристалла, так что упорядоченное состояние $DyAlG$ представляет собой набор ортогональных пар подрешеток, параллельных $\pm X$, $\pm Y$, $\pm Z$ ¹⁷. Во внешнем поле H_0 $\parallel [111]$ эти три направления становятся эквивалентными и система хорошо описывается двухподрешеточной моделью Изинга. Ниже T_N такая ситуация приводит к возникновению в $DyAlG$ метамагнитного перехода. На рис. 1 приведены изотермы намагничивания вдоль оси $[111]$ сферического образца $DyAlG$ в интервале $1,06-4,21^\circ K$. Характерным здесь является существование в интервале полей $4,0 \leq H_0 \leq 6,8$ кэ (рис. 1, а) переходной области, которую авторы работы¹⁹ связывают с дипольными взаимодействиями. Действительно, наклон кривых

$M(H)$ в переходной области порядка $1/N$, где N — размагничивающий фактор. Зависимость намагниченности от истинного поля $H_i = H_0 - NM$ практически исключает переходную область (рис. 1, б), и здесь уже $\partial M / \partial H_i \rightarrow \infty$, т. е. имеет место фазовый переход первого рода.

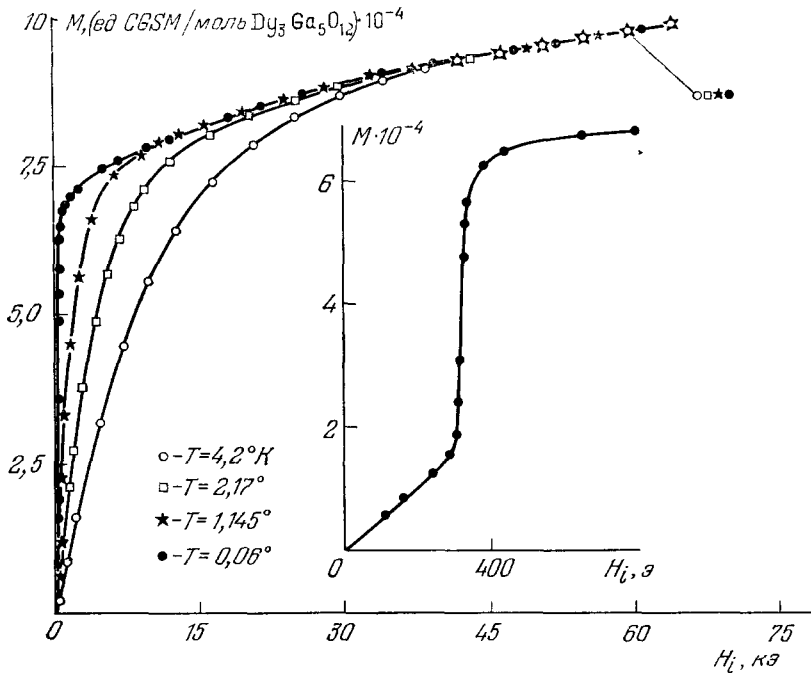


Рис. 2. Изотермы намагниченности DyGaG (с учетом размагничивающего фактора) при $H_i \parallel [100]$.

Метаманнитное поведение ниже T_N наблюдается также в галлатах диспрозия²⁰ и эрбия²¹. Однако, как видно из рис. 2, где приведены изотермы намагниченности DyGaG вдоль оси [100] в интервале температур

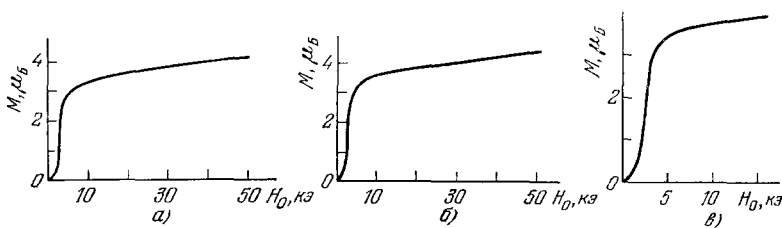


Рис. 3. Изотермы намагниченности ErGaG при $T = 0,08^\circ\text{K}$ вдоль осей [001] (а), [011] (б) и [111] (в).

$0,06\text{--}4,2^\circ\text{K}$, пороговое поле в этом образце почти на порядок меньше, чем в DyAlG. Найдено²¹, что пороговые поля для трех главных направлений кристалла ErGaG при $T = 0,08^\circ\text{K}$ (рис. 3) близки к величинам, которые дает расчет по модели Изинга в предположении чисто дипольных взаимодействий. Экспериментальные значения полей, в которых достигается намагниченность насыщения в направлениях [111], [110] и [100], примерно на 10% превышают величины полей, полученные из расчетов по модели Изинга. Кроме того, форма кривых намагничивания ErGaG и DyGaG отли-

чается от соответствующих кривых для DyAlG . Как видно из рис. 2 и 3 галлаты эрбия и диспрозия обнаруживают значительную восприимчивость в антиферромагнитном состоянии и довольно пологий подход к насыщению. Предполагается, что эти особенности связаны с ненулевыми компонентами g -тензора ($g_x \approx g_y \approx 3,2$, $g_z = 12,6$ для ErGaG), поэтому магнитные свойства ErGaG и DyGaG не описываются точно моделью Изинга.

Таблица II

Температуры Нееля, величина расщепления синглета (Δ) и магнитный момент насыщения (m_s) для гранатов тербия и гольмия 15, 22–25

Гранат	T_N , °К	Δ , °К	m_s , μ_B
TbAlG	1,35	2,5	7,6
TbGaG	0,25	2,87	6,68
HoAlG	0,86	4,66	8,2
HoGaG	0,19	7,40	7,69

нием внешнего магнитного поля относительно осей кристалла (HoAlG).

На рис. 4 приведены кривые намагничивания TbAlG для различных температур ($H_0 \parallel [111]$) по данным ²². Видно, что выше критической температуры $T_{кр} = 0,71^\circ\text{К}$ метамагнитный переход в этом гранате становится фазовым переходом второго рода. Наблюдающиеся экспериментально пороговые поля метамагнитного перехода (H_c) не согласуются с величинами H_c , рассчитанными в предположении только диполь-дипольного взаимодействия. Учет обменного взаимодействия улучшает согласие (в пределах 5%) с экспериментом. Так, для направления $[111]$ в TbAlG получено

$$H_c^{\text{экс}} = (2220 \pm 10) \text{ э}, H_c^{\text{дип}} = 1405 \text{ э}, \\ H_c^{\text{дип+обм}} = 2190 \text{ э}.$$

Теоретически упорядочение в редкоземельных галлатах и алюминатах было рассмотрено методом молекулярного поля Капелом ²⁶; анализ обменных и дипольных взаимодействий в DyAlG дан в работах ^{27, 28}. На основании гамильтониана, учитывающего дипольное и обменное взаимодействия, а также влияние возбужденных состояний (с помощью g -тензора), теория Капела позволяет определить значения T_N и предсказывает три возможных типа упорядочения ионов редких земель в додекаэдрической подрешетке граната — два антиферромагнитных (А и В) и ферромагнитное (С). Температуры упорядочения согласно Капелу рассчитываются из дипольных сумм, обменных констант (J_1 , J_2 и J_3) и компонент g -тензора. Для DyAlG и ErGaG наблюдается довольно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных: в соответствии с теоретическими расчетами эти гранаты имеют ниже T_N антиферромагнитную структуру типа А (магнит-

Температуры Нееля гранатов с некрамерсовскими ионами Tb^{3+} и Ho^{3+} приведены в табл. II. Исследования магнитных свойств показали ^{22, 23}, что для алюминатов тербия и гольмия характерно ниже T_N метамагнитное поведение, причем характер фазового перехода может изменяться как с температурой (TbAlG), так и с направле-

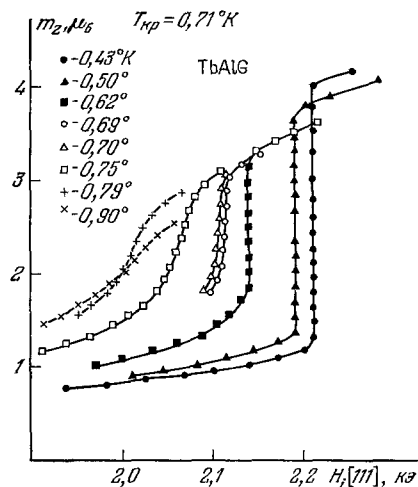


Рис. 4. Намагниченность монокристалла TbAlG в зависимости от истинного поля $H_i \parallel [111]$.

ные моменты подрешеток параллельны кубическим осям кристалла), а величины $T_N^{\text{теор}}(\text{ErGaG}) = 0,82^\circ\text{K}$ и $T_N^{\text{теор}}(\text{DyAlG}) = 2,52^\circ\text{K}$ близки к экспериментальным значениям, приведенным в табл. I.

Согласно спектроскопическим данным²⁹ основное состояние Tb^{3+} и Ho^{3+} в алюминатах характеризуется двумя синглетами, которые довольно далеко отстоят от вышележащих уровней. Для такого двухсинглетного антиферромагнетика в работе³⁰ была развита теория, позволяющая в приближении молекулярного поля рассчитать основные магнитные свойства TbAlG и HoAlG . Авторы³⁰ показали, что когда внешнее магнитное поле приложено вдоль оси [111], TbAlG ведет себя как двухподрешеточный антиферромагнетик, у которого температура упорядочения (T_N) определяется соотношением:

$$\text{th} \left(\frac{\Delta}{2kT_N} \right) = \frac{\Delta}{2\gamma m_s^2}; \quad (1)$$

здесь Δ — энергия расщепления основного дублета (значения Δ приведены в табл. II), γ — константа молекулярного поля, рассчитанная с учетом только дипольных взаимодействий ($H_z^{\text{эф}} = \gamma m_z$), m_s — магнитный момент насыщения (ненулевая компонента магнитного момента между двумя синглетами). Из соотношения (1) следует, что условием существования магнитного упорядочения является

$$\frac{\Delta}{2\gamma m_s^2} < 1. \quad (2)$$

Отметим, что для DyAlG (основное состояние Dy^{3+} — дублет) температура упорядочения определяется³¹ соотношением

$$4kT_N = \gamma \mu_B^2 g_z^2. \quad (3)$$

Уравнения (1) и (3) совпадают при $\Delta \rightarrow 0$, т. е. TbAlG является двухсинглетным аналогом DyAlG . Таким образом, влияние Δ на метамгнитный переход в TbAlG дает основание предполагать³⁰ аналогию между индуцированным моментом при 0°K в TbAlG и кramerсовским дублетом при $T \neq 0^\circ\text{K}$ в случае DyAlG .

Интересная ситуация возникает в HoAlG , для которого реализуется условие $\Delta/2\gamma m_s^2 = 1,009$. Значение T_N этого граната, так же как и галлатов тербия и гольмия, имеющих наиболее низкие T_N , удается объяснить лишь с учетом энергии сверхтонкого взаимодействия. Для описания свойств этих соединений Хамманн и Манневиль^{24, 25} использовали гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c - g_y \mu_B JH - a_J JI;$$

Здесь \mathcal{H}_c — двухсинглетный гамильтониан кристаллического поля, а последний член учитывает магнитную дипольную часть сверхтонкого взаимодействия (предполагается, что электрическая квадрупольная часть значительно меньше), a_J — постоянная сверхтонкого взаимодействия, I — ядерный спин. В приближении молекулярного поля было найдено выражение для T_N , которое, помимо величин Δ и γ , зависит от $a_J^2(I+1)$. Используя значения Δ , приведенные в табл. II, и γ , рассчитанные в предположении диполь-дипольного взаимодействия, авторы работы²⁴ получили для TbGaG $T_N^{\text{теор}} = 0,34^\circ\text{K}$ и для HoGaG $T_N^{\text{теор}} = 0,103^\circ\text{K}$. Эти значения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными T_N (см. табл. II), полученными из измерений теплоемкости и восприимчивости.

Информация о величинах обменных взаимодействий в редкоземельных галлатах была получена Онном с сотрудниками¹⁶, которые провели измерения теплоемкости галлатов Nd, Sm, Gd, Er, Dy, Ho и Yb в интервале $0,35 - 4^\circ\text{K}$. Детальное изучение антиферромагнитного упорядочения галлатов неодима, самария и эрбия позволило установить, что свойства

этих гранатов описываются гайзенберговской моделью антиферромагнетика с $s = 1/2$. В предположении гамильтониана вида

$$\mathcal{H} = -2J_{cc}s_1s_2$$

были получены величины интегралов обменного взаимодействия $R^{3+}-R^{3+}$. При этом оценка вклада диполь-дипольного взаимодействия в теплоемкость показала, что он составляет около 30% в случае галлата эрбия и пренебрежимо мал для галлатов самария и неодима. Для сравнения отметим, что в $DyAlG$ диполь-дипольные взаимодействия дают вклад около 70%³².

Параметры обменного взаимодействия J_{cc} , полученные из высокотемпературного «хвоста» теплоемкости, магнитной энергии и T_N (высокотемпературное разложение) по данным работы¹⁶, приведены в табл. III. (Здесь и в дальнейшем J_i мы будем обозначать величину J_i/k в °К).

Таблица III

Интегралы обменного взаимодействия, полученные из калориметрических данных¹⁶

Гранат	$C_{\text{mag}}T^2/2R$	J , °К	E/R	J , °К	T_N , °К	J , °К
NdGaG	0,16	0,32	0,47	0,36	0,516	0,38
SmGaG	0,60	0,63	0,87	0,67	0,918	0,68
ErGaG	0,43	0,53	0,73	0,56	0,789	0,58

Все три способа определения J_{cc} , которые довольно хорошо согласуются между собой, предполагают, что магнитное упорядочение полностью обусловлено обменным взаимодействием. Это, очевидно, хорошо выполняется для галлатов Nd и Sm и в меньшей степени — галлата эрбия.

б) Магнитные фазовые диаграммы. Особенности свойств $DyAlG$ вблизи трикритической точки

Исследования магнитных свойств $HoAlG$ при сверхнизких температурах²³ позволили установить, что в этом соединении ниже температуры магнитного упорядочения характер фазового перехода зависит от напря-

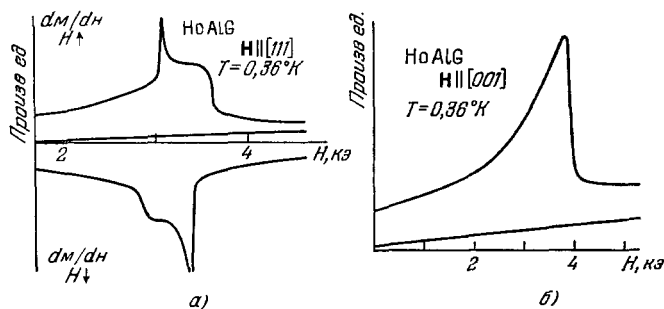


Рис. 5. Зависимость dM/dH $HoAlG$ при $0,36^\circ K$ от внешнего магнитного поля H , приложенного вдоль осей $[111]$ (а) и $[001]$ (б).

вления внешнего поля относительно кристаллографических осей кристалла. Об этом свидетельствуют результаты измерений дифференциальной восприимчивости $HoAlG$ при $0,36^\circ K$ (рис. 5). Как видно из рис. 5, а, зависи-

мости dM/dH от H вдоль оси $[111]$ обнаруживают существование гистерезиса. Пологий участок максимума dM/dH характеризует исчезновение метастабильной фазы (антиферромагнитной — при росте поля, парамагнитной — при уменьшении поля). На том же кристалле по оси $[001]$ наблюдается обычный фазовый переход II рода (рис. 5, 6). Фазовая диаграмма

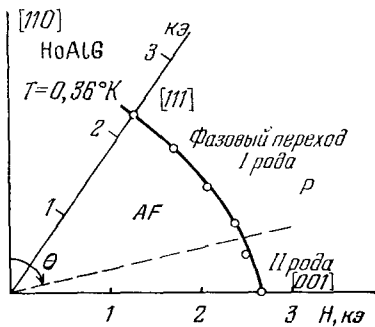


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма монокристалла HoAlG ($T = 0,36^\circ\text{K}$).

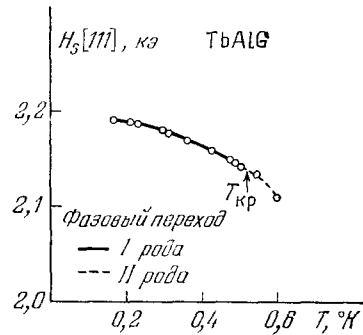


Рис. 7. Магнитная фазовая диаграмма TbAlG по оси $[111]$.

HoAlG, полученная экспериментально при $0,36^\circ\text{K}$ (рис. 6), хорошо согласуется с теоретическими расчетами для двухсинглетной модели в приближении молекулярного поля ³⁰.

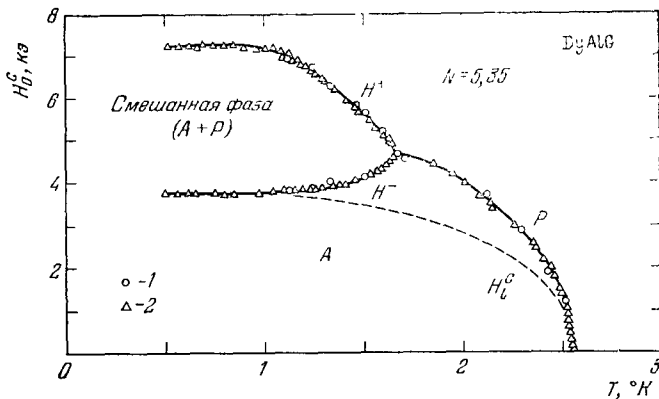


Рис. 8. Магнитная фазовая диаграмма DyAlG по данным измерений магнитного момента (1) и теплоемкости (2) (штриховая линия — экспериментальные данные, пересчитанные к $N = 0$).³¹

Фазовая диаграмма TbAlG, построенная по магнитным данным ²², приведена на рис. 7. В этом гранате при $H_0 \parallel [111]$ линия фазовых переходов первого рода выше некоторой температуры T_{KP} переходит в линию фазовых переходов второго рода.

Прецессионные магнитные и калориметрические исследования монокристалла DyAlG ³³ позволили построить для этого граната магнитную фазовую диаграмму, приведенную на рис. 8. Характерным для фазовой диаграммы DyAlG, когда внешнее поле $H_0 \parallel [111]$, является существование трикритической точки с координатами: $T_i = 1,66^\circ\text{K}$, $M_i = 250 \text{ CGSM}/\text{см}^3$, $H_i^t = 3,25 \text{ кэ}$. Для температур ниже $1,66^\circ\text{K}$ в образце DyAlG наблюдаются фазовые переходы первого рода. Однако интерпретация эксперимен-

тальных результатов здесь сложна из-за довольно больших размагничивающих эффектов, поскольку в кристалле конечных размеров размагничивающее поле «размазывает» переход на интервал полей

$$H_0^- < H_0 < H_0^+,$$

где

$$H_0^+ = H_0^- + N(M^+ - M^-).$$

Если ввести поправку на размагничивающее поле ($N = 0$), то для DyAlG получается линия фазовых переходов, изображенная на рис. 8 пунктиром.

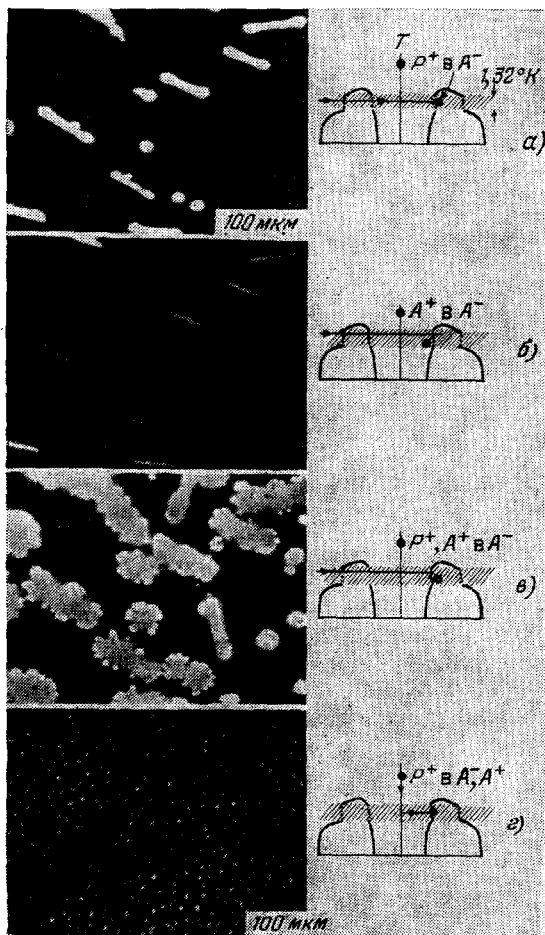


Рис. 9. Микрофотография магнитных фаз A^+ , A^- и P^+ в тонких пластинках DyAlG 690 мкм (а — б), 190 мкм (в) при различных полях и температурах.

В правой части рисунка показана схема достижения заданных T и H .

была получена Диллоном с сотрудниками^{40, 41}, которые исследовали магнитооптические свойства вблизи трикритической точки. Наиболее интересный результат этих работ состоит в наблюдении двух существенно различных антиферромагнитных состояний (A^+ и A^-), зависящих

Представляет интерес экспериментальное изучение DyAlG в непосредственной близости к T_t , поскольку появился ряд теоретических работ³⁴⁻³⁶, предсказывающих асимптотическое поведение различных систем, в том числе и магнитных, вблизи трикритических точек. Однако трудности, связанные с учетом размагничивающих полей и определением начала фазового перехода первого рода, довольно длительное время не позволяли получить для DyAlG однозначных результатов^{37, 38}. Лишь недавно Вольфу и Жордано³⁹ с помощью нового метода, основанного на изучении динамического намагничивания DyAlG вблизи T_t , удалось найти значения четырех критических экспонент β_u , γ_u , δ_+ и δ_- ; здесь β , γ и δ — критические показатели, соответственно, для намагниченности $M(T, H = 0)$, восприимчивости и критической изотермы. Для области $0,1 > \varepsilon \equiv \frac{(T - T_t)}{T_t} > 0,003$ полученные величины хорошо согласуются с предсказаниями скейлинга для трикритической точки ($\beta_u = \gamma_u = 1$, $\delta = 2$).

Дополнительная информация об особенностях фазового перехода в DyAlG

от магнитной предыстории образца. Было также установлено существование гистерезисных эффектов в области магнитных полей, характеризующих начало метамagnetного перехода (при $T = 1,27^\circ\text{K}$).

С помощью поляризационного микроскопа авторам работы ⁴¹ удалось проследить динамику возникновения и сосуществования трех фаз — двух антиферромагнитных (A^+ и A^-) и парамагнитной (P^+). Это иллюстрирует рис. 9 на котором приведены микрофотографии, полученные на кристалле DyAlG при $1,32^\circ\text{K}$. В правой части рисунка схематически показано изменение магнитного поля, приложенного к образцу, исходной фазой которого была A^- . На рис. 9, а поле только что перевело образец в смешанную фазу: светлые зародыши P^+ видны на темном фоне фазы A^- . Если теперь поле уменьшить до значения, где стабильна только фаза A^+ , области P^+ будут трансформироваться в A^+ , и это иллюстрирует рис. 9, б, где видны A^+ в фазе A^- . Контраст здесь не слишком велик, так как различие намагниченностей много меньше, чем в случае фаз A^- и P^+ . Когда поле вновь увеличивается, снова происходит зарождение P^+ и теперь уже наблюдаются все три фазы одновременно (рис. 9, в). При этом фаза P^+ зарождается на границе $A^+ - A^-$, как бы «украшая» стенки антиферромагнитных доменов. Рис. 9, г показывает результаты эксперимента, в котором происходило охлаждение от $T > T_N$ в нулевом магнитном поле и перевод образца при $1,32^\circ\text{K}$ в область смешанной фазы. При этом возникает множество мелких «иголок» парамагнитной фазы P^+ на фоне A^+ и A^- .

Объяснение особенностей магнитного фазового перехода в DyAlG было дано Блюмом с сотрудниками ^{42, 43} и Вольфом ⁴⁴. Они показали, что симметрия DyAlG допускает взаимодействие между антиферромагнитным параметром порядка

$$\eta = M_b - M_a$$

(a и b — два типа неэквивалентных мест Dy^{3+} в додекаэдрической подрешетке) и приложенным полем, так что в действительности не существует температуры, при которой $\eta = 0$ в присутствии поля. Это подтвердили эксперименты ⁴² по рассеянию нейтронов на DyAlG во внешнем магнитном поле, параллельном оси $[111]$. Оказалось, что брэгговское упругое рассеяние не обращается в нуль на фазовой границе, а имеет лишь точку перегиба с длинным хвостом в парамагнитную область (рис. 10), т. е. дальний антиферромагнитный порядок сохраняется в области, которая считалась парамагнитной.

Подобные взаимодействия хорошо изучены в антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом ^{4, 5}, для которых свободная энергия содержит член, пропорциональный ηH . Однако в DyAlG возникновение спонтанного момента не допускается симметрией кристалла, и соответствующий член записывается в виде $\eta H_x H_y H_z$, что эквивалентно индуцированию неоднородного по образцу поля H_s (staggered magnetic field), которое приводит к члену в свободной энергии ηH_s . Согласно данным ⁴⁴ для внешнего поля 3 кэ и $T = 1,3^\circ\text{K}$ $H_s \approx 1 \text{ э}$, но этого оказывается достаточно для возник-

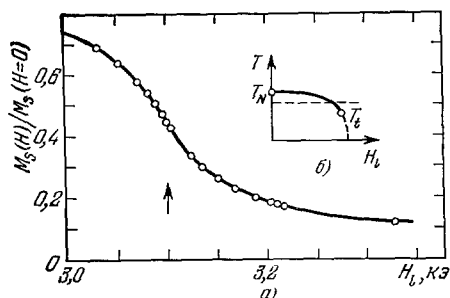


Рис. 10. Полевая зависимость подрешеточной намагниченности DyAlG при $T = 1,855^\circ\text{K}$ (а).

Изменение поля соответствует штриховой линии на фазовой диаграмме (б); стрелкой показано поле, соответствующее пересечению фазовой границы.

новения двух метастабильных состояний (A^+ и A^-) и изменения характера фазового перехода вблизи T_t .

Поскольку для двух других главных осей DyAlG — $[001]$ и $[110]$ взаимодействие между параметром порядка и внешним полем отсутствует ($H_x H_y H_z = 0$), то здесь должны наблюдаться обычные фазовые переходы второго рода. Пока для этих направлений довольно мало экспериментальных данных ^{27, 45}. В работе ⁴⁴, однако, указывается на существование низкотемпературных фазовых переходов второго рода ($T \approx 1^\circ\text{K}$ для $H_0 \parallel [001]$ и $T \approx 0,6^\circ\text{K}$ для $H_0 \parallel [110]$) в довольно сильных магнитных полях $H > 5 \text{ кэ}$, которые автор связывает с упорядочением спинов, перпендикулярных к приложенному полю, и следовательно, не взаимодействующих с ним. Обсуждение этих необычных фазовых переходов дается в работах ^{27, 31, 45}.

в) Упорядочение ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} в додекаэдрах

Антиферромагнитное упорядочение в гранатах, содержащих $3d$ -ионы в додекаэдрической подрешетке, было обнаружено Прандлом ⁴⁶ по данным дифракции нейтронов и магнитной восприимчивости. Было установлено,

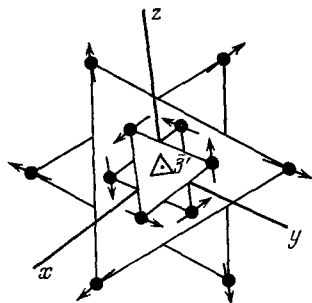


Рис. 11. Магнитная структура MnAlG (проекция на плоскости (111)).

что альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ имеет $T_N = 7,5^\circ\text{K}$, а его кубическая элементарная ячейка совпадает с магнитной ячейкой в антиферромагнитной фазе. Дальнейшие исследования моно- и поликристаллических образцов этого граната были проведены с помощью мёсбауэровской спектроскопии ^{47, 48}. Наилучшее согласие экспериментальных мёсбауэровских спектров с теоретическими достигается в предположении, что вектор антиферромагнетизма в альмандине лежит по оси $[100]$. Это дало возможность построить зависимость эффективного магнитного поля на ядрах ионов Fe^{2+} от температуры и определить точку Нееля: $T_N = 5,5 \pm 0,1^\circ\text{K}$. Значительное отличие от T_N , полученной в работе ⁴⁶, авторы ⁴⁷ связывают с различным содержанием

ионов Fe^{2+} в кристаллах альмандина (предельное содержание FeO составляет около 43 вес. %), а довольно низкое значение $H_{\text{эфф}}$ при $T = 0^\circ\text{K}$ (250 кэ) согласно ⁴⁷ объясняется большим положительным вкладом в это поле от не полностью замороженного орбитального момента ионов Fe^{2+} .

Антиферромагнитное упорядочение ионов Mn^{2+} в додекаэдрических местах гранатов было одновременно установлено Прандлом ⁴⁹ и Плуме ⁵⁰ из опытов по дифракции нейтронов граната $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (MnAlG) при $4,2^\circ\text{K}$. Этот гранат является, по существу, единственным антиферромагнитным гранатом, у которого все s -узлы заняты магнитными s -ионами (Mn^{2+}) (гадолиниевый галлат не упорядочивается вплоть до $0,3^\circ\text{K}$ ¹⁶). Для описания антиферромагнитного упорядочения в MnAlG авторами ^{49, 50} предложено три магнитные структуры, из которых только одна совпадает с предсказанными Капелом ²⁶. Однако анализ обменных связей Mn^{2+} в додекаэдрической подрешетке граната, проведенный в работе ⁵¹, позволяет сделать выбор в пользу модели Прандла, которая не предсказывается теорией. В этой структуре (рис. 11) магнитные моменты всех атомов Mn^{2+} лежат в плоскости (111) и направлены по или против одной из трех осей кристалла $[211]$, $[112]$.

Измерения теплоемкости MnAlG ⁵¹ установили, что для этого граната $T_N = 6,65 \pm 0,05^\circ\text{K}$, а величина полного изменения энтропии хорошо согласуется с теоретическим значением для $s = 5/2$. Выше T_N зависимость

обратной восприимчивости от температуры MnAlG следует закону Кюри — Вейсса с эффективным магнитным моментом $5,89 \mu_B$, близким к значению $g\sqrt{s(s+1)}=5,92 \mu_B$ для $g=2$ и $s=5/2$. Измерения в импульсных магнитных полях позволили определить поле спин-флипа («захлопывания») в MnAlG : $H_E (3^\circ\text{K}) = 210 \text{ кэ}$ ⁵¹.

В отличие от окта- и тетраэдрических мест граната, в которых магнитные атомы связаны обменными цепочками, состоящими, как минимум, из двух атомов кислорода, ближайшие соседи в додекаэдрических позициях связаны косвенным обменным взаимодействием с участием одного промежуточного атома кислорода. Связи со второй, третьей и т. д. координационными сферами осуществляются цепочками, состоящими по крайней мере из двух атомов кислорода. Однако в этих связях трудно выделить какие-либо преимущественные цепочки, поскольку из-за высокой координации кислородного полиэдра ($z=8$) между магнитными атомами образуются сразу несколько приблизительно равноценных связей разного типа, что приводит к некоторому усреднению величин обменных параметров. С учетом этой ситуации для интегралов обменного взаимодействия MnAlG было получено ⁵¹: $J_1 = -0,57^\circ\text{K}$ и $\bar{J}_2 = -0,12^\circ\text{K}$. Здесь \bar{J}_2 представляет некоторое усредненное значение для взаимодействий с участием не менее двух промежуточных звеньев ($\bar{z}_2 = 22$).

3. ГРАНАТЫ С МАГНИТНЫМИ ИОНАМИ В ОКТАЭДРАХ

К настоящему времени синтезированы гранаты, содержащие, практически, все $3d$ -ионы, а также ионы тяжелых редких земель ($\text{Dy} - \text{Yb}$) в a -подрешетке ⁵²⁻⁵⁴. Столь широкие «возможности» октаэдрических мест связаны с тем, что кислородные октаэдры в структуре граната не являются геометрически правильными — они в той или иной степени искажены. Таким образом, ионы с любой электронной конфигурацией могут входить в октаэдрические места граната, если это позволяют их размеры. При этом, как показали исследования ^{55, 56}, ионы Fe^{3+} и Co^{2+} занимают только a -положения. Выбор немагнитных ионов, входящих в c - и d -подрешетки, обусловлен кристаллохимией граната: в случае трехвалентного $3d$ -иона — $\text{Ca}_3\text{Me}_2^{3+}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (MeGeG), для двухвалентного $3d$ -иона это $\text{NaCa}_2\text{Me}_2^{2+}\text{V}_3\text{O}_{12}$ (MeVG); при синтезе гранатов с ионами редких земель в октаэдрах c -узлы блокируются крупными ионами Ca^{2+} или Sr^{2+} .

Впервые экспериментальное доказательство антиферромагнитного упорядочения в a -подрешетке было получено Бозортом и Геллером ¹¹ при исследовании

Таблица IV

Параметры решетки (a_0), температуры Нееля (T_N), постоянные в законе Кюри — Вейсса (Θ_p и C_m) и поля захлопывания (H_E) гранатов с октаэдрическими $3d$ -ионами)

Гранат	$a_0 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$T_N, ^\circ\text{K}$	$\Theta_p, ^\circ\text{K}$	C_m , ед. CGSM/моль	$H_E, \text{кэ}$ ($4,2^\circ\text{K}$)
CrGeG	12,260	12,6	—21,4	3,91	256
MnVG	12,565	25,5	—48,5	8,8	—
MnGeG	12,315	13,85	—14,5	6,84	—
FeGeG	12,322	12,2	—65	10	404
CoVG	12,451	6,40	—17,5	4,76	120
NiVG	12,371	7,9	—11,0	2	294
CuVG	12,427	—	—3,0	0,57	—

довании магнитной восприимчивости граната $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Синтез и исследование поликристаллических гранатов, содержащих в октаэдрах ионы Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , описан в ⁵⁷; позже были изучены также монокристаллические образцы некоторых из этих гранатов ⁵⁸ и обнаружено антиферромагнитное упорядочение граната с Mn^{2+} ⁵⁹. В табл. IV приведены параметры решетки и основные магнитные характеристики гранатов с $3d$ -ионами в октаэдрах. Здесь все обозначения те же, что и в табл. I, а H_E — поле «захлопывания» антиферромагнетика.

а) Магнитные структуры.

Интегралы обменного взаимодействия

Нейтроннографические исследования ^{59–64} при 4,2 °K показали, что в зависимости от $3d$ -иона в октаэдрической подрешетке граната ниже T_N наблюдается три типа магнитных структур (рис. 12). Наиболее простой и вместе с тем самой распространенной для антиферромагнитных гранатов

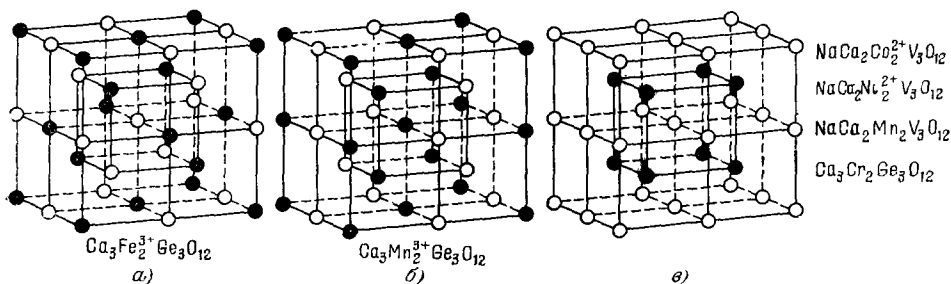


Рис. 12. Магнитные структуры гранатов, содержащих в октаэдрах $3d$ -ионы (на рис. в) — ионы Mn_2^{2+} , Cr_2^{3+}).

с $3d$ -ионами является магнитная структура, приведенная на рис. 12, в: две кубические ферромагнитные подрешетки, вставленные антиферромагнитно одна в другую (упорядочение первого рода по Смарту ⁶⁵). Такая структура, согласно данным по дифракции нейтронов, реализуется в CrGeG , MnVG , CoVG и NiVG .

На рис. 12, а приведена полученная Плумье ⁶⁰ и Прандлом ⁶⁴ магнитная структура FeGeG . Как видно из рисунка, она представляет собой совокупность двух кубических решеток, каждая из которых антиферромагнитно упорядочена. Направление спинов у этих подрешеток коллинеарное (антиферромагнитное упорядочение второго рода). Однако имеется указание на то, что для FeGeG может реализоваться та же магнитная структура, но с неколлинеарным расположением спинов ⁶⁶.

Магнитная конфигурация MnGeG (рис. 12, б) согласно Плумье ⁶³ образована ферромагнитными цепочками вдоль одной из кубических осей $[001]$, причем направление спинов меняется на противоположные при трансляции вдоль осей $[100]$ и $[010]$. Это антиферромагнитное упорядочение третьего рода, которое согласно теории молекулярного поля ⁶⁵ возникает лишь при тетрагональном искажении кубической решетки. По-видимому, такие искажения в гранате с Mn^{3+} в октаэдрах могут быть обусловлены эффектом Яна — Теллера (см. дополнение при корректуре 1 на с. 315).

Применение метода молекулярного поля к объемно-центрированной кубической решетке граната позволяет найти связь между экспериментальными величинами C , Θ_p и T_N (см. табл. IV) и коэффициентами молекулярного поля для первых (γ_1) и вторых (γ_2) ближайших соседей. Согласно ⁶⁵

в случае антиферромагнитного упорядочения первого рода имеем

$$\begin{aligned} T_N &= -C (\gamma_1 - \gamma_2), \\ \Theta_P &= C (\gamma_1 + \gamma_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Для упорядочения второго рода:

$$\begin{aligned} T_N &= -C \gamma_2, \\ \Theta_P &= C (\gamma_1 + \gamma_2). \end{aligned} \quad (6)$$

Используя соотношение

$$\gamma_{1,2} = \frac{2z_{1,2}J_{1,2}}{2Ng^2\mu_B^2} \quad (7)$$

(z — число соседей, N — число Авогадро) и экспериментальные значения g -факторов ⁶⁷, можно определить интегралы обменного взаимодействия J_1 и J_2 . Найденные таким образом J_1 и J_2 для гранатов с октаэдрическими ионами Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} приведены в табл. V. Поскольку, как будет

Таблица V

Интегралы обменного взаимодействия гранатов с 3d-ионами
в октаэдрах

3d-ион в гранате	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Mn ³⁺
J_1 , °K	-0,81	-0,80	-2,94	-1,27	-0,80	-1,33
J_2 , °K	-0,28	-0,32	-1,81	-0,60	-0,36	+0,45
						($J_3 = +2,63$)

показано ниже, в случае NiVG при $T < T_N$ уравнения (5) неприменимы, для оценки обменных взаимодействий $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ использовалось экспериментальное значение (H_E^*) и данные калориметрических измерений ⁶⁷. Как видно из табл. V, обменные взаимодействия в CoVG существенно сильнее, чем соответствующие взаимодействия $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ в октаэдрической подрешетке граната. Возможно, причина такого различия состоит в том, что J_1 и J_2 в CoVG представляют некие эффективные значения, содержащие значительный вклад от анизотропного обменного взаимодействия (см. дополн. при корр. 2 на с. 315).

Особенности магнитной структуры MnGeG приводят к тому, что определяющую роль в обменном взаимодействии $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$ играют шесть неэквивалентных (вследствие тетрагонального искажения решетки) соседей, следующих за ближайшими. Теория молекулярного поля дает следующие соотношения для антиферромагнитного упорядочения третьего рода:

$$\begin{aligned} T_N &= \frac{2}{3} s(s+1) (-4J_2 + 2J_3), \\ \Theta_P &= \frac{2}{3} s(s+1) (8J_1 + 4J_2 + 2J_3). \end{aligned} \quad (8)$$

Для определения интегралов обменного взаимодействия в качестве третьего уравнения можно, очевидно, использовать выражение, которое

*) В приближении молекулярного поля легко показать, что для магнитного упорядочения первого рода $H_E(T) = -2\gamma_1 M_s(T)$.

дает для теплоемкости выше T_N метод высокотемпературного разложения⁶⁸

$$\frac{C_M T^2}{R} = \frac{1}{3} s^2 (8s + 1)^2 (J_1^2 + 4J_2^2 + 2J_3^2). \quad (9)$$

Полученные с помощью уравнений (8) и (9) величины J_1 , J_2 и J_3 (см. табл. V) для Mn^{3+} показывают, что в решетке $MnGeG$ взаимодействием действительно ближайших соседей (наиболее сильным) является ферромагнитное взаимодействие внутри цепочек (J_3). Самое слабое — между цепочками (J_2). Такое соотношение обменных взаимодействий характерно для метамagnetиков. Действительно, в $MnGeG$ наблюдался⁵⁷ метамagnetный переход, который будет подробно рассмотрен ниже.

Механизм отрицательного обменного взаимодействия, обуславливающего антиферромагнетизм гранатов с $3d$ -ионами в октаэдрах, исследован пока очень мало. Имеются лишь указания^{60, 69}, что для Fe^{3+} косвенное обменное взаимодействие осуществляется либо через два иона кислорода ($Fe^{3+}-O^{2-}-O^{2-}-Fe^{3+}$), образующих общее ребро тетраэдра и додекаэдра, либо через те же ионы кислорода и находящийся между ними тетраэдрический катион ($Fe^{3+}-O^{2-}-Ge^{4+}-O^{2-}-Fe^{3+}$). В случае $CoVG$ и $NiVG$ изучение ЯМР на ^{51}V показало, что ион ванадия в обмене не участвует⁷⁰.

Заканчивая рассмотрение обменных взаимодействий гранатов с октаэдрическими $3d$ -ионами, следует отметить, что для $FeGeG$ теория молекулярного поля предсказывает антиферромагнитное упорядочение первого рода (на основании соотношений $\theta_p/T_N = 5,3$ и $\gamma_2/\gamma_1 = 0,33$), тогда как эксперимент (работы по дифракции нейтронов на $FeGeG$ были проведены независимо в трех лабораториях^{60, 62, 64}) дает упорядочение второго рода. Причина этого пока не ясна.

б) $3d$ -ионы в октаэдрическом кристаллическом поле граната

Как и для многих соединений элементов группы железа, для гранатов, содержащих $3d$ -ионы, выполняется соотношение $E_{кр} \gg E_{LS}$, т. е. электростатическое кристаллическое поле достаточно велико, чтобы разорвать связь моментов L и S . Этот эффект обуславливает «замораживание» орбитального момента и позволяет использовать для описания свойств гранатов с $3d$ -ионами в октаэдрах метод спин-гамильтониана, разработанный Абрагамом и Прайсом⁷¹.

Характер расщепления энергетических уровней $3d$ -электронов под действием кристаллического поля в значительной степени определяется симметрией задачи. Окружение магнитного иона в октаэдрах граната не является строго кубическим: как правило, имеет место небольшое тригональное искажение октаэдра вдоль пространственной диагонали куба⁷². Поскольку кубическая часть кристаллического потенциала существенно превышает по величине компоненты более низкой симметрии, расщепление термов свободных $3d$ -ионов в первом приближении определяется кубическим полем и происходит таким образом, что основным состоянием для октаэдрических ионов Cr^{3+} (d^3), Mn^{3+} (d^4), Mn^{2+} , Fe^{3+} (d^5), Co^{2+} (d^7) и Ni^{2+} (d^8) будут, соответственно, Γ_2 , Γ_3 , Γ_1 , Γ_4 и Γ_2 .

Рассмотрим на примере ионов d^5 , d^7 и d^8 , как происходит дальнейшее снятие вырождения.

1) Основное состояние — орбитальный синглет (Ni^{2+} , Cr^{3+}). Без учета сверхтонкого взаимодействия спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mu_B g_{ij} H_i \hat{S}_j + D_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j. \quad (10)$$

Первый член описывает расщепление уровней во внешнем магнитном поле. Второй член характеризует расщепление основного состояния в некубическом кристаллическом поле. При тригональном искажении октаэдра вдоль оси z (10) приобретает вид

$$\mathcal{H} = \mu_B [g_{\parallel} H_z s_z + g_{\perp} (H_x s_x + H_y s_y)] + D \left[s_z^2 - \frac{1}{3} s(s+1) \right]. \quad (11)$$

Для NiVG ниже T_N в отсутствие внешнего поля имеем

$$\mathcal{H} = g\mu_B H_{\text{эфф}} s + D \left[s_z^2 - \frac{1}{3} s(s+1) \right], \quad (12)$$

где $H_{\text{эфф}}$ — эффективное молекулярное поле, которое действует на Ni^{2+} со стороны окружающих его магнитных атомов. В приближении гайзенберговского обменного взаимодействия

$$g\mu_B H_{\text{эфф}} s_i = 2 \sum_{j \neq i} J_{ij} s_i s_j. \quad (13)$$

Коэффициент D в (12) характеризует расщепление уровней в тригональном поле.

По измерениям оптических спектров поглощения, проведенных при 4,2 °K на NiVG, было найдено ⁷³: $D = 6,79 \text{ см}^{-1}$ и $10 Dq = 7800 \text{ см}^{-1}$.

Схема расщепления энергетических уровней Ni^{2+} в октаэдрических местах граната при гелиевых температурах дана на рис. 13. Отметим, что величина расщепления основного энергетического уровня Ni^{2+} в тригональном кристаллическом поле граната ($D/k \approx 8,7 \text{ °K}$) сравнима с расщеплением обменным полем при 0 °K ($T_N = 7,9 \text{ °K}$). Это обстоятельство приводит к двум важным последствиям. Во-первых, уровни в обменном поле оказываются существенно неэквидистантными, поэтому уравнения (5) перестают выполняться для граната никеля.

И во-вторых, при $T \gg T_N$, когда расщепление обменным полем мало, должен наблюдаться вклад в теплоемкость типа Шоттки, обусловленный переходами между уровнями с расщеплением D/k .

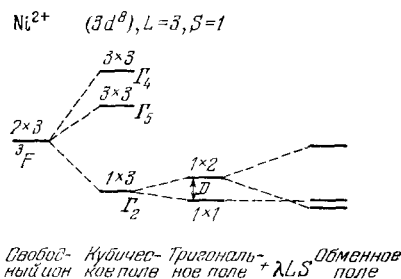


Рис. 13. Энергетические уровни Ni^{2+} в октаэдрических местах граната при $T < T_N$.

2) Ионы в s -состоянии (Fe^{3+} Mn^{2+}). Исследования ЭПР на октаэдрических ионах Fe^{3+} ⁷² и Mn^{2+} ⁷⁴ в матрице YGaG показали, что для анализа спектров этих ионов может быть использован следующий гамильтониан:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\mu_B H s + D [s_{\xi}^2 - 1/3 s(s+1)] + \\ & + \frac{1}{6} a [s_x^4 + s_y^4 + s_z^4 - \frac{1}{5} s(s+1) (3s^2 + 3s - 1)] + \\ & + \frac{1}{180} F [35s_{\xi}^2 - 30s(s+1) s_{\xi}^2 + 25s_{\xi}^2 - 6s(s+1) + 3s^2 (s+1)^2]. \end{aligned} \quad (14)$$

с эффективным спином $s = 5/2$. Здесь D и F — члены второго и четвертого порядка, характеризующие аксиальные поля, с осью ξ , лежащей вдоль тригональной оси кристалла; a — параметр расщепления кубическим

Следует отметить, что результаты исследования оптических спектров CoVG при $4,2^\circ\text{K}$ ⁷³ несколько отличаются от рассмотренной выше схемы энергетических уровней иона Co^{2+} в диамагнитной матрице YCaG . Величина тригонального расщепления оказывается существенно большей $\Delta_t = 1050 \text{ см}^{-1}$; кроме того, отмечается, что основной уровень в кубическом поле Γ_4 (см. рис. 15) расщепляется в поле более низкой симметрии таким образом, что нижним оказывается орбитальный синглет, а не дублет, как это следует из данных ЭПР на Co^{2+} . Причина такого несоответствия не вполне ясна. Можно лишь предположить, что присутствие в $\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ разновалентных ионов Na^+ и Ca^{2+} искажает кислородный октаэдр, и симметрия становится более низкой, чем тригональная (идея принадлежит М. D. Sturge, частное сообщение). С этим предположением согласуются данные работы⁷⁷ по изучению ЭПР V^{4+} в гранате $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$: было установлено аномальное уширение линии ЭПР, которое связывается с ионами Na^+ и Ca^{2+} в додекаэдрах.

в) Теплоемкость.

Поведение в сильном магнитном поле

С целью получения информации об особенностях фазового перехода парамагнетизм — антиферромагнетизм была исследована теплоемкость

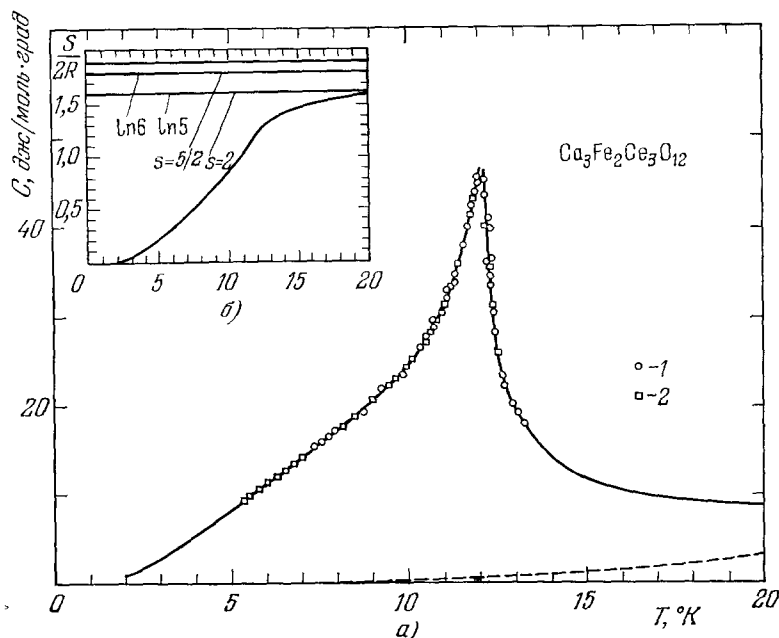


Рис. 16. а) Температурная зависимость теплоемкости FeGeG в отсутствие магнитного поля (сплошная линия) и при $H \neq 0$; б) зависимость энтропии от температуры.

Точки: 1 — $H = 30 \text{ кэ}$, 2 — $H = 45 \text{ кэ}$. Штриховая линия — теплоемкость решетки.

гранатов, содержащих в октаэдрах $3d$ -ионы^{67, 78-83}. На рис. 16 и 17 в качестве примера приведены результаты измерений теплоемкости для FeGeG и CoVG . Там же представлена магнитная энтропия, полученная интегрированием экспериментальных кривых $C_{\text{маг}}/T$ в интервале $2-26^\circ\text{K}$. Для получения полного изменения энтропии $\Delta S|_0^\infty \equiv S_\infty - S_0$

проводились экстраполяции: на область температур $0-2^\circ\text{K}$ — по закону $C_\infty T^3$, а для $T > 26^\circ\text{K}$ — $C_\infty aT^{-2}$. Поскольку при $T > T_N$ теплоемкость антиферромагнитных гранатов изменяется как

$$C = aT^{-2} + bT^3, \quad (16)$$

зависимость CT^2 от T^5 позволяет найти решеточный вклад в теплоемкость и определить температуру Дебая (Θ_D). Величины Θ_D , а также критические значения энтропии и внутренней энергии (E) приведены в табл. VI. Расчет внутренней энергии проводился по данным теплоемкости ($E = \int_0^T C_{\text{mag}} dT$)

с экстраполяцией по тем же законам, что и для энтропии.

Вклад ядерной теплоемкости в области гелиевых температур экспериментально был установлен лишь для MnGeG ⁶⁷. Для других гранатов с $3d$ -ионами его величина не превышает (по оценкам) 0,2% от общей теплоемкости образцов.

Рис. 17. а) Теплоемкость CoVG при $H = 0$ (кружки) и решеточный вклад (штриховая линия); б) зависимость энтропии от температуры для граната кобальта.

Для сравнения с экспериментом в табл. VI приведены теоретические величины энтропии и внутренней энергии, полученные для моделей Гейзенберга и Изинга ⁸⁴⁻⁸⁶. Видно, что экспериментальные значения ΔS и ΔE ближе к гейзенберговской модели антиферромагнетика, для которой характерно существование длинного «хвоста» теплоемкости (ближний порядок

Таблица VI

Критические значения энтропии (S) и внутренней энергии (E)
[для гранатов с $3d$ -ионами в октаэдрах
($s_{\text{эфф}}$ — эффективный спин иона, рассчитанный из величины $\Delta S|_0^\infty$)

Гранат	$s_{\text{эфф}}$	$\frac{\Delta S}{2R} \Big _0^\infty$	$\frac{\Delta E}{2R} \Big _0^\infty$	$\frac{S_\infty - S_N}{2R}$	$\frac{S_N - S_0}{2R}$	$\frac{E_N - E_\infty}{2RT_N}$	$\frac{E_0 - E_N}{2RT_N}$	$\frac{E_N - E_\infty}{E_0 - E_N}$
CoVG	0,55	0,74	0,98	0,34	0,40	0,68	0,30	2,22
NiVG	1	1,0	1,40	0,45	0,65	0,95	0,45	2,11
CrGeG	1,75	1,52	1,56	0,45	1,07	0,84	0,72	1,16
MnGeG	2	1,63	1,69	0,51	1,12	0,945	0,745	1,23
FeGeG	2,3	1,72	1,76	0,52	1,20	0,97	0,79	1,22
Модель Гейзенберга (о. ц. к.)	1/2	0,693	0,757	0,235	0,458	0,460	0,297	1,55
Модель Изинга (о. ц. к.)	1/2	0,693	0,629	0,107	0,586	0,169	0,460	0,37

при $T > T_N$), и поэтому отношение $(E_N - E_\infty)/(E_0 - E_N)$ существенно больше 1.

Поскольку при переходе системы в упорядоченное состояние изменение энтропии составляет $R \ln (2s + 1)$, экспериментальная величина $\Delta S|_0^\infty$ позволяет получить информацию о мультиплетности основного состояния октаэдрических $3d$ -ионов. Для NiVG и MnGeG величина полного изменения магнитной энтропии хорошо согласуется с теорией для $s = 1$ и $s = 2$, соответственно (см. табл. VI). Это свидетельствует о том, что в процессе упорядочения гранатов заселяются все три компонента основного состояния Ni^{2+} и пять компонент Mn^{3+} .

В случае CoVG измерения теплоемкости подтверждают, что основным состоянием Co^{2+} при гелиевых температурах является крамерсовский дублет. Причем, как видно из рис. 17, б, энтропия CoVG достигает теоретического значения для $s = 1/2$ уже к $16^\circ K$, т. е. при этой температуре нижний дублет полностью заселен, и с повышением температуры происходит заселение вышележащего дублета. Поэтому, очевидно, при $T > T_N$ теплоемкость содержит вклад, связанный с переходами на вышележащие уровни, обуславливая завышенный «хвост».

Для FeGeG экспериментальная величина $\Delta S|_0^\infty$ близка к ожидаемому значению для спина Fe^{3+} $s = 5/2$, однако не все шесть уровней заселяются в процессе антиферромагнитного упорядочения: при $20^\circ K$ энтропия приближается лишь к величине, соответствующей $s = 2$ (рис. 16, б).

Измерения теплоемкости FeGeG в магнитных полях 30 и 45 кэ (рис. 16, а) не обнаружили каких-либо отличий от зависимости $C(T)$ при $H = 0$ ⁷⁸. Иная ситуация наблюдается для CoVG (рис. 18): если температурные зависимости теплоемкости, снятые в полях 5, 10 и 20 кэ, полностью совпадают с $C_{H=0}(T)$, то, начиная с полей 30 кэ, максимум теплоемкости уменьшается по величине и сдвигается в область более низких температур. Ниже $T \sim 5,2^\circ K$ температурные зависимости теплоемкости CoVG в различных полях не отличаются друг от друга.

На рис. 19 приведены экспериментальные зависимости магнитного момента от поля при $4,2^\circ K$ для CoVG⁸², NiVG⁸¹ и FeGeG⁷⁹. Как видно из рисунка, линейный рост намагниченности продолжается до тех пор, пока при $H = H_E$ не происходит схлопывание магнитных моментов подрешеток. Найденные экспериментально H_E (см. табл. IV) хорошо согласуются с расчетными значениями, полученными в приближении молекулярного поля⁶⁷.

Измерения магнитных свойств MnGeG позволили предположить существование в этом гранате ниже T_N метамagnetного перехода⁵⁷. На рис. 20 приведено изменение магнитного момента поликристаллического MnGeG

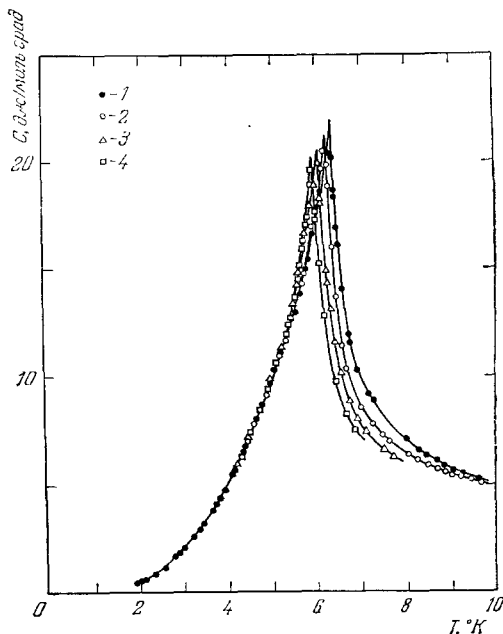


Рис. 18. Теплоемкость CoVG во внешнем магнитном поле.

H (кэ): 0, 5; 10; 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 45 (4).

при 4,2 °К. Видно, что увеличение магнитного момента происходит плавно, причем, насыщение $M(0^\circ\text{K}) = 2Ng\mu_B s = 44,6$ ед. CGSM/моль не достигается вплоть до $H \approx 300$ кэ.

Интересные результаты дали исследования теплоемкости MnGeG во внешнем магнитном поле ⁸⁰. Как видно из рис. 21, уже при $H = 5$ кэ

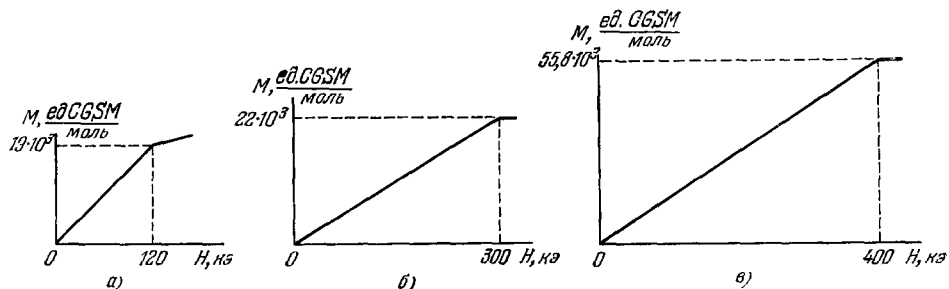


Рис. 19. Намагниченность CoVG (а), NiVG (б) и FeGeG (в) при 4,2 °К.

острый максимум, соответствующий антиферромагнитному упорядочению, сдвигается в область более низких температур и становится меньше по величине. В поле $H = 10$ кэ, кроме антиферромагнитного максимума, который сдвигается еще левее и уширяется, справа от него появляется широкий горб, который при дальнейшем увеличении поля, почти

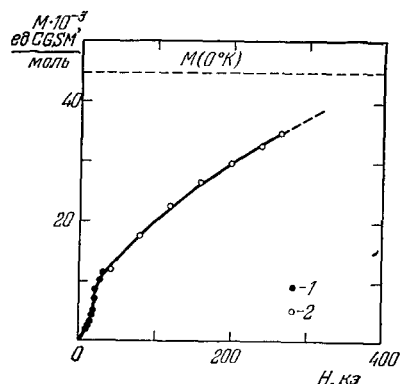


Рис. 20. Кривая намагничивания MnGeG при 4,2 °К.

1 — измерения в сверхпроводящем соленоиде, 2 — измерения в импульсных магнитных полях.

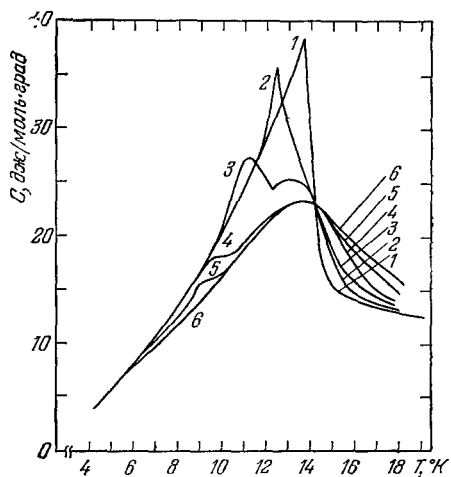


Рис. 21. Теплоемкость MnGeG.

H (кэ): 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6).

не сдвигаясь по температуре, несколько уменьшается и уширяется. Максимум, соответствующий антиферромагнитному переходу, при $H = 20$ кэ превращается в ступеньку, которая исчезает в поле 40 кэ. Небольшое различие в зависимостях $C_H(T)$ при $T > 15$ °К связано с тем, что сильные магнитные поля индуцируют «магнитный порядок» при $T > T_N$.

Такое поведение теплоемкости можно объяснить с помощью фазовой диаграммы, приведенной на рис. 22. Предполагается ⁸⁰, что внешнее магнитное поле индуцирует в антиферромагнитном MnGeG новую магнитную структуру (промежуточная фаза «ММ» на рис. 25), устойчивость которой определяется, очевидно, конкуренцией обменных взаимодействий, сил

анизотропии, магнитного поля и температуры. Разрушению этой фазы соответствует широкий горб на кривых $C_H(T)$ при $T \approx T_N$.

Смещение антиферромагнитного максимума теплоемкости во внешнем поле определяет фазовую границу $AF - MM$. С этой линией переходов хорошо согласуются результаты магнитных измерений. Как видно из фазовой диаграммы, существование антиферромагнитной фазы в $MnGeG$ ограничено магнитным полем ~ 40 кэ, а переход непосредственно антиферромагнетизм — парамагнетизм возможен лишь в слабых магнитных полях (0 — 7 кэ).

Рассмотренные особенности антиферромагнитного упорядочения в $MnGeG$ обязаны, очевидно, своим существованием эффекту Яна — Теллера (Mn^{3+} в октаэдрических комплексах является ян-теллеровским ионом⁶⁸). Действительно, только благодаря искажению объемно-центрированной решетки граната могли возникнуть сильное поле анизотропии (порядка H_E) и магнитная структура с ферромагнитными цепочками, причем такая, что обменное взаимодействие внутри цепочек сильнее, чем между цепочками. А это в свою очередь и создает необходимые условия для метамagnetного перехода.

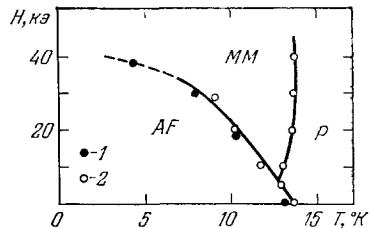


Рис. 22. Фазовая диаграмма $MnGeG$ по данным магнитных измерений (1) и теплоемкости (2).

г) Антиферромагнитный резонанс

Антиферромагнитный резонанс (АФМР) в спин-флуп состоянии ($H_0 > H_{с.-ф}$) был обнаружен и исследован на монокристаллах $FeGeG$ ⁸⁷ и $CrGeG$ ⁸⁸. На рис. 23 приведены угловые зависимости резонансного поля (H_0) в плоскостях (110) — кривая 1 и (100) — кривая 2 для сферического образца $FeGeG$ диаметром 1,2 мм. Четырехкратная симметрия H_0 в плоскости (100) и двукратная в (110) свидетельствуют о том, что $FeGeG$ является при 4,2 °К неискаженным кубическим антиферромагнетиком с направлениями легкого намагничивания по осям $\langle 111 \rangle$, т. е. константа анизотропии $K_1 < 0$.

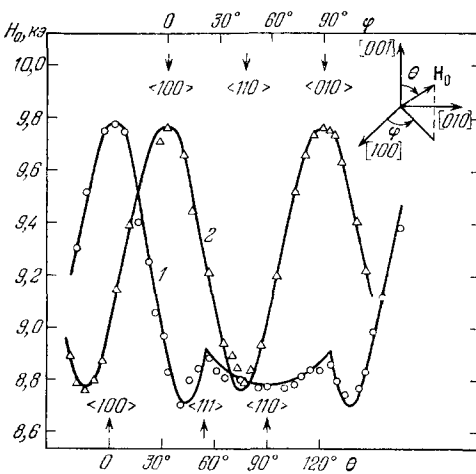


Рис. 23. Угловые зависимости поля АФМР $FeGeG$ при 4,2 °К на частоте 26,73 Гц. 1 — плоскость (110), 2 — плоскость (100).

для $H_0 > H_{с.-ф}$ кубического кристалла⁸⁹ наличием изотропной щели H_Δ^2 . Угловая зависимость в (27) имеет следующий вид⁸⁹:

$$B\left(\frac{\pi}{2}, \varphi\right) = -4 \cos \sqrt{\frac{4\varphi}{7 + \cos 4\varphi}}$$

Полученные экспериментальные результаты (точки на рис. 23) хорошо описываются формулой (сплошные линии):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_0^2 + 3B(\theta, \varphi) H_E H_A + H_\Delta^2, \quad (27)$$

которая отличается от обычной полевой зависимости частоты АФМР

для плоскости (100) и для резонанса в плоскости (110):

$$B\left(\theta, \frac{\pi}{4}\right) = \begin{cases} -1 + \frac{13}{2} \cos^2 \theta - 6 \cos^4 \theta & \text{для } \theta \text{ между } [001] \text{ и } [111], \\ \frac{(2 - \sin^2 \theta)(3 \sin^2 \theta - 1)}{2 + \sin^2 \theta} & \text{для } \theta \text{ между } [111] \text{ и } [110]. \end{cases}$$

здесь θ и φ — полярный и азимутальный углы с соответствующими кристаллографическими осями. $H_A^2 = H_{м.-с} H_E$ кэ² имеет, по-видимому, магнитоэлектрическую природу (см. дополн. при корр. 3 на с. 315).

Используя экспериментальное значение $H_E = 404$ кэ⁷⁹, можно оценить поля магнитоэлектрики и анизотропии для FeGeG:

$$H_{м.-с} \approx 3 \text{ кэ}, H_A = 15,3 \text{ э}. \quad (28)$$

Найденные значения H_A и H_A^2 дают хорошее согласие экспериментальных результатов с частотной зависимостью АФМР вдоль фиксированных кристаллографических направлений⁸⁷.

Поскольку $H_A = 4K_1/3g\mu_B$, получаем для константы анизотропии: $K_1 = -22,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Эту величину можно сравнить с $K_1 = -10 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, которая была получена для октаэдрической подрешетки

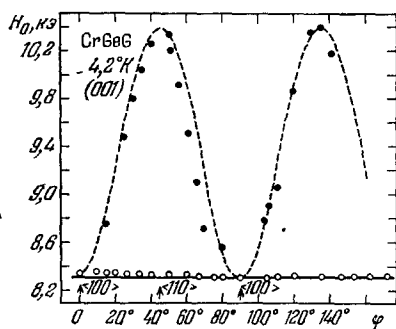


Рис. 24. Угловая зависимость поля АФМР CrGeG при 4,2°К на частоте 26,75 ГГц в плоскости (100).

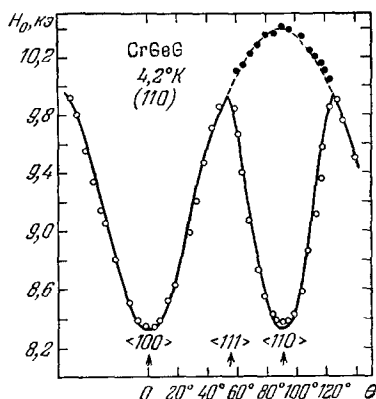


Рис. 25. Угловая зависимость поля АФМР CrGeG при 4,2°К на частоте 26,75 ГГц в плоскости (110).

$Y_3Fe_5O_{12}$ методом ферримагнитного резонанса⁹⁰. Очевидно, что это одноионная анизотропия, основной механизм которой для Fe^{3+} в структуре граната связан, согласно Гешвинду⁷², с расщеплением s -состояния в кубическом и тригональном кристаллических полях. Однако если воспользоваться соответствующими параметрами кристаллического поля, определенными из ЭПР ионов Fe^{3+} в диамагнитных галлатах и алюминатах⁹¹, то для FeGeG получаем $K_1 = -72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что более чем в три раза превышает величину, найденную из АФМР. Возможно, основная причина этого — сильная зависимость параметров кристаллического поля от степени искажения октаэдра, окружающего Fe^{3+} . FeGeG имеет довольно симметричный октаэдр: различие в длине ребер не превышает 0,1 Å, тогда как, например, для YGaG эта величина составляет 0,3 Å⁹². (см. дополн. при корр. 4 на с. 315).

Результаты измерений АФМР в CrGeG приведены на рис. 24 и 25. Как видно из этих рисунков, ось [100] является осью легкого намагничи-

вания, т. е. $K_1 > 0$. Интересной особенностью CrGeG является существование двойного резонанса. Причем, в плоскости (001) (рис. 24) нижний по полю резонанс не зависит от угла. Анализ равновесных спиновых конфигураций показывает, что этот резонанс связан с подрешеточной намагниченностью, направленной вдоль легкой оси [001]. Эта ось соответствует «абсолютному» минимуму энергии анизотропии и угловой функции в уравнении (27):

$$B\left(\frac{\pi}{2}, \varphi\right) \equiv B^{(m)} = -1.$$

Верхний резонанс соответствует подрешеточной намагниченности, перпендикулярной к оси [001] — относительный минимум энергии анизотропии с

$$B\left(\frac{\pi}{2}, \varphi\right) \equiv B^{(m')} = -\cos 4\varphi. \quad 101$$

Для $\varphi = 0$ (или 90°) возникают два вырожденных минимума и наблюдается один резонанс. Сплошная и пунктирные линии на рис. 24 соответствуют $B^{(m)}$ и $B^{(m')}$ в зависимости (27) с величинами

$$H_E H_A = 9,5 \text{ кэ}^2, \quad H_A^2 = 3,4 \text{ кэ}^2.$$

Используя экспериментально найденное значение $H_E = 256 \text{ кэ}$ для CrGeG , находим $H_A = 35,8 \text{ э}$ и, соответственно, $K_1 = 27,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. ($H_A = 2K_1/M_0$).

Для плоскости (110) в интервале углов $0 \leq \theta \leq 54,7^\circ$ существует один резонанс (рис. 25), соответствующий единственному минимуму энергии с угловой функцией

$$B\left(\theta, \frac{\pi}{4}\right) = \frac{2 - 7 \cos^2 \theta + 9 \cos^6 \theta}{3 - 10 \cos^2 \theta + 3 \cos^4 \theta}. \quad (29)$$

В интервале $54,7^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ наблюдается двойной резонанс, соответствующий

$$B^{(m)} = -1 + \frac{13}{2} \cos^2 \theta - 6 \cos^4 \theta$$

и

$$B^{(m')} = 1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta. \quad (30)$$

Теоретические кривые на рис. 25 рассчитаны с теми же параметрами, что и для плоскости (100).

Физическую природу особенностей АФМР в FeGeG и CrGeG можно объяснить, согласно Эстману, Шаферу и Фигату⁹³, следующим образом.

Для внешнего магнитного поля $H_0 > H_{с.-ф}$ спиновая ось лежит в плоскости, перпендикулярной H_0 , причем намагниченность повернута в направлении поля на малый угол $H_0/2H_E$, а положение M в плоскости спин-флопа определяется минимумом энергии анизотропии E_K (внутри плоскости). Для H_0 , лежащего в плоскости (110), это иллюстрирует рис. 26. Для $0 \leq \theta \leq 54,7^\circ$ при $K_1 > 0$ есть один минимум энергии анизотропии (m) и два максимума — абсолютный (M) и относительный (M'). Когда $54,7^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, возникают два минимума E_K : абсолютный — m (при

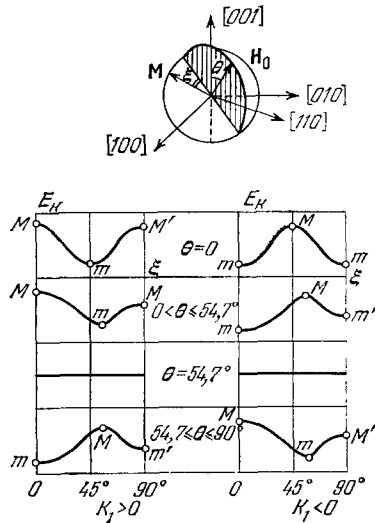


Рис. 26. Положение магнитного момента (M) и энергия магнитной анизотропии (E_K) в плоскости спин-флопа, когда внешнее поле H_0 лежит в плоскости (110).

$\xi = 0$) и относительный m' (при $\xi = 90^\circ$) (ξ — угол в плоскости спин-флопа).

Аналогичная ситуация, очевидно, будет и для $K_1 < 0$ в плоскости (001). В интервале углов $0^\circ \leq \theta \leq 54,7^\circ$ возникают два резонанса, соответствующие углам $\xi = 0$ и $\xi = 90^\circ$, которые не всегда наблюдаются экспериментально, возможно, в связи с малой интенсивностью высокополюевого резонанса.

Таким образом, исследование АФМР в гранатах позволяет получить сведения о равновесных спиновых конфигурациях, анизотропии и магнитоупругих взаимодействиях в антиферромагнитных гранатах. Отметим, что в этом отношении статические магнитные методы для кристаллов с высокой симметрией, по-видимому, гораздо менее информативны.

д) Редкоземельные германаты $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

В редкоземельных германатах $\text{M}_3[\text{R}_2]\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, где $\text{M} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $\text{R} - \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ и Yb^{3+} , ионы R^{3+} занимают «необычные» координационные позиции — октаэдрические a -места⁹⁴. Параметры решетки гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (RGeG) примерно на $0,3 \text{ \AA}$ превышают параметры соответствующих галлатов RGaG.

Измерения магнитной восприимчивости RGeG в интервале температур $1,6 - 300^\circ\text{K}$ показали, что они остаются парамагнитными вплоть до гелиевых температур^{95, 96}. В работе⁹⁷ на германатах диспрозия, гольмия и эрбия при $4,2^\circ\text{K}$ были наблюдаемы гигантские (для парамагнетиков) магнито-стрикционные эффекты, обусловленные особенностями взаимодействия орбитального момента R^{3+} с кристаллическим полем решетки.

Недавно исследования RGeG были распространены на область температур до $0,1^\circ\text{K}$ ⁹⁸. Как видно из рис. 27, температурная зависимость магнитной восприимчивости ErGeG (кривая 1) обнаруживает при $T = 0,34^\circ\text{K}$ резкий максимум, связанный, очевидно, с антиферромагнитным упорядочением Er^{3+} в

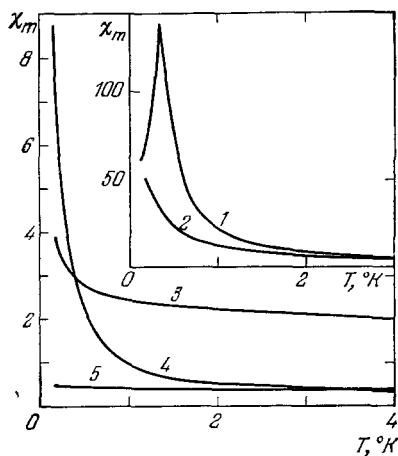


Рис. 27. Зависимость от температуры восприимчивости гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. $\text{R} = \text{Er}^{3+}$ (1), Dy^{3+} (2), Ho^{3+} (3), Yb^{3+} (4) и Tm^{3+} (5).

октаэдрической подрешетке. Выше 2°K восприимчивость ErGeG следует закону Кюри — Вейсса с температурно-независимым вкладом:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_p} + \alpha. \quad (34)$$

Константы, характеризующие зависимость $\chi(T)$, приведены в табл. VII. В ErGeG обращает на себя внимание положительный знак θ_p , свидетельствующий о существенной роли обменных взаимодействий вторых ближайших соседей в магнитной структуре ErGeG.

DyGeG и YbGeG остаются парамагнитными вплоть до $0,1^\circ\text{K}$ (рис. 27, кривые 2 и 4). Изменение восприимчивости с температурой следует закону Кюри-Вейсса, причем так же, как и в ErGeG, наблюдается ван-Флекковский вклад (см. табл. VII). На рис. 28, а представлены изотермы намагниченности DyGeG. Поскольку намагниченность простого парамагнетика

Таблица VII

Основные магнитные характеристики гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Образец	Терм свободного иона	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{свободного иона}}, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$ $\mu_{\text{эксп.}}$	C_m , ед. CGSM/моль	Θ_p , °K	α , ед. CGSM/моль	T_N , °K	$M_0 \cdot 10^{-3}$ моль
DyGeG	${}^6H_{15/2}$	10,64	8,5	17,8	-0,3 °K	0,24	—	46
HoGeG	8I_5	10,6	1,5	0,56	-0,13	1,94	—	—
ErGeG	${}^4I_{15/2}$	9,58	8,1	16,5	+0,2	0,24	0,34	49
TmGeG	3H_6	7,56	—	—	—	0,40	—	—
YbGeG	${}^2F_{7/2}$	4,53	2,15	1,16	0	0,024	—	15

(на моль DyGeG) можно записать в виде

$$M(H, T) = 2N g \mu_B s' B_{s'}(x) + \alpha H, \quad (32)$$

где s' — эффективный спин основного состояния Dy^{3+} , $B_{s'}(x)$ — функция Бриллюэна с аргументом $x = g \mu_B s' H / kT$, экстраполяция линейной части зависимости $M(H, T)$ к $H = 0$, позволяет найти M_0 (см. табл. VII) и α .

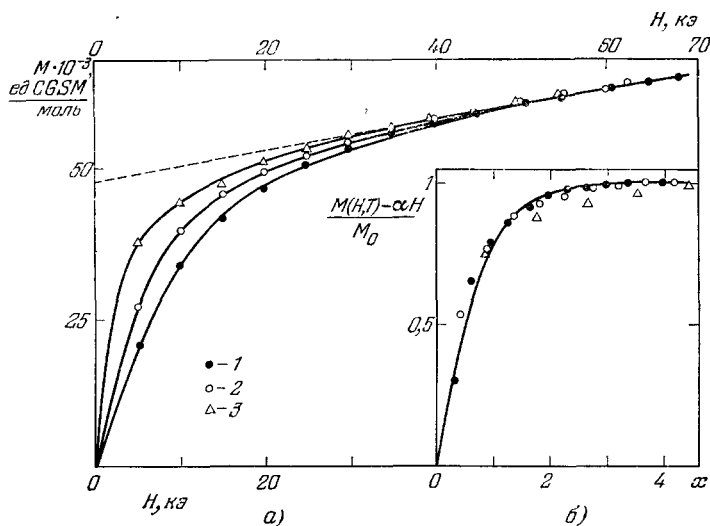


Рис. 28. Изотермы намагниченности $\text{Ca}_3\text{Dy}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (а) и зависимость относительной намагниченности от величины $x = g \mu_B s' H / kT$ (б).

1 — 4,2 °K, 2 — 3 °K, 3 — 1,6 °K.

Используя найденные таким образом значения M_0 , x , α , на рис. 28, б построена зависимость $\frac{[M(H, T) - \alpha H]}{M_0}$ от x для температур 1,6; 3,0; 4,2 (точки). Сплошной линией на рис. 28, б изображена функция Бриллюэна для спина $s = 1/2$. Видно, что экспериментальные точки ложатся на одну кривую и достаточно хорошо следуют теоретической зависимости. Это позволяет сделать вывод, что нижним состоянием Dy^{3+} в октаэдрических местах граната, как и в случае DyAlG , является дублет.

В TmGeG и HoGeG магнитного упорядочения не наблюдается (кривые 3 и 5 на рис. 27). Восприимчивость TmGeG в интервале $0,1\text{--}4,2^\circ\text{K}$ не зависит от температуры, т. е. нижним состоянием Tm^{3+} в октаэдрическом кристаллическом поле граната является, очевидно, синглет, а возбужденные состояния лежат значительно выше. Восприимчивость TmGeG хорошо описывается зависимостью (31) с относительно большой величиной α . Неожиданной является сильная температурная зависимость восприимчивости HoGeG , поскольку нижнее состояние Ho^{3+} в предположении кубического кристаллического поля — немагнитный уровень ⁹⁹.

4. МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ИОНОВ Fe^{3+} В ТЕТРАЭДРАХ

В отличие от a -подрешетки, тетраэдрические места в структуре граната могут занимать лишь ионы Fe^{3+} . В табл. VIII приведены магнитные характеристики шести поликристаллических образцов с Fe^{3+} в тетраэдрах и различными немагнитными ионами в a - и c -подрешетках. В случае граната VI

Таблица VIII
Параметры решетки и магнитные характеристики гранатов с Fe^{3+}
в тетраэдрах ¹⁰⁰⁻¹⁰³

Гранат	a_0 , Å	T_N , °K	$-\Theta_p$, °K	$-J_1$, °K	$-J_2$, °K
I. $\text{Na}_3[\text{Te}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$	12,524	67	300	4,7—5,5	2,5—2,9
II. $\text{NaCa}_2[\text{Sb}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$	12,600	47	190	2,7—3,7	1,6—2,6
III. $\text{Ca}_3[\text{SnSb}](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$	12,634	40	136	1,6—3,0	1,0—1,7
IV. $\text{GdCa}_2[\text{Sn}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$	12,666	34,5	64	—	—
V. $\text{Ca}_3[\text{ZrSb}](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$	12,669	11 (?)	120	—	—
VI. $\text{YCa}_2[\text{Zr}_2](\text{Fe}_{2,75}\text{Ga}_{0,25})\text{O}_{12}$	12,68	7	40	0,59—0,65	0,30—0,34

в d -подрешетку введено небольшое количество Ga^{3+} , так как гранат $\text{YCa}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ не образуется. Определенные из температурной зависимости мёссбауэровских спектров величины T_N ¹⁰⁶, как видно из табл. VIII, коррелируют с изменением параметра решетки a_0 . Причем, эта зависимость довольно сильная: увеличение a_0 на $0,075$ Å приводит к уменьшению T_N на 20°K . Интересно отметить, что измерения магнитной восприимчивости и температурной зависимости модуля Юнга (E) образцов I—V не позволили определить их температуру Нееля ¹⁰¹ (рис. 29). Зависимости $\chi^{-1}(T)$ этих гранатов при $T > 100^\circ\text{K}$ следуют закону Кюри — Вейсса со значениями парамагнитной температуры Кюри Θ_p , приведенными в табл. VIII, а $E(T)$ не обнаруживает сколько-нибудь заметной нерегулярности вблизи T_N , как это наблюдается в случае гранатов с октаэдрическими $3d$ -ионами ⁵⁷.

Недавно в работах ^{101, 102} были предприняты подробные нейтронографические исследования гранатов с Fe^{3+} в тетраэдрах. Изучались образцы, приведенные в табл. VIII, за исключением IV, содержащего в додекаэдрах гадолиний. По нейтронографическим данным уточнена кристаллическая структура, проанализированы обменные связи между магнитными ионами в d -подрешетке (вычислены межатомные расстояния и валентные углы для каждой связи), определены магнитные структуры. Установлено, что во всех исследованных гранатах, за исключением $\text{Ca}_3\text{ZrSbFe}_3\text{O}_{12}$, в котором дальний магнитный порядок отсутствует, при низких температурах происходит антиферромагнитное упорядочение ионов Fe^{3+} с различными треугольными конфигурациями спинов. Магнитные структуры (рис. 30)

гранатов I, II, III различаются ориентацией спинов относительно кристаллографических осей и описываются шубниковской группой $R\bar{3}'$. Магнитная структура граната VI относится к шубниковской группе $R\bar{3}'$.

Магнитная структура граната I изображена на рис. 30, а, где показаны направления магнитных моментов двенадцати атомов, образующих

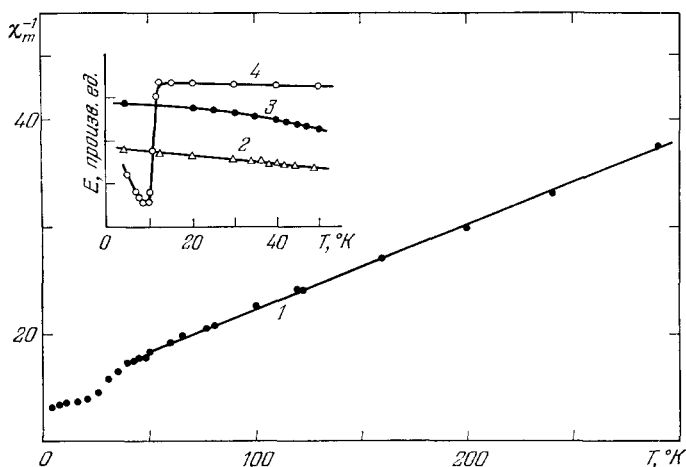


Рис. 29. Зависимость от температуры обратной молярной восприимчивости (1) и модуля Юнга (2) граната $\text{NaCa}_2[\text{Sb}_2](\text{Fe}^{3+})\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3[\text{SnSb}](\text{Fe}^{3+})\text{O}_{12}$ (3) и $\text{Ca}_3[\text{Fe}_2]\text{GeO}_{12}$ (4).

объемно-центрированные решетки Браве. Магнитные моменты остальных атомов получаются простыми трансляциями $1/2$, $1/2$, $1/2$. Спины всех атомов в этом гранате с точностью $0,7^\circ$ направлены по оси $[110]$. Магнитная структура гранатов II и III приведена на рис. 30, б. Направления спинов

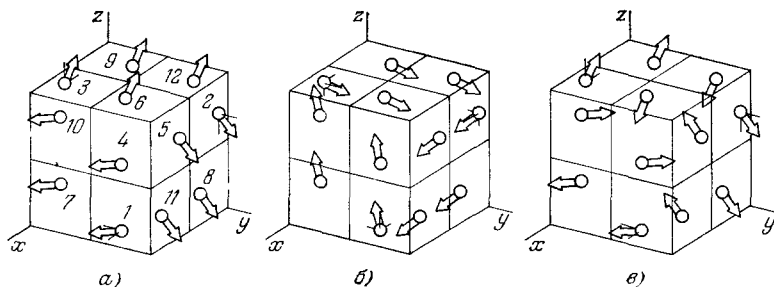


Рис. 30. Магнитные структуры гранатов I (а), II, III (б) и VI (в).
(Обозначения согласно табл. VIII.)

в этих гранатах близки к оси $[112]$. Для граната VI спины 24 атомов железа, входящие в элементарную ячейку, образуют три антиферромагнитные подрешетки, повернутые одна относительно другой на угол 120° (рис. 30, в), а спины всех атомов с точностью 5° лежат вдоль одной из осей $[110]$.

Полученные в работе ¹⁰² параметры обменного взаимодействия для гранатов с Fe^{3+} в d -подрешетке (табл. VIII), а также их сопоставление с геометрическими характеристиками соответствующих обменных связей, позволили авторам ¹⁰² сделать вывод о том, что взаимодействия между ионами Fe^{3+} с участием диамагнитного катиона (D) из октаэдрического узла и двух ионов кислорода ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-D-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$) являются преобладающими. Их энергия значительно превосходит энергию взаимодействий с участием

только двух промежуточных ионов кислорода ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$). Этот результат является довольно неожиданным и, очевидно, требует объяснения не только с точки зрения геометрии связей, но и на языке молекулярных орбиталей.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании имеющихся экспериментальных данных отметим теперь некоторые, на наш взгляд, наиболее важные и интересные особенности, позволяющие выделить антиферромагнитные гранаты среди довольно многочисленного класса магнитоупорядоченных диэлектриков.

1. Эти соединения являются исключительно удобными объектами для проверки различных моделей теории магнетизма и изучения магнитных фазовых переходов. Гранаты с высокоанизотропными ионами редких земель представляют собой изинговские антиферромагнетики, тогда как свойства гранатов с $3d$ -ионами хорошо описываются гейзенберговской моделью обменного взаимодействия.

2. Точность стехиометрического состава гранатов выгодно отличает их от других окисных соединений (например, шпинелей, перовскитов), которые легко образуют дефектные структуры. Это обстоятельство в сочетании с удобными в экспериментальном отношении точками Нееля позволяет использовать антиферромагнитные гранаты для получения количественных данных о магнитных фазовых переходах как первого, так и второго рода. Особенно интересным представляется изучение физических свойств в районе трикритических точек, в частности, в плане сравнения с трикритическим поведением смеси Ne^3-Ne^4 , для которой наблюдается хорошее согласие с теорией.

3. Специфика структуры граната позволяет вводить одни и те же магнитные ионы в различные кристаллографические позиции и, таким образом, исследовать эффекты кристаллических полей различной симметрии в антиферромагнетиках. При этом, имеется довольно многочисленный набор $3d$ - и $4f$ -ионов, что дает возможность изучать такие явления как «двухсинглетный магнетизм», эффект Яна — Теллера, ядерный антиферромагнетизм и т. д.

4. Сравнительно небольшие обменные поля (~ 100 кэ) и низкая анизотропия (~ 10 э) антиферромагнитных гранатов создают уникальные возможности экспериментального исследования фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем. По-видимому, в принципе, возможно создание гранатов, у которых будет наблюдаться переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в полях порядка нескольких десятков килоэрстед.

5. Следует отметить, что понимание механизма обменных взаимодействий в соединениях со структурой граната остается еще весьма далеким от совершенства. Для получения ясной картины косвенного обменного взаимодействия, которое реализуется в гранатах через два или даже три промежуточных звена (два иона кислорода и немагнитный катион), необходим анализ возможных спиновых конфигураций с учетом взаимодействий атомов всех решеток Браве и геометрических характеристик (межатомных расстояний и валентных углов). В этом отношении наибольшую информацию могут, по-видимому, дать нейтронографические исследования антиферромагнитных гранатов.

6. В настоящее время свойства соединений со структурой граната все чаще рассматриваются под углом зрения их практического использования. Уже сейчас диапазон применения гранатов исключительно широк: от материалов для оптических квантовых генераторов до многочисленных

устройств в каналах обработки СВЧ-сигналов. В последние годы открыты новые перспективы использования ферритов-гранатов (в виде монокристаллических пленок) в качестве материалов с цилиндрическими доменами для создания быстродействующих элементов памяти большой емкости. Пока, по-видимому, рано говорить о конкретном применении антиферромагнитных гранатов. Однако низкая магнитокристаллографическая анизотропия этих соединений, оптические свойства вблизи инфракрасной области¹⁰⁴ и специфические метамагнитные переходы стимулируют дальнейшее развитие работ по исследованию антиферромагнитных гранатов как новых магнитных материалов.

Дополнения при корректуре. 1 (к стр. 299). Рентгенографические исследования $MnGeG$ в интервале температур $4,2-300^\circ K$ ¹⁰⁵ установили в этом соединении тетрагональное искажение структуры, вызванное кооперативным эффектом Яна — Теллера.

2 (к стр. 299). В работе¹⁰⁶ получен спин-волновой вклад в теплоемкость $MnVG$. Величина обменного взаимодействия в спин-волновом приближении хорошо согласуется с соответствующими значениями, которые дает метод молекулярного поля.

3 (к стр. 308). Расчет спектра АФМР кубического антиферромагнетика с учетом магнитоупругого взаимодействия¹⁰⁷ показал, что H_A^2 имеет анизотропную часть, причем угловая зависимость H_A^2 в общем случае отлична от угловой зависимости анизотропной щели, обусловленной K_1 .

4 (к стр. 308). Определенные методом ЭПР параметры спин-гамильтониана для $FeGeG$ ¹⁰⁸ дают при $4,2^\circ K$ $K_1 \approx 65 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. По-видимому, для количественного согласия данных АФМР и ЭПР необходим учет второй константы анизотропии (K_2).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Neel, Ann. de Phys. 17, 61 (1932).
2. L. Landau, Sov. Phys. 4, 675 (1933).
3. С. В. Вонсовский, Магнетизм, М., «Наука», 1971.
4. А. С. Боровик-Романов, Антиферромагнетизм, серия «Итоги науки», (Физ.-матем. науки. 4), М., ВИНТИ, 1962.
5. В. В. Ерёменко, Введение в оптическую спектроскопию магнетиков, Киев, «Наукова думка», 1975.
6. А. Г. Гуревич, Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках, М., «Наука», 1973.
7. Г. А. Смоленский, В. В. Леманов, Г. М. Недлин, М. П. Петров, Р. В. Писарев, Физика магнитных диэлектриков, Л., «Наука», ЛО., 1974.
8. L. Neel, C.R. Ac. Sci. 239, 8 (1954).
9. R. Pautenet, J. Phys. et Radium 20, 388 (1959).
10. D. Boakes, G. Garton, D. Ryan, W. P. Wolf, Proc. Phys. Soc. 74, 663 (1959).
11. R. M. Bozorth, S. Geller, Phys. Chem. Sol. 11, 263 (1959).
12. S. Geller, R. M. Bozorth, M. A. Gilleo, C. E. Miller, J. Phys. and Chem. Sol. 12, 141 (1959).
13. W. P. Wolf, M. Ball, M. T. Hutchings, M. J. M. Leask, A. F. G. Wyatt, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 443 (1962).
14. M. Ball, G. Garton, M. J. M. Leask, D. Ryan, W. P. Wolf, J. Appl. Phys. 32, 267S (1961).
15. A. H. Cooke, T. L. Thorp, M. R. Wells, Proc. Phys. Soc. 92, 400 (1967).
16. D. G. Onn, H. Meyer, J. P. Remeika, Phys. Rev. 156, 663 (1967).
17. A. Herpin, P. Meriel, C.R. Ac. Sci. 259, 2416 (1964).
18. F. Bertaut, E. Forrat, ibid. 243, 1219 (1956).
19. M. Boll, W. P. Wolf, A. F. G. Wyatt, Phys. Lett. 10, 7 (1964).
20. M. J. Filippi, C.R. Ac. Sci. B273, 72 (1972).
21. J. P. Redoules, P. Carrara, A. R. Fert, M. C. Lannusse, J. Mischler, J. de Phys. 33, 281 (1972).
22. A. Gavignet-Tillard, J. Hammann, L. De Seze, ibid. 34, 27 (1973).

23. A. G a v i g n e t - T i l l a r d, J. H a m m a n n, L. D e S e z e, in: Proc. of Intern. Conf. of Magnetism (ICM-73), v. 1, M., Nauka, 1974, p. 374.
24. J. H a m m a n n, P. M a n n e v i l l e, in: Low Temperature Physics LT-13, v. 2, New York—London (1974), p. 328.
25. J. H a m m a n n, P. M a n n e v i l l e, J. de Phys. **34**, 645 (1973).
26. H. W. C a p e l, Physica **31**, 1152 (1965).
27. P. B i d a u x, P. C a r r a r a, B. V i v e t, *ibid.* **29**, 357 (1968).
28. B. S c h n e i d e r, D. P. L a n d a u, B. E. K e e n, W. P. W o l f, Phys. Lett. **23**, 210 (1966).
29. J. A. K o n i n s t e i n, G. S c h a a c k, Phys. Rev. **B2**, 1242 (1970).
30. P. B i d a u x, A. G a v i g n e t - T i l l a r d, J. H a m m a n n, J. de Phys. **34**, 19 (1973).
31. R. B i d a u x, B. V i v e t, *ibid.* **29**, 57 (1968).
32. M. B a l l, M. J. M. L e a s k, W. P. W o l f, A. F. G. W y a t t, J. Appl. Phys. **34**, 1104 (1963).
33. D. P. L a n d a u, B. E. K e e n, B. S c h n e i d e r, W. P. W o l f, Phys. Rev. **B3**, 2310 (1971).
34. G. F. T u t h i l l, F. H a r b u s, H. E. S t a n l e y, Phys. Rev. Lett. **31**, 527 (1973).
35. D. R. N e l s o n, J. R u d n i c k, *ibid.* **35**, 178 (1975).
36. V. J. E m e r y, Phys. Rev. **B11**, 3397 (1975).
37. J. C. N o r v e l l, W. P. W o l f, L. M. C o r l i s s, J. M. H a s t i n g s, R. N a t h a n s, *ibid.* **186**, 557, 567 (1969).
38. A. T. S k j e l t o r p, R. A l b e n, W. P. W o l f, AIP Conf. Proc. **18**, 770 (1974).
39. N. G i o r d a n o, W. P. W o l f, Phys. Rev. Lett. **35**, 799 (1975).
40. J. F. D i l l o n, E. Y i C h e n, W. P. W o l f, *цит. в* ²³ сборник, с. 38.
41. J. F. D i l l o n, E. Y i C h e n, N. G i o r d a n o, W. P. W o l f, Phys. Rev. Lett. **33**, 98 (1974).
42. M. B l u m e, L. M. C o r l i s s, J. M. H a s t i n g s, E. S c h i l l e r, *ibid.* **32**, 544.
43. M. B l u m e, R. A l b e n, L. M. C o r l i s s, J. M. H a s t i n g s, Phys. Rev. **B11**, 295 (1975).
44. W. P. W o l f, in: Magnetism and Magnetic Materials, 1974 (20th Ann. Conf. AIP), N.Y., 1975, p. 255.
45. B. E. K e e n, D. P. L a n d a u, W. P. W o l f, Phys. Lett. **23**, 202 (1966).
46. W. P r a n d l, Zs. Krist. **134**, 333, 344 (1971).
47. И. С. Л ю б у т и н, А. П. Д о д о к и н, Кристаллография **15**, 1249 (1970).
48. А. П. Д о д о к и н, И. С. Л ю б у т и н, Л. М. Б е л я е в, В. П. П е ш к о в, ЖЭТФ **63**, 1393 (1972).
49. W. P r a n d l, Phys. Stat. Sol. **55**, K159 (1973).
50. R. P l u m i e r, *ibid.* **12**, 109 (1973).
51. Т. В. В а л я н с к а я, В. П. П л а х т и й, В. И. С о к о л о в, ЖЭТФ **70**, 2279 (1976).
52. Б. В. М и л ь, в кн. Магнитные и кристаллографические исследования ферритов, М., Изд-во Моск. ун-та, 1971, с. 56.
53. S. G e l l e r, Zs. Krist. **125**, 1 (1967).
54. Б. В. М и л ь, Г. Р о н н и г е р, в кн. Физика и химия ферритов, М., Изд-во Моск. ун-та, 1973, с. 98.
55. Л. М. Б е л я е в, И. С. Л ю б у т и н, Б. В. М и л ь, В. А. П о в и ц к и й ФТТ **11**, 795 (1969).
56. Е. Л. Д у х о в с к а я, Б. В. М и л ь, Кристаллография **19**, 84 (1974).
57. К. П. Б е л о в, Б. В. М и л ь, Г. Р о н н и г е р, В. И. С о к о л о в, Т. Д. Х и е н, ФТТ **12**, 1761 (1970).
58. Г. Р о н н и г е р, Б. В. М и л ь, В. И. С о к о л о в, Кристаллография **19**, 361 (1974).
59. I. V. G o l o s o v s k y, V. P. P l a k h t y, B. V. M i l l, V. I. S o k o l o v, O. I. S h e v a l e e v s k i i, Sol. State Comm. **14**, 309 (1974).
60. R. P l u m i e r, *ibid.* **10**, 5 (1972).
61. В. П. П л а х т и й, И. В. Г о л о с о в с к и й, В. А. К у д р я ш е в, О. П. С м и р н о в, Письма ЖЭТФ **16**, 276 (1972).
62. Р. П. О з е р о в, Н. В. Ф а д е е в а, *ibid.*, с. 282.
63. R. P l u m i e r, Sol. State Comm. **9**, 1723 (1971).
64. W. P r a n d l, *ibid.* **10**, 529 (1972).
65. Дж. С м а р т, Эффективное поле в теории магнетизма, М., «Мир», 1968.
66. В. П. П л а х т и й, Автореферат канд. диссертации, Л., ЛИЯФ, 1973.
67. Л. Г. М а м с у р о в а, Автореферат канд. диссертации, М., МГУ, 1975.
68. А. А б р а г а м, Б. Б л и н и, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 2, М., «Мир», 1973.

79. В. П. Плахтий, И. В. Голосовский, ФТТ 14, 2760 (1972).
60. H. Saji, Y. Hanayama, T. Yamagaya, M. Asanuma, Phys. Lett. A34, 349 (1974).
71. A. Abragam, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951).
72. S. Geschwind, Phys. Rev. 121, 363 (1961).
73. V. I. Sokolov, H. Szymczak, W. Wardzynski, Phys. Stat. Sol. b55, 781 (1973).
74. J. R. Chamberlain, R. W. Cooper, Proc. Phys. Soc. 87, 967 (1966).
75. P. Novak, V. Navlicek, Czech. Phys. J. 26, 4 (1976).
76. M. D. Sturge, F. R. Merritt, J. C. Hensel, J. P. Remeika, Phys. Rev. 180, 402 (1969).
77. V. Navlicek, P. Novak, Czech. Phys. J. 24, 188 (1974).
78. Л. Г. Мамсурова, В. И. Соколов в кн. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по физике низких температур, Донецк, 1972, с. 195.
79. Y. Allain, M. Lecomte, Sol. State. Comm. 14, 119 (1974).
80. К. П. Белов, Т. В. Валянская, Л. Г. Мамсурова, В. И. Соколов, ЖЭТФ 65, 1133 (1973).
81. Л. Г. Мамсурова, Е. М. Сперанская, ФТТ 16, 3603 (1974).
82. Л. Г. Мамсурова, В. И. Соколов, Е. М. Сперанская, ЖЭТФ 69, 666 (1975).
83. Т. В. Валянская, Б. В. Милль, В. И. Соколов, ФТТ 18, 1272 (1976).
84. C. Domb, N. W. Dalton, Phys. Rev. 89, 873 (1966).
85. C. Domb, A. R. Miedema, Progr. Low. Temp. Phys. 4, 296 (1964).
86. H. W. Dalton, D. W. Wood, Proc. Phys. Soc. 90, 459 (1967).
87. К. П. Белов, Б. В. Милль, В. И. Соколов, О. И. Шевалеевский, Письма ЖЭТФ 20, 98 (1974).
88. Т. В. Валянская, Б. В. Милль, В. И. Соколов, О. И. Шевалеевский, в кн. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений, Баку, 1975, с. 89.
89. Д. Т. Теанеу, M. J. Freiser, Phys. Rev. Lett. 9, 912 (1962).
90. G. P. Rodrigue, H. Meyer, R. V. Jones, J. Appl. Phys. 31, 376 (1960).
91. L. Rimai, T. Kushida, Phys. Rev. 143, 160 (1966).
92. F. Euler, J. A. Bruce, Acta Cryst. 19, 971 (1965).
93. D. E. Eastman, M. W. Shafer, R. A. Figat, J. Appl. Phys. 38, 5209 (1967).
94. Б. В. Милль, ДАН СССР 165, 555 (1965).
95. К. П. Белов, Б. В. Милль, В. И. Соколов, Т. Д. Хиен, ФММ 27, 640 (1969).
96. L. Suchow, M. Kocka, J. Sol. State Chem. 5, 85 (1972).
97. К. П. Белов, В. И. Соколов, Т. Д. Хиен, ФТТ 10, 3706 (1968).
98. Т. В. Валянская, В. И. Соколов, ФТТ 18, 297 (1976).
99. K. R. Lea, M. J. Leask, W. P. Wolf, J. Phys. and Chem. Sol. 23, 1381 (1962).
100. А. П. Додокин, И. С. Любутин, Б. В. Милль, В. П. Пешков, ЖЭТФ 63, 1002 (1972).
101. В. П. Плахтий, И. В. Голосовский, М. Н. Бедризова, О. П. Смирнов, Б. В. Милль, В. И. Соколов, Н. Н. Парфенова, цит. в⁸⁸ сборник, с. 145.
102. В. П. Плахтий, И. В. Голосовский, М. Н. Бедризова, О. П. Смирнов, Б. В. Милль, В. И. Соколов, Н. Н. Парфенова, Препринт ЛИЯФ АН СССР № 240, Ленинград, 1976.
103. V. P. Plakhty, I. V. Golosovsky, Phys. State Sol. b53, K37 (1972).
104. D. J. Dentz, R. C. Puttbach, R. F. Bellt, AIP Conf. Proc., No 18, (pt. 2), 954 (1973).
105. З. А. Казей, Б. В. Милль, В. И. Соколов, Письма ЖЭТФ 24, 229 (1976).
106. Т. В. Валянская, В. И. Соколов, ФТТ 18, 3742 (1976).
107. А. Г. Березин, В. И. Соколов, В. Г. Шавров, О. И. Шевалеевский, в кн. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по физике низких температур, Минск, 1976, с. 643.
108. P. Novák, V. Navlicek, B. V. Mill, V. I. Sokolov, O. I. Shevalievskii, Sol. State Comm. 19, 631 (1976).