

Э37.611.45

**ВОЛНЫ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ И ЗОННЫЙ  
АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ В МЕТАЛЛАХ****Н. И. Куликов, В. В. Тугушев**

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	643
2. Модель «экситонного диэлектрика» — основа теоретического описания ВСП-состояния . . . . .	646
3. Антиферромагнетизм в хrome и его сплавах: эксперимент . . . . .	651
4. Особая топология поверхности Ферми хрома . . . . .	657
5. Несоизмеримая структура ВСП в хrome и его сплавах . . . . .	660
6. Свойства основного состояния и магнитные возбуждения в хrome . . . . .	666
7. Другие системы с ВСП-неустойчивостью . . . . .	671
8. Заключение . . . . .	676
Цитированная литература . . . . .	677

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Концепция волн спиновой и зарядовой плотности (ВСП и ВЗП) за последние годы приобрела большую популярность при рассмотрении электронных, магнитных и структурных фазовых переходов. Здесь мы попытаемся осветить наиболее интересные экспериментальные и теоретические результаты, достигнутые за последнее десятилетие в понимании свойств зонных антиферромагнетиков, испытывающих переход в состояние с ВСП. А именно, речь пойдет о трехмерных металлах, поверхность Ферми которых обладает почти конгруэнтными (совпадающими при трансляции на некоторый волновой вектор  $\tilde{Q}$ ) электронными и дырочными участками. Такая топология поверхности Ферми (ПФ) приводит к возможности триплетного электрон-дырочного спаривания с возникновением антиферромагнитной структуры, волновой вектор  $Q$  которой близок к  $\tilde{Q}$ .

Хорошо известно, что в теории зонного магнетизма существует приближенный критерий неустойчивости основного парамагнитного состояния относительно того или иного типа магнитного упорядочения (обобщенный критерий Хаббарда — Стонера). В частности, для антиферромагнитного перехода в простейшей модели с эффективным потенциалом межэлектронного взаимодействия  $I$  этот критерий имеет вид

$$I = I\chi(Q), \quad (1)$$

где  $\chi(Q)$  — магнитная восприимчивость невзаимодействующих квазичастиц в приближении Хартри — Фока,  $Q$  — характерный волновой вектор АФМ-структуры. Выполнение этого критерия определяется не только величиной  $I$  самой по себе, но и зависимостью восприимчивости  $\chi(q)$  от волнового вектора  $q$ . Если величина  $\chi(q)$  в силу какой-либо особенности топологии поверхности Ферми обладает резко выраженным максимумом при  $q = Q$ , то критерий неустойчивости может быть удовлетворен даже при малой величине  $I$  ( $I \ll N(0)^{-1}$ , где  $N(0)$  — плотность электронных состояний конгруэнтных

участков при энергии Ферми). Наличие малого параметра взаимодействия  $IN(0) \ll 1$  позволяет построить удачную теоретическую модель, которая имеет асимптотически точное решение в приближении среднего поля (модель «экситонного диэлектрика»). Эта модель, как показывает сравнение с экспериментом, достаточно хорошо работает для описания значительного класса реальных металлических антиферромагнетиков.

В предложенной Морией с соавторами самосогласованной теории спиновых флуктуаций (ССФ) (см. обзор <sup>51</sup>) особенности топологии поверхности Ферми зонных антиферромагнетиков не принимаются во внимание и выбор вектора  $Q$  АФМ-структуры постулируется в соответствии с той или иной экспериментальной ситуацией. При этом критерий антиферромагнетизма должен выполняться для сравнительно больших величин потенциала взаимодействия  $I$  ( $IN(0) \approx 1$ ), т. е. вне области применимости приближения среднего поля. Отсутствие малого параметра взаимодействия приводит к трудно контролируемым приближениям в теории ССФ.

В случае, когда потенциал взаимодействия достаточно велик ( $IN(0) > 1$ ), магнитные моменты уже не могут рассматриваться с ортодоксальных позиций зонного магнетизма (т. е. как полностью делокализованные) и необходим подход, сочетающий черты зонной и гейзенберговской моделей магнитного упорядочения. В работах многих авторов (история вопроса изложена в статье Мории <sup>9</sup>) построены различные варианты интерполяционных теорий, основанных на той или иной методике вычисления локальных спиновых флуктуаций (ЛСФ). Метод, предложенный Морией и Усами <sup>51</sup>, позволил установить связь между теориями ЛСФ и ССФ. При этом первая сводится ко второй при  $IN(0) - 1 \ll 1$ .

Для антиферромагнетиков теория ЛСФ была разработана Хасегавой <sup>52</sup> (см. также работу Гребенникова и др. <sup>56</sup>). В пределе  $IN(0) \gg 1$  эта теория сводится к схеме гейзенберговского антиферромагнетика с андерсоновским сверхобменным взаимодействием. Кроме того, для основного состояния при  $T = 0$  и произвольных  $IN(0)$  результаты этой теории совпадают с результатами приближения Хартри — Фока для модели Хаббарда.

Во всех перечисленных теоретических схемах основой описания системы взаимодействующих электронов служит одноузельная модель Хаббарда. Для описания «сильных» зонных магнетиков с более или менее определенными локальными моментами применение этих схем вполне оправдано, и определяющая роль локальных спиновых флуктуаций не вызывает сомнений. Однако в случае АФМ упорядочения слабым местом теорий типа ЛСФ является невозможность самосогласованного определения типа магнитной решетки. Магнитную сверхструктуру приходится задавать искусственным образом, например, разбивая решетку на два типа узлов в методе Хасегавы <sup>52</sup>. Фактически это связано с тем, что в узельном представлении для описания особенностей зонной структуры необходимо удерживать большое число недиагональных по узельным индексам интегралов перекрытия. Это приводит к необходимости детального учета межузельных электрон-электронных корреляций, который слишком сложен для практической реализации в теории ЛСФ.

По мнению авторов данного обзора, магнитные свойства почти всех известных зонных антиферромагнетиков тесно связаны с особенностями их зонной структуры. Именно особая топология ПФ (наличие почти конгруэнтных электронных и дырочных участков) ответственна за особенность в  $\chi(q)$ . При этом авторы отдают себе отчет в важности учета коллективных возбуждений вообще и в зонных антиферромагнетиках в частности. Однако анализ результатов расчетов электронной структуры реальных зонных антиферромагнетиков убеждает нас в том, что почти всегда важным фактором в формировании АФМ-упорядочения являются упомянутые выше особенности в топологии поверхности Ферми, которые необходимо учитывать в той же мере, как и спин-флуктуационные эффекты.

В данном обзоре не рассматриваются «сильные» зонные антиферромагнетики типа  $\gamma$ -Fe и Mn, в которых, возможно, существуют хорошо определенные локальные моменты выше точки Нееля. Можно предполагать, что именно для них эффекты, связанные с ЛСФ, являются основными, а зонный подход в духе ВСП вообще неприменим. Ниже речь пойдет о металлах, в которых выше точки Нееля локальные моменты практически отсутствуют, т. е. спиновые флуктуации почти полностью делокализованы. Именно такие системы и являются «истинными» зонными магнетиками, и их описание удобно проводить в рамках обычных представлений энергетической зонной структуры. Несомненно, что во многих случаях эффекты, связанные с особенностями зонной структуры, и спин-флуктуационные эффекты играют одинаково важную роль, но теоретическое описание этого промежуточного случая пока не разработано.

Среди чистых металлов единственным в указанном выше смысле зонным антиферромагнетиком является хром, уникальные магнитные свойства которого традиционно привлекают внимание теоретиков и экспериментаторов. Библиография работ по этому металлу превышает 500 наименований, а потому мы вынуждены ограничиться в основном работами последнего десятилетия (и то далеко не всеми!). Результаты более ранних работ частично отражены в ряде обзоров и статей полубзорного характера, посвященных электронной структуре и магнитным свойствам хрома (см., например, <sup>1, 2</sup>).

Измерения нейтронной дифракции на монокристаллах показали, что антиферромагнитное упорядочение в хrome существенно отличается от случая обычных антиферромагнетиков. Во-первых, в чистом хrome антиферромагнитная структура несоизмерима с ОЦК кристаллической решеткой <sup>3</sup>. Волновой вектор этой структуры направлен вдоль одной из осей типа (100), но его величина  $Q = \left(\frac{2\pi}{a}\right) (1 - \delta, 0, 0)$  ( $a$  — постоянная решетки,  $\delta = 0,048-0,05$  <sup>4</sup>) и слабо зависит от температуры (при  $T \approx T_N$ , где  $T_N$  — температура Нееля,  $\delta = 0,037$ ). Во-вторых, эти же измерения <sup>5</sup> продемонстрировали, что выше температуры Нееля не существует никаких локализованных магнитных моментов. Средний магнитный момент на атом Cr равен  $0,46\mu_B$  <sup>6</sup>, при этом максимальный магнитный момент составляет  $0,59\mu_B$  \*). Температура Нееля чистого Cr равна 312 К, но ниже 120 К поперечная модуляция магнитных моментов сменяется продольной модуляцией (спин-флип-переход). В настоящее время природа спин-флип-перехода окончательно не ясна, этот эффект специфичен для Cr и не имеет места для других систем, обсуждаемых в обзоре, а потому в дальнейшем мы на этом вопросе останавливаться не будем.

Интерпретация магнитных свойств хрома (а также его многочисленных сплавов) с точки зрения теории ВСП оказалась весьма плодотворной. В настоящем обзоре сделана попытка систематизации всех полученных в этой области результатов, большинство из которых базируется на модели «экситонного диэлектрика» (ЭД). Эта модель подробно обсуждается в гл. 2. Необходимо отметить, что большая часть экспериментальных результатов — концентрационные фазовые диаграммы сплавов хрома, переход из несоизмеримой в соизмеримую структуру, изменение магнитной структуры и свойств под давлением, аномалии в оптических свойствах, кинетические эффекты, поведение магнитной восприимчивости и др. — хорошо качественно, а в ряде случаев и количественно (см., например, гл. 3) описывается данной теоретической моделью.

В таблице приведены некоторые экспериментальные результаты, взятые из работы <sup>7</sup>, которые показывают влияние различных примесей переходных металлов на вектор  $Q$  и температуру Нееля. Подробный обзор фазовых диаграмм разбавленных сплавов хрома с переходными металлами был сделан в

\*) Изолированный ион хрома может иметь момент до  $3\mu_B$ .

Т а б л и ц а

Свойства сплавов Cr с переходными d-металлами<sup>7</sup>

Примесь	V	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni
$N_e$	—1	0	0	1	2	3	4
$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta c}\right) \cdot \frac{2\pi}{a} \cdot 10^{-3}$	—15	0	0	15	7	10	—8
$N_d$	—1	0	0	1	0,5	0,7	—0,6
$\mu_l$	0	0	0	0	1,5	2,0	0
$\Delta T_N$ на 0,5%, К-эксперимент	—62	—7	—10,5	77	—12	—18	—75
$\Delta T_N$ на 0,5%, К-жесткая зона	—70	0	0	70	35	49	—52

$N_e$  — число избыточных d-электронов;  $N_d$  — число d-электронов на одну примесь, попадающих в d-зону Cr;  $\mu_l$  — локальный момент на одну примесь;  $c$  — концентрация примеси.

работе <sup>8</sup>. В этой же таблице приведены результаты расчета изменения  $T_N$  в рамках приближения жесткой зоны. Отсюда видно, что приближение жесткой зоны вполне удовлетворительно для сплавов с V, Mn и отчасти для Ni, эффекты рассеяния на изoeлектронных примесях относительно малы (сплавы с Mo и W), но в случае сплавов с ферромагнитными 3d-металлами, обладающими локальными магнитными моментами (Fe и Co), модель жесткой зоны абсолютно непригодна. Сплавы с непереходными металлами (Al, Ge, Si, Ga, Sb) также не описываются этим приближением.

Совершенно необычный вид фазовых диаграмм сплавов хрома с непереходными металлами, например, CrSi и CrAl, а также аномалии кинетических эффектов и магнитных свойств сплава CrFe не укладываются в рамки существующих теоретических представлений (или, возможно, эти результаты были неправильно интерпретированы). Далека от разрешения также проблема интерпретации некоторых нейтронографических измерений в несоизмеримых структурах, что связано с отсутствием разработанной теории, описывающей коллективные возбуждения в таких структурах.

Хотя основной материал обзора иллюстрирует применение теории ВСП-неустойчивости к физическим свойствам хрома и его разбавленных сплавов, существуют и другие металлические системы, в которых имеет место переход в состояние с ВСП. К таким веществам относятся сульфиды и селениды ванадия ( $V_3S_4$ ,  $V_3Se_4$ ,  $V_5S_8$ ,  $V_5Se_8$ ), диборид хрома  $CrB_2$ , интерметаллическое соединение из группы фаз Лавеса  $TiBe_2$ , геликоидальный магнетик  $MnSi$  и ряд других металлов. Однако физические свойства этих веществ пока менее изучены, и одной из целей обзора является привлечение внимания исследователей к этим системам.

## 2. МОДЕЛЬ «ЭКСИТОННОГО ДИЭЛЕКТРИКА» — ОСНОВА ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ВСП-СОСТОЯНИЯ

В 1962 г. Оверхаузер <sup>10</sup> показал, что парамагнитное основное состояние однородного электронного газа, описываемое в рамках приближения Хартри—Фока, неустойчиво относительно образования ВСП. Эта неустойчивость, вообще говоря, исчезает при учете экранирования обменного и кулоновского взаимодействий <sup>11</sup>. Однако эффекты зонной структуры могут стабилизировать ВСП-состояние <sup>12,13</sup>, как это и имеет место, например, в хrome.

Наиболее подходящей моделью для качественного описания перехода в состояние с ВСП является модель «экситонного диэлектрика» (ЭД), предложенная Келдышем и Копаевым <sup>14</sup> (см. также работы Гальперина и Райса <sup>15</sup>, де Клуазо <sup>16</sup> и Козлова, Максимова <sup>17</sup>). В этой модели рассматриваются взаимодействующие электроны и дырки, закон дисперсии которых обладает свойством

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}) = -\varepsilon_2(\mathbf{k} + \mathbf{Q}). \quad (2)$$

При этом равенство (2) выполняется для достаточно большого числа векторов  $\mathbf{k}$ , лежащих вблизи поверхности Ферми. В трехмерной системе такая ситуация возможна, например, для сферических электронных и дырочных ПФ или при наличии конгруэнтных участков.

В модели ЭД возможны четыре типа фазовых переходов <sup>15,18</sup>: переходы в ВСП- и ВЗП-состояния, характеризующиеся действительными параметрами порядка, и в два состояния с мнимыми параметрами порядка. Гамильтониан модели ЭД имеет вид <sup>19</sup>

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i, \mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_i(\mathbf{k}) a_{i\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) a_{i\sigma}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} [g_1 a_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) a_{2\sigma'}^\dagger(\mathbf{k}') a_{2\sigma}(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) \times \\ & \times a_{1\sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q})] + g_2 [a_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) a_{1\sigma'}^\dagger(\mathbf{k}') a_{2\sigma}(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) a_{2\sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \text{к.с.}] + \\ & + g_2 [a_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) a_{2\sigma'}^\dagger(\mathbf{k}') a_{1\sigma}(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) a_{2\sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \text{к.с.}] + \\ & + \lambda_{12} \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} [a_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) a_{2\sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \text{к.с.}] + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}; \quad (3) \end{aligned}$$

здесь  $a_{1,2}^\dagger$  и  $a_{1,2}$  — операторы рождения и уничтожения электронов и дырок в зонах 1 и 2 соответственно,  $g_1$  — константа экранированного межзонного кулоновского взаимодействия типа плотности — плотности,  $g_2$  — константа взаимодействия, описывающая межзонный переход пары частиц,  $\lambda_{12}$  — константа электрон-фононного межзонного взаимодействия,  $\omega_{\mathbf{q}}$  — затравочная фононная частота,  $u_{\mathbf{q}}$  — оператор смещения иона. Для простоты все константы в модели ЭД принимаются не зависящими от импульсов (предполагается эффективное усреднение по углам на поверхности Ферми), т. е. взаимодействия считаются короткодействующими.

Переход в состояние ВСП характеризуется эффективной константой  $g_t = g_1 + g_2$ , в состоянии ВЗП — константой

$$g_s = g_1 + g_2 + 4 \left( \frac{\lambda_{12}^2}{\omega_Q} - g_2 \right)$$

При слабом электрон-фононном взаимодействии  $\lambda_{12}^2/\omega_Q < g_2$  состояние с ВСП (при  $g_2 > 0$ ) является наиболее выгодным, так как ему соответствует большая константа и большая температура перехода  $T_N$ . Именно этот случай и будет рассматриваться в дальнейшем. Состояния с мнимым параметром порядка при  $g_2 > 0$  менее выгодны, чем ВСП, так как им отвечает эффективная константа  $g_{\text{ин}} = g_1 - g_2$ . Ниже они не рассматриваются. Подробный анализ констант взаимодействия в модели ЭД был выполнен недавно в <sup>20</sup>.

Модель ЭД допускает асимптотически точное решение при  $gN(0) \ll 1$  ( $N(0)$  — приведенная плотность состояний на ПФ). Это решение получено в рамках теории среднего поля <sup>19</sup>, и соответствующий математический аппарат аналогичен методу Горькова в теории сверхпроводимости <sup>21</sup>. Ниже мы рассмотрим подробно случай так называемой соизмеримой (удвоенной) антиферромагнитной структуры, когда  $\mathbf{Q} = \pm \mathbf{G}/2$ ,  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки кристалла.

В приближении среднего поля можно перейти от гамильтониана (3) к эффективному гамильтониану для электронов, движущихся в обменном

поле  $\Delta_t$  с компонентами  $\Delta_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = (\Delta_{t\mathbf{q}}\hat{\sigma})_{ij}^{\alpha\beta}$ :

$$H_{\text{eff}} = H_0 - \sum_{\alpha, \beta, \mathbf{k}, \mathbf{q}, i, j} (\Delta_{t\mathbf{q}}\hat{\sigma})_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\mathbf{k}+(\mathbf{q}/2)}^{\dagger} a_{j\beta\mathbf{k}-(\mathbf{q}/2)} + \\ + \frac{1}{g_t} \sum_{\mathbf{q}, \alpha, \beta, i, j} (\Delta_{t\mathbf{q}}\hat{\sigma})_{ij}^{\alpha\beta} (\Delta_{t, -\mathbf{q}}\hat{\sigma})_{ji}^{\beta\alpha}. \quad (4)$$

Уравнение самосогласования при  $T = 0$  может быть получено вариацией  $\langle H_{\text{eff}} \rangle$  по параметру  $\Delta_{ij\mathbf{q}}^{\alpha\beta}$ . При конечной температуре следует варьировать не энергию, а отвечающую (4) свободную энергию  $F$ . Уравнение самосогласования в этом случае выражается через сумму по мнимым частотам

$$\omega_n = \pi T (2n + 1), \quad n=0, \pm 1, \dots, \quad (5)$$

$$\Delta_{12\mathbf{q}}^{\alpha\beta} = g_t T \sum_{n, \mathbf{k}} G_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega_n), \quad (6)$$

где  $G_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega_n)$  — температурные функции Грина.

Можно показать, что в случае линейно поляризованной синусоидальной антиферромагнитной структуры выбор  $\mathbf{q} = \pm \mathbf{Q}$  является точно удовлетворяющим уравнению самосогласования. При этом

$$\Delta_{ij, \pm \mathbf{Q}}^{\alpha\alpha} = -\Delta_{ij, \pm \mathbf{Q}}^{-\alpha, -\alpha} = \Delta_{t, \pm \mathbf{Q}} \sigma^z \quad (7)$$

и направление вектора локальной намагниченности  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  (или, что то же самое,  $\Delta_{t\mathbf{Q}}$ ) выбрано вдоль оси квантования  $z$ .

Отметим, что (7) — далеко не единственная возможная магнитная структура, описываемая гамма-тоннажом (3).

Сейчас нас интересует только синусоидальная линейно поляризованная ВСП с  $\mathbf{q} = \pm \mathbf{G}/2$ , когда при  $\Delta_{t, \pm \mathbf{Q}} \neq 0$  в направлении вектора  $\mathbf{G}$  происходит удвоение магнитного периода кристалла.

Теперь вернемся к проблеме вычисления величины  $\Delta_t$ . Имея в виду дальнейшие приложения к реальным металлам с ВСП, необходимо учесть возможность несовпадения электронной и дырочной поверхностей, которое реально всегда имеет место. Самое простое — ввести для этого не зависящую от импульсов величину  $\mu_0$ , имеющую ясный физический смысл. Пусть законы дисперсии электронов в зонах 1 и 2 для простоты изотропны, т. е.

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m^*} - \varepsilon_{F1}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_2(\mathbf{k} - \mathbf{Q}) = -\frac{k^2}{2m^*} + \varepsilon_{F2}; \quad (9)$$

$m^*$  — эффективная масса,  $m_1^* = m_2^* = m^*$ , но можно рассмотреть и более общую ситуацию. Вводя величины  $2\mu_0 = \varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2}$  и  $2\varepsilon_F = \varepsilon_{F1} + \varepsilon_{F2}$ , придем к следующей записи:

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}) = \xi_{\mathbf{k}} - \mu_0, \quad (10)$$

$$\varepsilon_2(\mathbf{k} - \mathbf{Q}) = -\xi_{\mathbf{k}} - \mu_0, \quad \xi_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m^*} - \varepsilon_F, \quad (11)$$

т.е.  $\mu_0$  играет роль химического потенциала.

Мы не будем здесь заниматься выводом уравнения типа БКШ для параметра порядка  $\Delta_t$ , а отошлем читателя к подробной работе<sup>19</sup>. Это уравнение имеет вид

$$\Delta_t = g_t N(0) \int_0^W \frac{\Delta_t}{2\varepsilon_{\mathbf{k}}} \left( \text{th} \frac{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \mu}{2k_B T} + \text{th} \frac{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \mu}{2k_B T} \right) d\xi_{\mathbf{k}}, \quad (12)$$

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_t^2}. \quad (13)$$

Величина  $\mu$  в уравнении (12), вообще говоря, не совпадает с  $\mu_0$ , поскольку химический потенциал системы меняется из-за изменения электронного спектра (в меру  $\Delta_t^2$ ) так, чтобы полное число частиц сохранялось и не зависело от  $\Delta_t$ . Величина  $W$  — эффективная энергия обрезания кулоновского взаимодействия, она является параметром модели. Удобнее, однако, перейти к универсальной энергетической масштабной характеристике

$$\Delta_0 = 2W \exp \left[ -\frac{1}{g_t N(0)} \right]. \quad (14)$$

Величина  $\Delta_0$  является решением (12) при  $T = 0$ ,  $\mu = 0$ . Удобно также ввести универсальную температурную характеристику

$$\hat{T}_N = 0,57\Delta_0. \quad (15)$$

Температура  $\hat{T}_N$  — это температура перехода в состояние ВСП при идеальном совпадении поверхностей Ферми ( $\mu = 0$ ).

Предполагая, что фазовый переход в состояние ВСП происходит вторым родом, получим из (12) уравнение для температуры Нееля  $T_N$ . Сократим правую и левую части на  $\Delta_t$ , а в оставшемся выражении положим  $\Delta_t = 0$  и  $\mu = \mu_0$ . Тогда получим

$$-\ln \frac{T_N}{\hat{T}_N} = \operatorname{Re} \left[ \Psi \left( \frac{1}{2} + i \frac{\mu_0}{\pi k_B T_N} \right) - \Psi \left( \frac{1}{2} \right) \right]; \quad (16)$$

здесь  $\Psi(x)$  — дигамма-функция.

Решение (16) было получено Райсом<sup>22</sup> и Копаевым<sup>23</sup>. Это решение представлено графически на рис. 1. Линия  $T_N(\mu_0)$  ограничивает область сосуществования (С) фазы. Обращает на себя внимание наличие двузначности кривой  $T_N(\mu_0)$  при  $\mu_0 > \Delta_0/2$ . Райсом<sup>22</sup> было показано, что на самом деле при достаточно большой величине  $\mu_0 > \mu_0^*$  ( $\mu_0^* \approx 0,604 \Delta_0$ ) реализуется несоизмеримая структура ВСП, волновой вектор  $q$  которой не совпадает с  $G/2$ . На фазовой диаграмме  $T_N(\mu_0)$  возникает трикритическая точка ( $T_N^* \approx 0,31 \Delta_0$ ,  $\mu_0^* \approx 0,604 \Delta_0$ ), в которой сходятся линии переходов из парамагнитной (Р) в антиферромагнитную С-фазу и антиферромагнитную несоизмеримую (I) фазу и линия перехода между С- и I-фазами.

Рассмотрению несоизмеримой структуры ВСП и анализу фазовой диаграммы в различных моделях спектра будет посвящен специальный раздел данного обзора. Приведенная на рис. 1 линия перехода из Р- в I-фазу найдена Райсом в предположении, что Р—I-переход происходит вторым родом. Хотя это предположение оказалось неверным, линия перехода Р—I на рис. 1 все же дает ориентировочное представление об области существования I-фазы. Линия перехода С—I не была найдена Райсом, и, по-видимому, в его модели она не может быть корректно получена.

Следует сказать несколько слов о величине химического потенциала  $\mu$ , входящего в уравнение (13). Химический потенциал определяется условием сохранения полного числа частиц в системе. Допустим, что наряду с конгруэнтными участками спектра  $\varepsilon_1(k)$  и  $\varepsilon_2(k)$  имеются и другие зоны, не обладающие особенностями и не участвующие в формировании ВСП, со средней плотностью состояний на поверхности Ферми  $N_T(0)$ . Условие сохранения числа

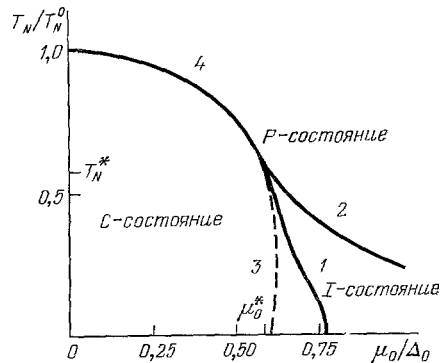


Рис. 1. Фазовая диаграмма модели ЭД.

1 — линия перехода в I-фазу в модели Райса<sup>22</sup>; 2 — линия перехода в I-фазу в модели октаэдров<sup>29</sup>; 3 — линия I—С-перехода в модели октаэдров<sup>29</sup>; 4 — линия перехода из Р- в С-фазу.

частиц может быть записано в этом случае (см. <sup>22</sup>) в следующем виде:

$$\delta n(\mu) + N_r(0)(\mu - \mu_0) = 0, \quad (17)$$

где

$$\delta n(\mu) = 2N(0) \int_0^\infty d\zeta_k \{ [n(\tilde{\epsilon}_k - \mu) + n(-\tilde{\epsilon}_k - \mu)] - [n(\zeta_k - \mu_0) + n(-\zeta_k - \mu_0)] \}, \quad (18)$$

$n(x)$  — фермиевская функция.

Если  $N_r(0) \ll 2N(0)$ , то величина химического потенциала  $\mu$  может сильно изменяться при возникновении ВСП ( $\Delta_t \neq 0$ ), и уравнение (17) надо решать совместно с (13). Если же  $N_r(0) \gg 2N(0)$ , то изменением  $\mu$  по сравнению с  $\mu_0$  можно пренебречь в меру малости параметра  $\beta^{-1}$ , где  $\beta = N_r(0)/2N(0)$ ; по терминологии <sup>22</sup>  $\beta$  называется мощностью электронного «резервуара». В реальных системах с ВСП параметр  $\beta$  может быть любым, например, в хроме  $\beta \sim 1$ , однако все качественные результаты модели ЭД можно получить в предельных случаях  $\beta = 0$  и  $\beta = \infty$  (т. е.  $\mu = \mu_0$ ).

В предположении  $\beta = \infty$  результаты получаются обычно более близкими к реальности, чем в обратном пределе  $\beta = 0$ . Это связано с учетом влияния той части поверхности Ферми металла, которая не принимает участия в формировании ВСП, а эта часть ПФ, как правило, значительна.

Еще одно усложнение, которое необходимо ввести в простейшую модель ЭД, связано с рассеянием на примесях. В случае сплава необходимо учитывать два эффекта: рассеяние на примеси и изменение химического потенциала  $\mu_0$ , которое происходит всегда, за исключением случая изоэлектронных примесей, например, Mo и W в Cr. Влияние рассеяния на немагнитных примесях на фазовые переходы в модели ЭД изучалось в работах Зиттарца <sup>24</sup> и Кюпаева с соавторами <sup>25</sup>.

К гамильтониану (3) необходимо добавить член

$$H_{\text{imp}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, i, j, \alpha} U^{ij}(\mathbf{q}) a_{i\alpha}^+(\mathbf{k}) a_{j\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad (19)$$

$$U^{ij}(\mathbf{q}) = \sum_m \int \varphi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \varphi_{j, \mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (20)$$

где  $m$  — номер узла, в котором расположена примесь,  $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  — ее потенциал. Обычно ограничиваются только внутризонными компонентами  $U^{ij}(\mathbf{q})$ , что упрощает задачу, но, вообще говоря, межзонные компоненты типа  $U^{12}(\mathbf{q})$  не содержат малости <sup>25</sup>.

Учитывая только внутризонное рассеяние на немагнитной примеси в борновском приближении, можно получить следующее уравнение для температуры перехода в С-фазу:

$$-\ln \frac{T_N}{T_N^0} = \text{Re} \left[ \Psi \left( \frac{1}{2} + i \frac{\mu_0}{2\pi k_B T_N} + \frac{1}{4\pi k_B T_N} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} \right) \right], \quad (21)$$

где  $1/2 \tau = \pi N(0) \langle (U^{ii})^2 \rangle$  — обратное время релаксации импульса при рассеянии электрона на примеси (для простоты  $U^{11} = U^{22}$ ). Можно включить в  $\tau$  также рассеяние на фононах и тем самым учесть температурную зависимость  $\tau(T)$ . В пределе очень низких концентраций примеси  $c \ll 1$  и для  $\mu_0 = 0$  нетрудно получить <sup>25</sup>

$$-\ln \frac{T_N}{T_N^0} = \frac{\pi}{4\pi k_B T_N}, \quad (22)$$

т. е. примесное рассеяние в простейшем приближении уменьшает температуру перехода по сравнению со случаем чистого металла. Влияние примесного рассеяния на переход в I-фазу примерно такое же по порядку величины, что и оценка (22).



Существует ряд довольно тонких эффектов, связанных с возникновением локальных примесных состояний в модели ЭД. По существу, эти эффекты тесно связаны с фундаментальным вопросом о переходе металл—диэлектрик в неупорядоченных системах. Здесь имеется еще много нерешенных проблем, касающихся, в частности, бесщелевого режима, резонансных локализованных состояний вблизи дефекта, локальной перестройки зарядовой и спиновой плотностей и т. д. К сожалению, рамки данного обзора не позволяют нам подробно останавливаться на этих вопросах.

Интересной проблемой является учет температурной зависимости  $\tau$ . Поскольку реальная температура  $T_N$  в некоторых системах с ВСП не мала по сравнению с температурой Дебая (так, в хроме  $\theta_D \approx 630$  К,  $T_N \approx 312$  К), то учет рассеяния на фононах может значительно изменить  $T_N$ . В работе Фентона и Ливенса<sup>26</sup> была предпринята попытка учета этого эффекта в рамках метода Элиашберга, первоначально разработанного для сверхпроводников (см.<sup>27</sup>). В работе<sup>28</sup> авторы данного обзора поставили под сомнение радикальное изменение (приблизительно в пять раз), полученное в<sup>26</sup> путем численного расчета: анализ соответствующих членов в уравнениях Элиашберга показал, что процессы рассеяния на фононах в рамках двухзонной модели, учтенные в<sup>26, 28</sup>, не могут дать очень большой эффект в изменении  $T_N$  при разумном выборе константы электрон-фононного взаимодействия. Однако это не исключает возможности заметного изменения  $T_N$ , так как зависимость  $\tau(T)$ , входящая в уравнение (21), определяется всеми электронами вблизи поверхности Ферми и в значительной степени электронами резервуара. На наш взгляд, вполне достаточно включить эту зависимость прямо в уравнение (21), как это было сделано, например, в работе<sup>29</sup>.

### 3. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ В ХРОМЕ И ЕГО СПЛАВАХ: ЭКСПЕРИМЕНТ

Разбавленные сплавы хрома с различными металлами являются прекрасными объектами, сравнения эксперимента с теорией экситонного диэлектрика. При этом сплавы с немагнитными переходными металлами могут быть качественно описаны моделью жесткой зоны и, таким образом, изменение концентрации моделирует изменение параметра  $\mu_0$  (например, сплавы хрома с Мп, V, Re, Os и т. д.). С другой стороны, как отмечено выше, рассеяние на примесях также влияет на АФМ-структуру и температуру Нееля. Однако этот эффект для неизоэлектронных немагнитных примесей переходных металлов оказывается достаточно малым по сравнению с эффектом изменения положения химического потенциала. В то же время для Mo и W, изоэлектронных хрому, эффект рассеяния служит единственной причиной изменения параметров ВСП.

Сплавы, для которых пригодно описание в рамках модели жесткой зоны, могут быть разделены на два типа: сплавы Cr с металлами, расположенными справа от него в периодической системе, и сплавы с металлами, расположенными левее хрома. В первом случае положение химического потенциала повышается с ростом концентрации примеси вследствие увеличения электронной концентрации. Это приводит к выравниванию объемов электронной и дырочной поверхностей Ферми (см. ниже, гл. 4), увеличению  $\tilde{Q}$ , т. е. уменьшению  $\tilde{\delta}$ , так что при некоторой концентрации примеси в сплаве возникает совершенная АФМ-структура с магнитной сверхрешеткой типа CsCl. В таких сплавах ВСП соизмерима с кристаллической решеткой и имеет волновой вектор  $Q = \left(\frac{2\pi}{a}\right) (1, 0, 0)$ .

Например, в сплаве CrRe при увеличении концентрации Re от 0 до 0,8 ат. % получено<sup>30</sup>, что волновой вектор  $Q$  возрастает с температурой и концентрацией до критического значения  $0,97 \cdot \frac{2\pi}{a}$ , а затем скачком меня-

ется до  $\frac{2\pi}{a}$ . При этом переход между соизмеримой и несоизмеримой фазами имеет место в некотором интервале концентраций, т. е. имеет температурную границу, так что высокотемпературная фаза, возникающая из парамагнитного состояния, является соизмеримой, а низкотемпературная — несоизмеримой. Поскольку в чистом хроме переход происходит непосредственно между Р- и I-фазами, фазовая диаграмма сплава должна иметь трикритическую точку. На рис. 2 приведены примеры фазовых диаграмм разбавленных сплавов Cr с различными переходными металлами<sup>31</sup>.

Из рисунка видно, что все диаграммы сплавов I группы (немагнитные металлы с большей валентностью) имеют тройную точку и при достаточно

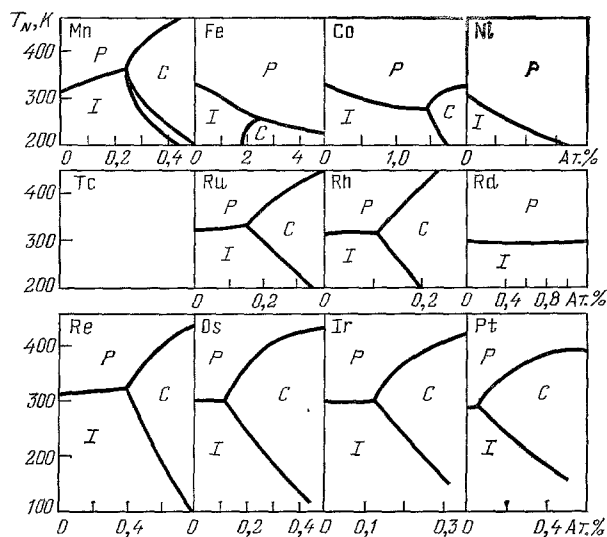


Рис. 2. Участки фазовых диаграмм сплавов хрома с переходными металлами<sup>31</sup>. Данные по сплаву CrTc отсутствуют.

больших концентрациях примеси в них реализуется соизмеримая АФМ-фаза. Напротив, сплавы II группы (металлы с меньшей валентностью) имеют фазовые диаграммы, характеризующиеся наличием только I-фазы, температура Нееля которой быстро падает с ростом концентрации примеси. Аналогичным образом ведут себя и изоэлектронные сплавы CrMo и CrW, но скорость уменьшения  $T_N$  здесь много меньше, так как она обусловлена только эффектами рассеяния.

Наиболее подробное нейтронографическое исследование сплавов хрома с немагнитными переходными металлами было проведено в работе<sup>32</sup>. Обнаружено, что с ростом концентрации примеси средний магнитный момент на атом для сплавов II группы убывает почти с такой же скоростью, что и температура Нееля, а для сплавов I группы возрастает, проходит через максимум, а затем практически не меняется (рис. 3). Соответственно, в сплавах II группы с ростом концентрации убывает и величина  $Q$ . На рис. 4 изображена зависимость  $Q$  от состава сплава при двух температурах ( $T \approx T_N$  и  $T \ll T_N$ ). Видно, что убывание величины  $Q$  в изоэлектронных сплавах также имеет место, хотя скорость его много меньше, чем в сплавах CrV.

В настоящий момент хорошо установлено, что в чистом Cr переход при  $T_N$  является переходом первого рода. Это стало очевидным после проведения измерений коэффициента теплового расширения, сжимаемости, теплоемкости и других термодинамических характеристик (см. ссылки в<sup>33</sup>). Однако необходимо подчеркнуть, что этот переход весьма близок к переходу второго рода. Например, энтальпия перехода составляет всего лишь 0,49 кал/моль, а объемный эффект превращения находится в пределах

$5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ . Обычно такими величинами пренебрегают при идентификации рода перехода.

В очень разбавленных сплавах хрома с металлами I группы и сплавах с металлами II группы сохраняется первый род перехода<sup>33</sup>. Например, в

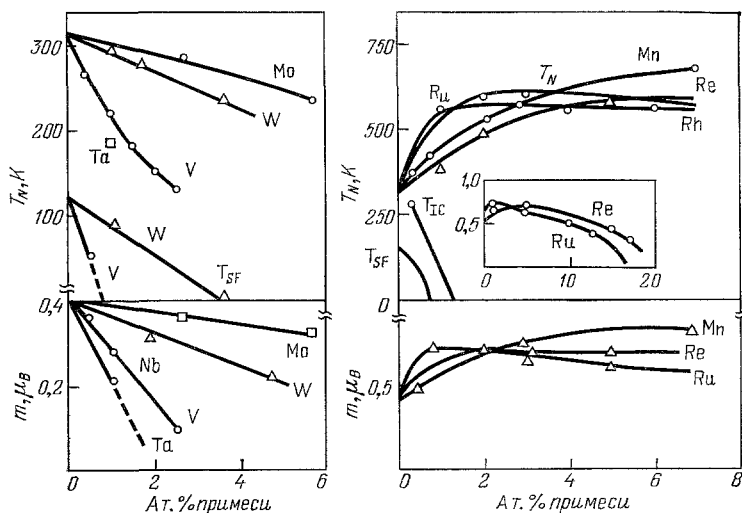


Рис. 3. Температуры перехода и значения спонтанного момента для сплавов хрома согласно данным работы<sup>32</sup>.

Показано также изменение температуры спин-флип-перехода  $T_{SF}$  и перехода между несоизмеримой и соизмеримой фазами  $T_{IC}$ .

сплавах CrRe обнаружено<sup>30</sup>, что при очень малых концентрациях Re переход происходит I родом, но при больших концентрациях ( $\sim 0,7$  ат. %), где Р-фаза переходит в С-фазу, род перехода не ясен, но крайне близок ко II роду.

Наиболее подробно вопрос о роде перехода между I- и С-фазами недавно был изучен в работе<sup>33</sup> для сплавов CrMn, где этот переход наблюдается в интервале концентраций от 0,3 до 1,1 ат. % Mn. При этих составах исследования проводились методами дифракции нейтронов<sup>32-35</sup>, магнитной восприимчивости<sup>34</sup>, теплового расширения<sup>33,36</sup>, электросопротивления<sup>33,38</sup>, и теплоемкости<sup>33,37</sup>. Существование большого гистерезиса перехода указывает на то, что переход происходит I родом. Однако сам по себе переход при  $T_{IC}$  не очень резок, и в некоторых случаях ширина перехода больше, чем гистерезис. Это может быть интерпретировано двумя способами: 1) как сосуществование С- и I-фаз в определенном интервале температур<sup>34,36</sup> и 2) как наличие неоднородности в распределении Mn по образцу<sup>39</sup>.

В<sup>33</sup> на основе исследования однородных и неоднородных по составу образцов сплава CrMn сделан вывод о том, что модель сосуществования I- и С-фаз не подтверждается экспериментом. Исследования проводились измерением нейтронной дифракции, термического расширения, сопротивления и теп-

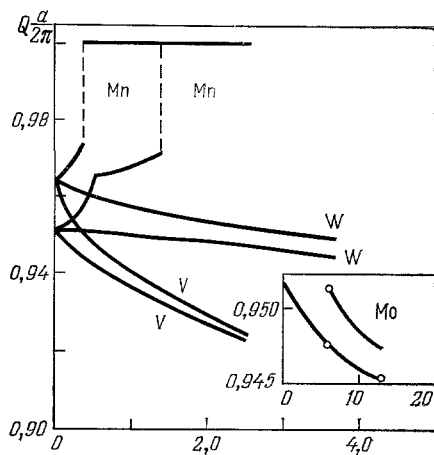


Рис. 4. Зависимость волнового вектора ВСП от состава сплавов хрома<sup>32</sup>.

Значение  $Q = 2\pi/a$  соответствует соизмеримой структуре. Верхние кривые относятся к измерениям, сделанным вблизи  $T_N$ , нижние — к низким температурам.

лоемкости. Получена скрытая теплота перехода, т. е. ясно установлено, что переход при  $T_{IC}$  происходит I родом.

Итак, мы видим, что сплавы Cr с металлами I и II групп имеют фазовые диаграммы, которые вполне описываются моделью ЭД. Важным тестом применимости теории является поведение таких сплавов под давлением. Первые измерения  $T_N$  под давлением в чистом Cr были сделаны методом дифракции нейтронов в <sup>43</sup> и ультразвуковым методом в <sup>44</sup>. Было получено, что  $T_N$  уменьшается под давлением с огромной, непропорциональной сжимаемости, скоростью  $-6,0$  К/кбар <sup>43</sup> и

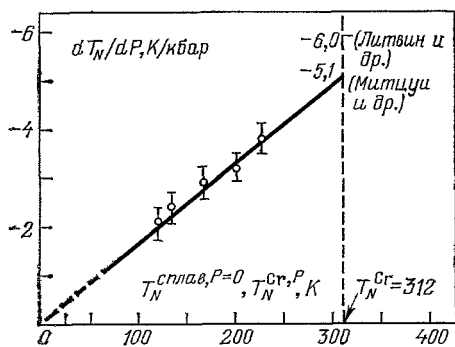


Рис. 5.  $dT_N/dP$  как функция  $T_N$  для сплавов CrV в пределе  $P \rightarrow 0$ .

Прямая линия — результаты измерений под давлением в <sup>50</sup> для чистого хрома, экспериментальные точки получены для CrV с различными концентрациями примеси в <sup>49</sup>. Указаны также значения  $dT_N/dP$ , полученные для чистого Cr в пределе  $P \rightarrow 0$ .

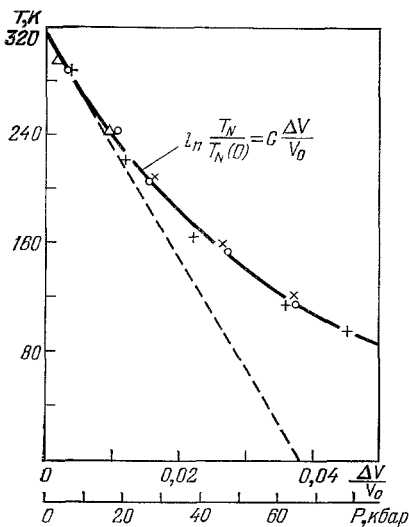


Рис. 6. Зависимость температуры Нееля хрома от атомного объема.

Экспериментальные точки работы <sup>50</sup> хорошо ложатся на экспоненциальную зависимость.

$-5,6$  К/кбар <sup>44</sup>. Почти одновременно с этими работами появилась работа <sup>45</sup>, где давление изменялось до 8 кбар и скорость убывания  $T_N$  составила  $-5,1$  К/кбар.

К настоящему времени проведены исследования  $T_N$  под давлением почти для всех разбавленных сплавов хрома. Сплавы I группы изучались в <sup>46</sup> (CrRe, CrMn, CrRu), где показано, что в I-фазе  $T_N$  также имеет наклон, близкий к  $-5$  К/кбар, но в C-фазе изменение  $T_N$  под давлением еще более быстрое. Показано также, что под давлением происходит переход от C- к I-фазе. В <sup>38</sup> также получено, что давление препятствует (по крайней мере до концентрации в 4 ат. % Mn) образованию C-фазы. Аналогичным является влияние давления на сплав CrOs <sup>47</sup>, а в изоэлектронном сплаве CrMo <sup>48</sup> давление до 3 кбар показало также слабое уменьшение  $dT_N/dP$  с увеличением концентрации Mo.

Влияние давления на сплавы Cr с металлами II группы (CrV) изучалось в <sup>49</sup>. Здесь было показано, что  $dT_N/dP$  является универсальной линейной функцией  $T_N$  (в I-фазе). Это означает, что измерения  $dT_N/dP$  в CrV в зависимости от концентрации ложатся на ту же прямую, что и измерения  $dT_N/dP$  в чистом Cr под давлением до 85 кбар <sup>50</sup> (рис. 5). В работе Маквана и Райса <sup>50</sup> было продемонстрировано, что экспериментальная зависимость  $T_N(P)$  хорошо описывается формулой

$$\ln \frac{T_N}{T_N(0)} = C \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (23)$$

где  $C = (B_0/T_N(0))(dT_N/dP)_0 = -26,5$  и  $(dT_N/dP)_0 = -5,1$  К/кбар,  $T_N(0) = 312$  К. Эти результаты представлены на рис. 6. Таким образом,

скорость убывания  $T_N$  под давлением существенно уменьшается с ростом давления.

Если допустить, что  $T_N$  описывается формулой теории ЭД в пределе  $\mu = 0$ , т. е. (16), а изменение эффективной константы от давления пропорционально изменению объема  $\Delta V/V_0$ , то зависимость (23) получается непосредственно.

Итак, теория ЭД точно предсказывает функциональную зависимость температуры Нееля от давления. В С-фазе большее по абсолютной величине значение  $dT_N/dP$ , очевидно, связано не только с уменьшением эффективной константы взаимодействия, но и с ростом  $\mu_0$  под давлением (влияние  $\mu_0$  не учи-

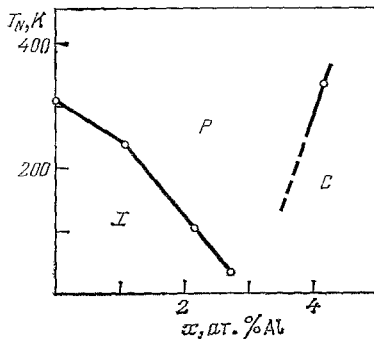


Рис. 7. Зависимость  $T_N(x)$  для сплава CrAl <sup>54</sup>.

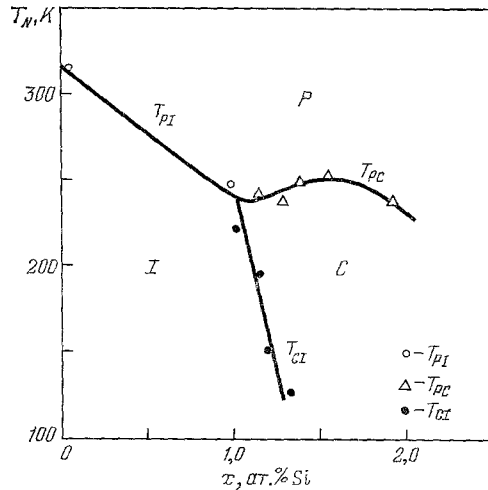


Рис. 8. Фазовая диаграмма для сплава CrSi <sup>64</sup>.

Переход  $T_{PC}$  — первого рода.

тывается зависимостью (23)). Последний фактор стабилизирует I-фазу под давлением, в согласии с уравнением состояния модели ЭД.

Значительный интерес вызывают необычные фазовые диаграммы сплавов хрома с непереходными элементами, которые не могут быть описаны в рамках простой модели ЭД, использованной выше. В настоящее время отсутствует какая-либо последовательная теоретическая интерпретация свойств этих сплавов. Кратко остановимся на основных экспериментальных фактах.

Одним из наиболее интересных сплавов этой группы является CrAl. Необычная фазовая диаграмма этого сплава представлена на рис. 7 <sup>54</sup>. Проведенные в недавних работах прецизионные измерения электросопротивления  $R(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  <sup>53-55</sup> при изменении температуры, концентрации и давления показали, что при  $x < 1,1\%$  скорость падения  $T_N$  составляет  $dT_N/dx \approx -60$  К/ат.%, при  $1,1 < x < 3\%$  — 120 К/ат.%, а при  $x > 3\%$   $T_N(x)$  растет со скоростью 300 К/ат.%. Под давлением происходит резкое увеличение барической производной  $dT_N/dP$  для  $x > 1,2\%$  (от  $-7$  К/кбар при  $x = 1,2\%$  до  $-25$  К/кбар при  $x = 2\%$ ), тогда как в интервале  $0 < x < 1,2\%$  барическая производная меняется мало. В этой же области концентраций вектор  $Q$  ВСП практически не меняется, а затем при переходе в С-фазу почти скачком становится равным  $2\pi/a$ . Кроме того, при  $x > 1,2\%$  наблюдались пологие, но хорошо заметные минимумы статической магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в парамагнитной области ( $T_{\min} \approx 600$  К).

Изоэлектронная фазовая диаграмма сплава CrGa <sup>57</sup> весьма похожа на диаграмму CrAl, но здесь минимум  $T_N$  менее резок. В то же время фазовая диаграмма сплава CrSi (рис. 8) отличается от ранее рассмотренных тем, что здесь все фазовые переходы происходят первым родом. Первый род перехода

из Р- в С-фазу, который имеет место при  $x > 1$  ат. % Si, доказан не только измерениями электросопротивления<sup>60</sup>, восприимчивости<sup>61</sup> и термоэдс<sup>62</sup>, но и прямыми измерениями скрытой теплоты превращения<sup>58</sup>. Очень сложное поведение обнаружено для CrSi под давлением. Нейтронная дифракция<sup>66, 67</sup> показала, что при  $x < 1,0\%$  и давлениях до 5 кбар I-фаза ВСП остается стабильной, хотя  $T_N$  слегка падает, что можно приписать увеличению  $\mu_0$  с ростом давления. Но при  $x > 1,0\%$  сначала (в области С-фазы) имеет место

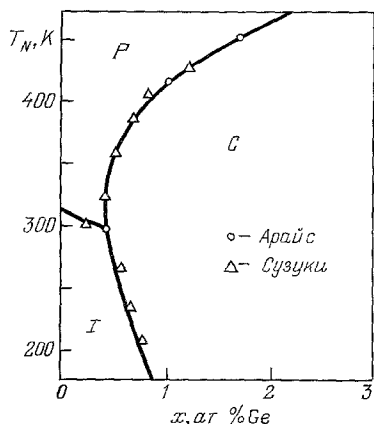


Рис. 9. Фазовая диаграмма для сплава CrGe<sup>68, 69</sup>.

уменьшение  $T_N$ , а при  $p > 1$  кбар ( $x = 1,4\%$ ) фазовая диаграмма сильно усложняется и последовательно (с уменьшением температуры) происходят переходы сначала в I-фазу, затем в смешанную I + С-фазу, а при повышенном до 2—3 кбар давлении еще и в С-фазу. Вектор Q ВСП в этой области концентраций ведет себя также весьма сложным образом. В области I-фазы ( $x < 1\%$ ) с ростом  $x$  происходит увеличение Q, т. е. заметна тенденция к переходу в С-фазу. Джаяраман и др.<sup>60</sup> предположили, что это является доказательством донорного характера Si в хrome, причем предполагалось, что кремний является примесью внедрения.

Уменьшение  $T_N$  при этом было бы связано только с влиянием рассеяния, так как  $\mu_0$  уменьшалась бы, что должно было увеличивать  $T_N$ . Недавние нейтронографические исследования<sup>65</sup> показали, что атомы Si (как и Al)

расположены в узлах решетки хрома, а потому причина донорного поведения Si не может быть связана с его межузельным расположением. Ясно, что простая двухзонная модель не может объяснить все особенности необычных диаграмм, представленных на рис. 7 и 8. Если в случае CrSi предположение о донорном характере примеси и использование модели ЭД с учетом рассеяния на примеси, фонах и наличия резервуара<sup>102</sup> позволили авторам<sup>58</sup> трактовать I род Р — С-фазового перехода как следствие влияния магнестрикции, то в случае CrAl мы имеем явное указание на изменение электронного состояния примеси при переходе из I- в С-фазу. Можно предположить, что вблизи атома Al в решетке Cr образуется локальное связанное состояние, и при малых концентрациях атомы Al влияют на состояние I-фазы как незаряженные примеси. Если допустить, что с ростом  $x$  уровень становится квазирезонансным, то из-за резкого возрастания рассеяния  $T_N$  быстро падает и ВСП-состояние может вообще исчезнуть. С дальнейшим ростом  $x$  локальный уровень окажется выше энергии Ферми, т. е. Al становится донорной примесью и исчезает резонансный характер рассеяния. Оба фактора ведут к росту  $T_N$  и стабилизации С-фазы ВСП.

В случае сплава CrGe фазовая диаграмма аналогична диаграмме CrMn (рис. 9)<sup>68, 69</sup>. В области I-фазы вектор Q растет с ростом  $x$ , а на линии перехода I — С скачком становится равным  $2\pi/a$ <sup>70</sup>. В области С-фазы магнитный момент (так же как и для Al, но не для Si) слегка возрастает с ростом  $x$ . Из этого следует предположение, что в CrGe локальный уровень с самого начала находится выше уровня Ферми и Ge является донором в сплаве, что подтверждается измерениями нейтронной дифракции под давлением<sup>71</sup>. Совершенно аналогичная ситуация имеет место в сплаве CrSb<sup>72</sup>.

В сплаве CrBe<sup>73</sup> С-фаза вообще не наблюдается,  $T_N$  медленно падает с ростом  $x$ , что, очевидно, связано с обычным рассеянием ВСП на дефектах. Заметим, что Be не имеет валентных электронов р-типа, в отличие от рассмотренных ранее непреходных элементов. Возможно, что именно р-орбитали ответственны за формирование локального уровня.

Еще более сложная ситуация возникает в разбавленных сплавах ( $x < 5\%$ )  $\text{CrCo}$  и  $\text{CrFe}$ , где примесные атомы явно имеют собственный локальный магнитный момент. Последовательной теории, объясняющей всю совокупность необычных свойств этих сплавов, в настоящее время не существует. На наш взгляд, сами по себе особенности фазовых диаграмм  $\text{CrCo}$  и  $\text{CrFe}$  (см. рис. 2) не связаны со специфическими магнитными свойствами примесей  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$ . Сравнение с рассмотренными ранее системами ( $\text{CrAl}$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{CrGe}$  и др.), где нет моментов, но есть похожие аномалии, убеждает в этом. Специфика магнитных примесей проявляется в особенностях поведения магнитной восприимчивости, электросопротивления и, возможно, теплового расширения (инварный эффект). К сожалению, рамки настоящего обзора не позволяют обсудить результаты больших экспериментальных исследований, проведенных в последние годы для этих интересных систем.

#### 4. ОСОБАЯ ТОПОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ ХРОМА

Переход в состояние экситонного диэлектрика и возникновение ВСП имеют место только в случае особой геометрии зон вблизи энергии Ферми, такой, что удовлетворяется условие (2). Но существуют ли такие зоны в хроме, т. е. имеем ли мы право использовать модель ЭД для описания его свойств?

Впервые топология ПФ-парамагнитной фазы  $\text{Cr}$  была изучена Ломером<sup>12</sup>, который воспользовался приближением жесткой зоны ОЦК-переходного металла. Иными словами, Ломер сместил положение энергии Ферми в зонной структуре парамагнитного ОЦК-железа до уровня, который соответствовал числу электронов в хроме. В результате он получил поверхность Ферми, качественно совпадающую с результатами более поздних самосогласованных расчетов зонной структуры парамагнитной фазы<sup>74-77</sup>. Эта поверхность представлена в виде сечения плоскостью, проходящей через центр зоны Бриллюэна, на рис. 10. Она обладает двумя конгруэнтными частями, а именно дырочным октаэдром, центрированным в точке  $H$  зоны Бриллюэна, и электронным квазиоктаэдром, центрированным в точке  $\Gamma$ . Октаэдрические грани перпендикулярны к направлению  $(111)$ , и электронный октаэдр меньше дырочного.

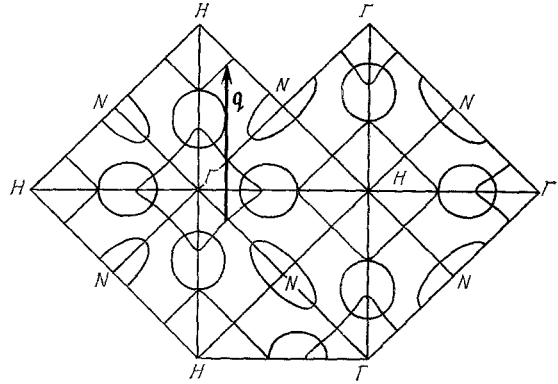


Рис. 10. Поверхность Ферми парамагнитной фазы хрома по результатам расчета<sup>76</sup>.

Показан волновой вектор  $\mathbf{q} = \tilde{\mathbf{Q}}$ , совмещающий конгруэнтные электронные и дырочные участки.

Значительная часть этих двух листов ПФ может быть совмещена трансляцией на вектор  $\tilde{\mathbf{Q}} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(1 - \delta, 0, 0)$ . При этом суммарные объемы электронных и дырочных частей становятся примерно равными, и в АФ фазе эти части исчезают, перекрытые щелью в спектре. Эллипсоиды, центрированные в точках  $N$  зоны Бриллюэна, и шары на линиях  $\Delta$  (на рис. 10 сечение этих шаров центрировано примерно посередине между точками  $\Gamma$  и  $H$ ) накладываются друг на друга в приведенной зоне Бриллюэна и образуют в несоизмеримой АФ фазе цепочечные листы поверхности Ферми (для дырочных эллипсоидов это показано на рис. 14). Для построения ПФ в АФ фазе в силу несоизмеримости вектора  $\tilde{\mathbf{Q}}$  с вектором обратной решетки необходимо осущест-

вить трансляции на векторы  $\pm n\tilde{Q}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Наличие цепочек из эллипсоидов и шаров является особой чертой ПФ хрома в АФ фазе. (Именно эти участки ПФ, не закрытые диэлектрической щелью, образуют «резервуар» по терминологии модели ЭД.)

Приведенная модель ПФ хрома впервые рассматривалась в <sup>78</sup> для интерпретации спектра частот эффекта де Гааза — ван Альфена (ДГВА), а затем использовалась многими исследователями <sup>79–82</sup>. Главные типы экстремальных

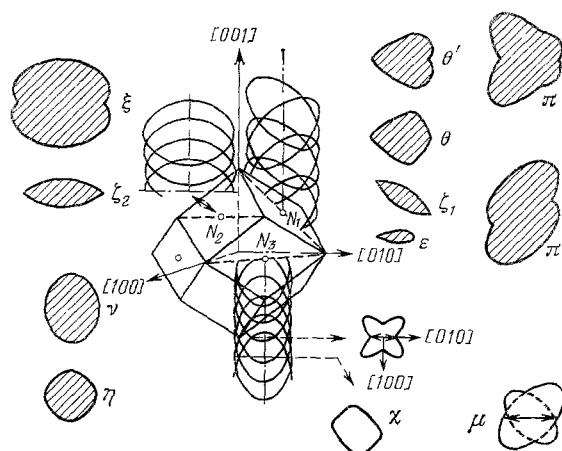


Рис. 11. Некоторые экстремальные сечения цепочечных листов поверхности Ферми, связанные с дырочными эллипсоидами в точке  $N$  зоны Бриллюэна.

ных сечений для цепочек дырочных эллипсоидов показаны на рис. 11. Цепочки орбит, составленных из сечений шаров, в эксперименте не наблюдались ввиду больших эффективных масс, связанных с этой частью ПФ. Данные по спектру ДГВА позволяют рассчитать величины  $\delta$  и  $Q$ .

В работах <sup>80, 81</sup> получено значение  $\delta = 0,049$  в хорошем согласии с  $\delta$ , определенным в нейтронографических измерениях <sup>24</sup>. Подчеркнем, что здесь речь идет об одной и той же величине  $\delta$ , т. е. мере отклонения волнового вектора от  $G/2$  для самой ВСП, а не мере несовпадения электронных и дырочных октаэдров.

Необходимо отметить также следующее. Все эти орбиты являются магнитопробойными орбитами, так как при наложении эллипсоидов друг на друга в точках пересечения будут возникать энергетические щели. Впервые эту проблему рассмотрели Фаликов и Цукерман <sup>83</sup>, где в рамках теории возмущений по потенциалу, вызывающему ВСП, и простых моделей спектра (свободные электроны и сильно связанные  $S$ -электроны) получены значения напряженностей магнитного поля, при которых происходит магнитный пробой:

$$H_n \approx \frac{\hbar c}{e} \frac{\Delta_n^2}{8E_{SS}^2(111)a^2} \text{ или } \frac{mc}{e\hbar} \frac{\Delta_n^2}{\varepsilon_F}; \quad (24)$$

здесь  $E_{SS}(111)$  — интеграл перекрытия  $S$ -функций ближайших соседей в ОЦК-решетке,  $\Delta_n$  — величина энергетической щели, возникающей в  $n$ -м порядке наложения. В рамках теории возмущений эта величина убывает пропорционально степени  $n$ .

Поля  $H_n$  могут быть измерены наблюдением эффекта электронной интерференции, который приводит к периодическим осцилляциям поперечного магнетосопротивления для тока, перпендикулярного к открытым орбитам, возникающим вследствие магнитного пробоя. В работе <sup>84</sup> было продемонстрировано существование таких орбит в хrome и наблюдались осцилляции магнетосопротивления. Недавно в <sup>85</sup> эти осцилляции были вновь измерены и было показано, что их частота соответствует площади  $J$ , образованной цепочкой из  $N$ -эллипсоидов. Следует подчеркнуть, что  $J$  есть интерференционная площадь, а не площадь орбиты в смысле ДГВА, так как вклады в нее от различных сегментов накладывающихся  $N$ -эллипсоидов эффективно сокращаются. Измерение амплитуд интерференционных осцилляций позволило оценить величины  $H_n$  и соответственно  $\Delta_n$ . Так,  $H_1$  оказалось равным  $5–10$  Т ( $\Delta_1 = 0,05–0,07$  эВ),  $H_2 = 0,5–1,5$  Т ( $\Delta_2 = 0,015–0,27$  эВ), но  $H_3$  оценивается неожиданно большой величиной в  $10$  Т <sup>85</sup>.



Цепочная модель ПФ дает возможность вычислять изменения величины  $Q$  под давлением. В работе <sup>80</sup> использовались результаты измерений эффекта ДГВА под давлением, и была получена оценка барической производной  $d \ln Q'/dP = (-0,45-0,47) \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup> ( $Q' = Q \cdot a/2\pi$ ). Этот результат хорошо согласуется с результатами нейтронографического эксперимента ( $-0,5 \cdot 10^{-3}$  <sup>86</sup>). Цепочная модель позволяет также определить изменение  $Q$  под влиянием примеси, используя результаты ДГВА-измерений. В <sup>87</sup> для сплавов CrMn и CrV получена оценка  $d \ln Q'/dx \approx 0,022$  на один атомный процент примеси, что хорошо согласуется с нейтронографическими данными (0,02 <sup>88</sup>). Это подтверждает применимость модели жесткой зоны для данных сплавов.

Измерения эффекта ДГВА в условиях одноосной деформации (осцилляции магнитострикции), сделанные в <sup>79</sup>, показывают, что после пересчета на всестороннее сжатие производная  $d \ln Q'/dP$  почти равна нулю. Поэтому в <sup>82</sup> было проведено подробное изучение влияния давления на частоты ДГВА и сделаны расчеты барических производных вектора  $Q$ , которые подтвердили результаты <sup>80</sup>, но поставили под сомнение результаты <sup>79</sup>. Противоречие разрешилось неожиданным и очень интересным образом. В работе <sup>89</sup> были проведены измерения эффекта ДГВА в условиях низких давлений (до 140 бар), где существует возможность непрерывного изменения давления без отогрева камеры. Было показано, что под давлением имеется сдвиг частот ДГВА, который обеспечивает  $d \ln Q'/dP = -0,55 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>, что находится в хорошем согласии с данными, полученными под высоким давлением <sup>80</sup>, <sup>82</sup> и в нейтронном эксперименте, но этот сдвиг необратим. Последнее означает, что после снятия давления вектор  $Q$  не возвращается к своему исходному значению, а остается тем же самым, что и под давлением. Если снова приложить давление, то сначала  $Q$  не меняется, но после того, как давление превысит свое максимальное значение в первом цикле, наблюдается дальнейшее необратимое изменение  $Q$  с той же скоростью, что и в начале эксперимента. Если после сброса давления поднять температуру до 50—200 К, то образец «отжигается» и вектор  $Q$  возвращается к своей первоначальной величине, т. е. к величине, которую он имел в исходном недеформированном состоянии. Таким образом, обнаружено явление, вполне аналогичное обычной металлургической закалке.

Эти измерения объясняют существование нулевой барической производной  $Q$  в магнитострикционных измерениях <sup>79</sup>, где происходило постоянное циклирование образца, т. е. напряжения осциллировали от нулевой до максимальной величины много раз за время измерения сдвига частот эффекта ДГВА.

Сравнение результатов зонных расчетов и ДГВА-экспериментов показывает, что, несмотря на хорошее количественное согласие между измеренной и рассчитанной <sup>75</sup>, <sup>76</sup> величиной  $Q$ , барическая производная  $d \ln Q'/dP$ , полученная в соответствующих расчетах зонной структуры, совершенно не согласуется с экспериментальной. Так, расчет <sup>76</sup> для  $d \ln \tilde{Q}'/dP = -0,1 \times 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>, в расчете <sup>90</sup> получено  $+0,05 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>, а в расчете <sup>91</sup>  $+0,2 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>. Все эти цифры значительно меньше экспериментальной величины, а в случаях работ <sup>90</sup>, <sup>91</sup> вообще имеют другой знак. Еще раз подчеркнем, что как в ДГВА-измерениях, так и в нейтронографическом эксперименте измеряется вектор  $Q$ , а зонный расчет дает вектор  $\tilde{Q}$ , т. е. характеристику парамагнитной поверхности Ферма. Зависимость  $\tilde{Q}$  от давления следует сравнить с экспериментальными результатами для ДГВА в Mo <sup>92</sup>, где значение  $d \ln Q'/dP$  оценивается как  $+0,07 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>, или в W <sup>93</sup>  $+0,1 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>.

В модели ЭД Фентон <sup>94</sup> показал, что изменение вектора  $Q$  с давлением и температурой может иметь место даже тогда, когда нет никаких изменений вектора  $\tilde{Q}$ . Пусть вектор  $\tilde{Q}$  не совпадает с  $G/2$ , тогда оптимальная величина волнового вектора ВСП определяется экстремумом уравнения на температуру Нееля относительно  $\delta(q_0)$  (см. следующую главу, формулу (25)). Резуль-

таты численного расчета  $\delta/\tilde{\delta}$  от  $\mu_0/\pi k_B T_N$  представлены на рис. 12. Так как расчеты зонной структуры показывают, что  $\tilde{\delta}$  слабо зависит от давления, но  $\mu_0$  быстро меняется с давлением, то имеется и быстрое изменение  $\delta$  в интересующем нас интервале аргумента  $\mu_0/\pi k_B T_N$ .

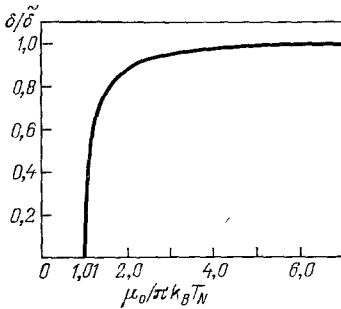


Рис. 12. Отношение величины  $\delta$  для волнового вектора ВСП к геометрической величине  $\tilde{\delta}$  как функция  $\mu_0$  (расчет работы <sup>95</sup>).

родом, то можно найти температуру Нееля  $T_N(\mu_0, q)$  для структур с различными волновыми векторами  $|q|$ , обобщив уравнение на щель (16); затем следует найти величину  $q_0$ , при которой температура  $T_N$  максимальна. В итоге возникает система уравнений

$$-\ln \frac{T_N}{T_N^*} = \operatorname{Re} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \left[ \Psi \left( \frac{1}{2} + i \frac{\mu_0 + v_F q z}{2\pi k_B T_N} \right) - \Psi \left( \frac{1}{2} \right) \right] dz, \quad (25)$$

$$\frac{\partial T_N(\mu_0, q)}{\partial q} = 0.$$

Линия  $T_N(\mu_0)$ , на которой может реализоваться переход второго рода в I-фазу, приведена на рис. 1. Она начинается в точке  $(\mu_0^*, T_N^*)$ , где  $q_0 \rightarrow 0$ , а кончается на оси абсцисс в точке  $\mu_0^0 = 0,755 \Delta_0$ ,  $T_N = 0$ . Результат не зависит от мощности резервуара  $\beta$ . Однако дальнейшее исследование вопроса о переходе из P- в I-фазу в модели Райса натолкнулось на ряд трудностей.

В работе <sup>95</sup> было показано, что при  $\mu = \mu_0 = \text{const}$ , т.е. при бесконечной мощности резервуара, переход происходит не вторым, а первым родом. Но в этом случае линию перехода из P- в I-фазу можно найти лишь вариационным способом, поскольку точное решение для структуры ВСП в модели Райса неизвестно. Вблизи точки Лифшица  $(\mu_0^*, T_N^*)$ , где I род P — I-перехода очень слабо выражен и применимо разложение Гинзбурга — Ландау, в <sup>95</sup> вычислены термодинамические потенциалы  $\Omega$  для двух типов структур ВСП — синусоидальной линейно поляризованной и геликоидальной. Оказалось, что в области применимости разложения синусоидальная структура является более выгодной.

Расчет, проведенный в <sup>95</sup>, показывает, что по мере удаления от точки Лифшица  $(\mu_0^*, T_N^*)$  в сторону увеличения  $\mu_0$  параметр  $v_F q_0 / k_B T_N$ , характеризующий применимость разложения Гинзбурга — Ландау, резко возрастает. Следовательно, в случае перехода первого рода возрастает также и роль высших гармоник ВСП (фурье-компоненты намагниченности с волновыми векторами, кратными  $q_0$ ), и об истинной линии перехода  $T_N(\mu_0)$ , так же как и об истинной структуре ВСП, вообще ничего сказать нельзя. Собственно говоря, здесь возникает та же проблема, что и в случае сверхпроводников в обменном поле (состояние Паркина — Овчинникова — Фулде — Ферелла <sup>96, 97</sup>), где также не удается найти линию перехода в I-фазу.

В работе <sup>98</sup> был также рассмотрен случай фиксированного числа частиц ( $\beta = 0$ ). Здесь переход действительно происходит вторым родом. Было пока-

## 5. НЕСОИЗМЕРИМАЯ СТРУКТУРА ВСП В ХРОМЕ И ЕГО СПЛАВАХ

В чистом хроме величина неконгруэнтности  $\mu_0$  превосходит  $\mu_0^*$  (см. рис. 1), поэтому для дальнейшего анализа необходимо обобщить теорию ЭД на случай несоизмеримых структур. Этой цели посвящен данный раздел.

В модели Райса <sup>22</sup> электронная и дырочная ПФ являются сферами различного радиуса, а потому эта модель вырождена относительно направления вектора  $q = Q - (G/2)$ . Если считать, что переход в I-фазу происходит вторым

зано, что из двух вариационных решений (синусоидальное и геликоидальное) первое оказывается выгоднее всюду ниже  $T_N$ . В случае произвольной мощности резервуара  $\beta$  можно получить условия, при которых меняется род перехода (со второго на первый), но мы не будем останавливаться подробно на этом вопросе, поскольку в случае  $Sr$  точное значение мощности резервуара пока окончательно не установлено.

Отметим также, что в силу вариационного характера расчетов выгодность синусоидального решения по сравнению с геликоидальным еще вовсе не гарантирует его абсолютную выгодность. Можно предложить более сложные структуры ВСП, исключение которых из анализа ничем не оправдано. И действительно, недавно в работе <sup>20</sup> был проведен более полный вариационный анализ несоизмеримой ВСП для структур, не содержащих высоких гармоник. Вариационная процедура нахождения наиболее выгодной магнитной структуры состоит в следующем. Исходя из модельного гамильтониана (7), вычисляется термодинамический потенциал Гиббса

$$\Omega_{\text{eff}} = \langle H_{\text{eff}} - \mu N \rangle_{\text{eff}} - TS_{\text{eff}}, \quad (26)$$

где усреднение ведется по основному состоянию гамильтониана  $H_{\text{eff}}$ . Набор векторов  $\mathbf{q}$  задается таким образом, чтобы удовлетворить требованиям симметрии высокотемпературной фазы. А именно, для модели с одним волновым вектором длины  $|\mathbf{q}|$  можно построить звезду векторов:  $\pm \mathbf{q}_1, \pm \mathbf{q}_2, \pm \mathbf{q}_3$ , соответственно направленных вдоль осей (100), (010) и (001). При таком выборе звезды  $\{\mathbf{q}_i\}$  фурье-компоненты векторов  $M_{\mathbf{q}}$  преобразуются по пространственной группе  $Im \bar{3}m$  кубической ОЦК-решетки хрома. Всего имеется 18 действительных параметров  $\{M_{\mathbf{q}}\}$ .

С помощью чисто симметричных соображений нетрудно записать разложение термодинамического потенциала  $\Omega$  по инвариантным комбинациям векторов  $\{M_{\mathbf{q}}\}$  <sup>20</sup>. Коэффициенты при этих комбинациях могут быть вычислены из конкретной микроскопической модели. В работе <sup>20</sup> показано, что более выгодной по сравнению с синусоидальной и геликоидальной магнитными конфигурациями является конфигурация с тремя равными по модулю векторами  $\mathbf{q}_i$ :  $\{M_{\mathbf{q}}\} = \{M_{\pm \mathbf{q}_1}^x, M_{\pm \mathbf{q}_2}^x, M_{\pm \mathbf{q}_3}^x\}$ , т. е. намагниченность имеет вид

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = x M_0 [\cos(qx + \varphi_x) + \cos(qy + \varphi_y) + \cos(qz + \varphi_z)], \quad (27)$$

где  $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$  — постоянные фазы, не зависящие от координат. Таким образом, модель Райса в рассмотренном вариационном подходе оказывается неадекватной реальной ВСП в хrome, где реализуется одномерная ВСП с единственным вектором  $\mathbf{q}$  \*). Подчеркнем, однако, что вопрос о выгодности той или иной структуры ВСП не может быть решен окончательно без учета высших гармоник; в модели Райса сделать это практически невозможно.

Другая модель несоизмеримой ВСП (модель октаэдров) была предложена Котани с соавторами <sup>99, 100</sup>. В этой модели поверхности Ферми электронов и дырок моделируются октаэдрами разных объемов; плоские грани октаэдров попарно параллельны. Очевидно, что эта модель ближе к реальной форме ПФ, рассмотренной в предыдущем разделе.

Рассматривая каждую такую пару граней независимо, можно считать вектор скорости Ферми строго перпендикулярным к поверхности грани, т. е. свести задачу к одномерной. Но необходимо отметить, что при малых значениях  $\Delta_f$  и  $v_F q$  любая слабая поперечная гофрировка  $\eta$  станет существенной ( $\Delta \lesssim |\eta|$ ), и это является естественным критерием применимости модели октаэдров для описания ВСП в хrome, где имеется вполне конечная гофрировка

\*) В реальном кристалле возможно образование доменов, внутри которых вектор  $\mathbf{q}$  направлен по одному из трех кристаллографически эквивалентных направлений (100), (010), (001). Приложением слабого внешнего магнитного поля можно создать преимущественную ориентацию вектора ВСП вдоль одного из направлений (охлаждение во внешнем поле). В АФМ состоянии эта ориентация сохраняется после снятия поля.

ПФ (см. рис. 10). Фазовая диаграмма этой модели рассчитана в работе <sup>101</sup> тем же способом, что и фазовая диаграмма модели Райса.

Переход из Р- в С-фазу, как и в модели Райса, идет вторым родом; переход между Р- и I-фазами также происходит вторым родом при любой мощности резервуара  $\beta$ , но линия Р — I-перехода  $T_N(\mu_0)$  совершенно иная. Она начинается в точке Лифшица ( $\mu_0^*$ ,  $T_N^*$ ) и плавно спадает, асимптотически стремясь к нулю, и формально переход возможен при любых значениях  $\mu_0$  (линия 2 на рис. 1).

В модели октаэдров также можно сделать вариационный расчет магнитной структуры с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . В работах <sup>13,94</sup> было показано, что синусоидальное решение  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \chi \mathbf{M}_0 \cos(\mathbf{q}\mathbf{r})$ , где вектор  $\mathbf{q}$  направлен вдоль одной из осей типа (100), является наиболее выгодным из рассмотренного класса магнитных структур. Это серьезное указание на большую адекватность модели октаэдров для случая хрома.

Модель октаэдров обнаруживает также большое математическое сходство с так называемой континуальной моделью Пайерлса, широко используемой для описания ВЗП-перехода в квазиодномерных системах. Эта общность позволяет, как это будет ясно из дальнейшего, построить точное основное состояние ВСП, имеющее вид солитонной решетки, и получить правильную фазовую диаграмму, по крайней мере для случая фиксированного химического потенциала.

Учет рассеяния на примесях и на фононах в модели октаэдров был проведен в работе <sup>102</sup>. Был использован метод, аналогичный описанному в гл. 2 для сферической модели. Фазовая диаграмма из работы <sup>102</sup> довольно хорошо описывает все качественные особенности реальной фазовой диаграммы сплавов Cr с немагнитными d-металлами. Согласно <sup>102</sup>, фононы играют основную роль в процессах рассеяния в случае разбавленных сплавов хрома. Наилучшее совпадение с экспериментом для чистого Cr достигается при  $\tau_{ph}^{-1} = 0,24 \pi k_B T_N$ . В этом случае  $\mu_0^{Cr} = 0,55 \Delta_0$ ,  $T_N = 312 \text{ K} = 0,321 \dot{T}_N$ , где  $\Delta_0 = 0,15 \text{ эВ}$ ,  $\dot{T}_N = 972 \text{ K}$ . Координаты точки Лифшица с такими параметрами есть  $(\mu_0^*, T_N^*) = (0,504 \Delta_0; 0,38 \dot{T}_N)$ .

Следует упомянуть об одном «подводном камне» на пути построения правильной магнитной структуры ниже  $T_N(\mu_0)$ . При возникновении несоизмеримой ВСП возникает модуляция зарядовой плотности. Появляющиеся при этом кулоновские силы стремятся восстановить электронейтральность на масштабах длиннопериодической структуры. Учет прямого кулоновского взаимодействия сильно изменяет коэффициенты при высших членах разложения Ландау свободной энергии.

Согласно <sup>103</sup>, вблизи линии перехода в АФ фазу имеем

$$F = 2N(0) \int f(r) dr, \quad (28)$$

$$f(r) = \alpha_t \Delta_t^2 + \frac{1}{2} \beta_1 \Delta_t^4 + \frac{1}{3} \gamma_1 \Delta_t^6 + a_1 (\text{grad } \Delta_t)^2 + \\ + a_2 (\text{div grad } \Delta_t)^2 + b_1 \Delta_t^2 (\text{grad } \Delta_t)^2. \quad (29)$$

Явный вид коэффициентов соотношения (29) выписан в <sup>103</sup>. Если  $a_1 < 0$ , что имеет место при  $\mu_0 > \mu_0^*$ , то равновесный параметр порядка  $\Delta_t(\mathbf{r})$  становится неоднородным (это соответствует переходу в I-фазу ВСП). При этом происходит перераспределение электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , в результате чего в системе появляется медленно меняющийся потенциал  $\phi(\mathbf{r})$ :

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [n(\mathbf{r}') - n] d\mathbf{r}', \quad (30)$$

где  $n = \langle n(\mathbf{r}) \rangle$  — среднее значение электронной плотности

$$n(\mathbf{r}) = T \sum_{\omega_n} \text{Sp} \hat{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}}(\omega_n) + N_{\mathbf{r}}(\mu - \mu_0 + \varphi(\mathbf{r})), \quad (31)$$

$N_{\mathbf{r}}$  — плотность состояний в резервуаре.

Учет дальнедействующей части потенциала  $\varphi(\mathbf{r})$  (уравнение (30) есть просто уравнение Пуассона) является принципиально важным. Если положить формально  $e^2 = 0$ , то в разложении Ландау свободной энергии  $F$  появляются нелокальные слагаемые типа  $\langle \Delta^2(\mathbf{r}) \rangle^2$  (здесь  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по объему). Из-за кулоновского характера взаимодействия  $\varphi(\mathbf{r})$  уже при сколь угодно малых  $e^2 \neq 0$  нелокальные вклады полностью исчезают, а вместо них возникают локальные выражения типа  $\langle \Delta^4(\mathbf{r}) \rangle$ .

Подобные нелокальные вклады возникают и в одномерной модели октаэдров. Можно показать, что и в этом случае правильный учет кулоновского взаимодействия восстанавливает локальность функционала <sup>104</sup>.

Ниже температуры  $T_N(\mu_0)$  в несоизмеримой поперечной структуре с ВСП имеет место ряд тонких и интересных эффектов. Один из них — появление волны деформации — был обнаружен экспериментально Тсунодой и др. <sup>105</sup> методом рентгеновской дифракции, а затем <sup>106</sup> методом нейтронной дифракции. Третья гармоника ВСП была получена Пайнном и др. <sup>107</sup> методом нейтронной дифракции. В то же время вторая гармоника ВСП, несмотря на тщательные поиски, до сих пор не наблюдалась. Амплитуда волны деформации (ВД)  $\sigma$  в сплавах CrMn и CrV пропорциональна квадрату амплитуды первой гармоники ВСП <sup>108</sup>, так же как и в чистом Cr.

Тщательное исследование высших гармоник ВСП и ВД было выполнено недавно в <sup>109</sup> для Cr и его сплавов с Mn и V методом нейтронной дифракции. Амплитуда третьей гармоники ВСП  $\Delta_{3Q}$  весьма мала (отношение  $\Delta_{3Q}/\Delta_t \approx (1,3 - 1,6) \cdot 10^{-2}$ ), а более высокие гармоники в экспериментах по нейтронной дифракции не наблюдались, что, очевидно, свидетельствует об их крайней малости. Смещение  $\sigma$  атомов относительно их положения в идеальной решетке парамагнитной фазы  $\Delta \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j - \dot{\mathbf{R}}_j = \sigma \sin(2 \mathbf{Q} \dot{\mathbf{R}}_j)$ , где вектор  $\sigma$  параллелен  $\mathbf{Q}$ , составляет  $(0,89 \pm 0,16) \cdot 10^{-3} a$ . Третья гармоника растет с ростом концентрации Mn и падает с ростом концентрации V (но в соизмеримой фазе ВСП сплава CrMn высших гармоник вообще нет). Амплитуда волны деформации меняется весьма слабо в сплавах CrMn и CrV по сравнению с чистым хромом. Высших гармоник ВД также не было замечено. На рис. 13 схематически изображена модель двух возможных фазовых соотношений между первой и третьей гармониками ВСП <sup>110</sup>. Следует отметить, что всюду здесь речь идет об области выше спин-флип-перехода.

Выше упоминалось, что в модели ЭД наряду с аномальными средними  $\Delta_t$ , описывающими ВСП (триплетный параметр порядка), возникают также и аномальные средние, описывающие ВЗП <sup>111</sup>. Из гамильтониана (2) нетрудно увидеть, что возникновение несоизмеримой ВСП с волновым вектором  $\mathbf{Q} = (\mathbf{G}/2) \pm \mathbf{q}$  автоматически приводит к появлению компонент ВЗП с  $\mathbf{q}_1 = \pm 2\mathbf{q}$ . Компонента с  $\mathbf{q}_1 = \pm 2\mathbf{q}$ , пропорциональная  $\Delta_{t, \pm \mathbf{q}} \Delta_{t, \pm \mathbf{q}}^*$ ,

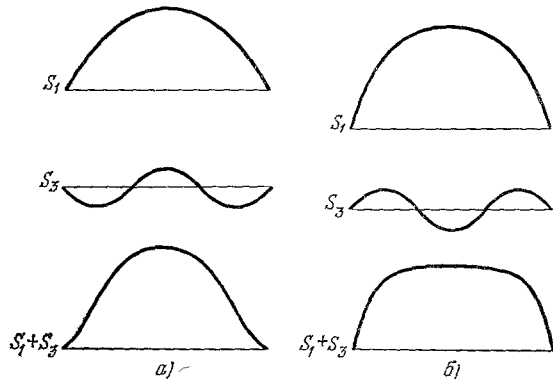


Рис. 13. Возможные фазовые соотношения (а и б) между первой ( $S_1$ ) и третьей ( $S_3$ ) гармониками ВСП <sup>110</sup>.

приводит к удвоенной (по сравнению с периодом ВСП) модуляции электронной плотности. Наличие электрон-фононного взаимодействия приводит к возникновению периодической деформации с волновым вектором  $2q$ .

Все эти рассуждения справедливы, если задача решается по теории возмущений и удерживаются слагаемые низшего порядка по амплитуде ВСП. Вообще говоря, могут возникать высшие четные гармоники ВЗП и ВД с волновыми векторами  $2nq$  и нечетные высшие гармоники ВСП с вектором  $(2n + 1)q$ .

Если  $\Delta_t \sim T, \mu_0$ , то нет никаких оснований считать, что амплитуды высших гармоник ВСП и ВЗП малы по сравнению с  $\Delta_t$ . Поэтому электронный спектр хрома ниже  $T_N$  должен был бы содержать набор микрощелей, а это должно отразиться на оптическом поглощении. На самом деле никакой серии пиков в оптических экспериментах обнаружено не было. К обсуждению этого вопроса мы вернемся несколько позже.

Последовательный учет высших гармоник ВСП, ВЗП и ВД был проведен в рамках модели октаэдров в серии работ Котани<sup>101,112</sup>. Все экспериментальные результаты неплохо воспроизводятся в численных расчетах<sup>112</sup>, однако по одному этому факту затруднительно судить однозначно о применимости модели октаэдров для количественного описания ВСП в хrome. Введение многочисленных усложнений (спиновая поляризация электронов резервуара в поле ВСП, неидеальность конгруэнтности, взаимодействие с фононами), по существу, сводят на нет первоначальные преимущества модели октаэдров, связанные с ее одномерностью и возможностью получения аналитических результатов.

Однако описание несоизмеримых структур обычными методами зонной теории практически невозможно, а поэтому усложненная модель октаэдров является промежуточным звеном между численными расчетами из первых принципов и аналитической теорией.

Необходимо, однако, отметить, что вопрос о роде фазового перехода между С- и I-фазами в рамках перечисленных моделей остался, по существу, нерешенным, так как по мере приближения к линии этого перехода все большее число гармоник вступает в игру; иначе говоря, их число бесконечно нарастает. Недавно тем не менее удалось получить точную фазовую диаграмму модели октаэдров, при этом была построена точная линия С — I-фазового перехода<sup>113</sup>. Это было сделано с использованием точного решения для одномерной модели Пайерлса, найденного Бразовским с соавторами<sup>114</sup> и Горовицем<sup>115</sup>. Точное решение для триплетного параметра порядка имеет вид солитонной решетки:

$$\Delta_t(x) = \dot{\Delta}_t \operatorname{sn} \left( \frac{x \dot{\Delta}_t}{v_F \gamma}, \gamma \right), \quad (32)$$

где  $\operatorname{sn} \zeta$  — эллиптическая функция Якоби, параметр  $\gamma$  принимает значения  $0 \leq \gamma \leq 1$ . Величины  $\dot{\Delta}_t$  и  $\gamma$  являются функциями температуры и химического потенциала  $\mu_0$ . В случае фиксированного химического потенциала С — I-переход идет первым родом, а при фиксированном числе частиц — вторым родом. Таким образом, модель октаэдров оказалась полностью интегрируемой при любых температурах. На линии Р — I-перехода  $\gamma \rightarrow 0$ ,  $\dot{\Delta}_t \rightarrow 0$ , причем так, что решение (32) переходит в чисто синусоидальное с волновым вектором  $q_0 = \dot{\Delta}_t / v_F \gamma = \text{const}$ .

На линии I — С-перехода при фиксированном  $\mu_0$  соизмеримая структура возникает скачком при любых температурах, за исключением выделенных точек  $T = 0$  ( $\tilde{\mu}_0 = \frac{2\Delta_0}{\pi}$ ) и  $T = T_N^*$ , где переход идет вторым родом. В недавней работе Котани<sup>116</sup> путем численного счета с использованием очень большого числа гармоник также была получена линия I — С-перехода (точнее, линия абсолютной неустойчивости соизмеримой фазы, поскольку предпола-

галось, что переход идет вторым родом) для спин-пайерлсовского перехода в ХУ-модели в магнитном поле. С математической точки зрения эта система полностью идентична модели октаэдров при фиксированном  $\mu_0$ . Результаты аналитического <sup>113</sup> и численного расчетов оказались очень близки. Соответствующая линия  $T_{1C}(\mu_0)$  дана на рис. 1.

Отметим также, что из анализа нейтронографических данных по амплитудам ВД и ВСП в Cr и сплавах CrMn и CrV в работе <sup>117</sup> совершенно независимо был сделан эмпирический вывод, что соотношения амплитуд и волновых векторов наилучшим образом удовлетворяются при пространственной зависимости намагниченности вида (32), т. е. солитонной решетки.

В спектре солитонной структуры имеются всего две щели (рис. 14) и узкая разрешенная зона, которая исчезает при переходе в соизмеримую структуру. Любопытно отметить, что во всех измерениях оптического поглощения в I-фазе наблюдалось только два пика <sup>118</sup>, которые интерпретировались довольно искусственным образом <sup>26</sup>. Ясно, что в случае солитонной решетки частоты этих пиков равны соответственно  $2\varepsilon_+$  и  $(\varepsilon_+ - \varepsilon_-)$ ; здесь

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\Delta_t}{2} \left( \frac{1}{\gamma} \pm 1 \right)$$

В чистом хrome частоты пиков поглощения оказались равны 0,15 и 0,45 эВ, что дает  $\gamma \approx 1/2$ . В сплавах CrMn существует только один пик поглощения  $\sim 0,4$  эВ, что можно интерпретировать как исчезновение узкой солитонной зоны при I — C-переходе, где  $\gamma \rightarrow 1$ ,  $\varepsilon_- \rightarrow 0$ .

Вернемся теперь к эффектам взаимодействия несоизмеримой ВСП и кристаллической решетки. Рассмотрим подробнее феноменологическое описание этого взаимодействия.

Из-за отсутствия линейной связи между триплетным параметром порядка  $\Delta_i$  и тензором деформации  $\eta_i$ , искажение решетки будет происходить только в меру  $\Delta_i^2$ . При температурах, близких к  $T_N$ , можно воспользоваться функционалом Гинзбурга — Ландау. В недавней работе Уокера <sup>119</sup> такой двухпараметрический функционал был построен с учетом пространственной симметрии ОЦК ячейки хрома. В <sup>119</sup> не использовалась какая-либо конкретная модель зонной структуры хрома и коэффициенты в свободной энергии считались просто феноменологическими параметрами. При учете упругих свойств решетки переход в I-фазу ВСП оказывается переходом I рода, близким ко второму, и в точке Нееля имеет место скачок упругого модуля  $C_{11}$  (вдоль направления (100)). В рамках той же схемы исследовался переход в ВСП-состояние под давлением <sup>119, 120</sup>.

При температуре  $T \ll T_N$  ситуация оказывается значительно сложнее, и последовательная теория несоизмеримой ВСП, взаимодействующей с решеткой, в настоящее время отсутствует. Между тем эта проблема весьма интересна, в частности, в связи с эффектом закалки волнового вектора ВСП <sup>89</sup>, о котором говорилось в предыдущем разделе. Фентон <sup>121</sup> попытался объяснить это явление на основе аналогии с моделью Бака — Тимонена <sup>42</sup> для несоизмеримой ВЗП, используя результаты работы <sup>122</sup>.

Модель Бака — Тимонена, основанная на идее Макмиллана <sup>41</sup>, описывает систему, в которой связь ВЗП и решетки осуществляется через взаимодействие колебаний фазы ВЗП и колебаний фазы решетки относительно устойчивого положения в соизмеримой структуре. В области фазовых солитонов (доменных стенок ВЗП) образуются решеточные доменные стенки (дислокации). Энергия этих дислокаций отрицательна, и при возрастании давления происходит их размножение из-за увеличения несоизмеримости структу-

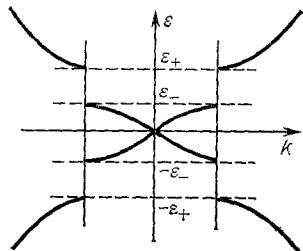


Рис. 14. Одноэлектронный спектр в модели солитонной решетки <sup>114</sup>.

ры. При низкой температуре избыточные решеточные дислокации не успевают «рассосаться» после снятия давления, и происходит фактический пиннинг ВСП на этих дислокациях. Таким образом, система остается в метастабильном состоянии, и необходим отжиг, чтобы вернуть ее в истинно равновесное состояние.

Альтернативное объяснение эффекта закалки волнового вектора ВСП (по аналогии с ВЗП) было предложено Литтлвудом и Райсом<sup>123</sup>. Они связывают этот эффект с пиннингом фазовых солитонов (возбужденных метастабильных состояний ВСП) на случайных дефектах. По мнению авторов<sup>123</sup>, именно такие метастабильные состояния ВСП наблюдались в низкотемпературных экспериментах<sup>89</sup>. Расчет методом Монте-Карло для случая одномерной ВЗП с использованием модели цепочки с 200 случайно расположенными примесями (среднее расстояние между примесями бралось равным 100 длинам волн ВСП) действительно показал наличие гистерезисной зависимости  $\langle \nabla \phi \rangle$  от  $q$  (здесь  $q$  — изменение волнового вектора решетки, имитирующее влияние давления,  $\langle \nabla \phi \rangle$  — средний градиент фазы ВЗП,  $\Delta_s(x) = \Delta_0 \times \cos(Qx + \phi(x))$ ,  $Q$  — волновой вектор ВЗП в основном состоянии (при нулевом давлении)). С ростом  $q$  величина  $\langle \nabla \phi \rangle$  возрастает с одним наклоном, а при уменьшении  $q$  величина  $\langle \nabla \phi \rangle$  падает с другим наклоном. Наличие гистерезиса говорит о том, что возбужденные состояния ВЗП (и ВСП) отделены от основного энергетическим барьером и после быстрого снятия внешнего воздействия система не успевает вернуться в основное состояние.

## 6. СВОЙСТВА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ И МАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ХРОМЕ

Прямая связь между топологией поверхности Ферми и АФМ-упорядочением в хроме инициировала большое число расчетов зонной структуры этого металла в парамагнитном состоянии. Расчет антиферромагнитной фазы представляется, однако, практически неразрешимой задачей, так как отсутствует возможность рассчитать несоизмеримую ВСП-структуру в рамках обычного зонного подхода. Поэтому, с одной стороны, важно оценить степень применимости модели ЭД для описания соизмеримого случая путем проведения прямых расчетов энергии основного состояния и других характеристик, а с другой стороны — соответствующие зонные расчеты дадут необходимые численные параметры, которые в случае успеха можно будет использовать в модели ЭД для описания несоизмеримой фазы.

Расчеты соизмеримой АФМ фазы Cr с магнитной структурой типа CsCl были проведены недавно тремя различными методами вычисления одноэлектронного спектра<sup>90,91,125</sup>, в которых были использованы различные приближения для эффективного обменно-корреляционного взаимодействия (в рамках формализма функционала плотности). Необходимо подчеркнуть, что формализм функционала плотности в принципе гарантирует правильность описания свойств основного состояния (но не квазичастичных состояний) через решение одночастичной задачи, если известен вид обменно-корреляционного потенциала.

Расчеты<sup>90,91,125</sup>, проведенные таким методом, позволили определить величину спонтанной намагниченности: 0,59  $\mu_B$  при величине постоянной решетки  $a = 5,483$  а.е.<sup>91</sup>, 0,48  $\mu_B$  при  $a = 5,442$  а.е.<sup>90</sup> и 0,29  $\mu_B$  при  $a = 5,397$  а.е.<sup>125</sup>, в то время как экспериментальное значение равно 0,59  $\mu_B$  при  $a = 5,397$  а.е. Достаточно хорошо получается величина энергии связи: 4,61 эВ<sup>91</sup>, в сравнении с экспериментальным значением 4,09 эВ, и модуля всестороннего сжатия 1,62 Мбар<sup>91</sup> и 2,36 Мбар<sup>125</sup> по сравнению с экспериментальным значением 1,9—2,1 Мбар.

С нашей точки зрения, одним из наиболее важных результатов этих расчетов явилось вычисление Кюблером<sup>91</sup> разницы полных энергий антиферромагнитного и парамагнитного состояний  $\Delta E = E_{\text{АФМ}} - E_{\text{ПМ}}$ , которая



представима в виде суммы пяти членов:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{ион}} + \Delta E_{\text{вал}} + \Delta E_x + \Delta E_{\text{пот}}^{\text{xc}} + \Delta E_{\text{xc}}, \quad (33)$$

где первый и второй члены есть суммы одноэлектронных энергий для электронов ионного остова и валентных электронов соответственно, третий и четвертый члены связаны с двойным учетом прямого кулоновского и обменно-корреляционного взаимодействия, последний член представляет разницу обменно-корреляционных энергий. Первые четыре члена в (33) дают величину  $+0,06$  эВ, т. е. проигрыш в полной энергии при образовании АФМ состояния, но  $\Delta E_{\text{xc}} = -0,12$  эВ и, таким образом, АФМ состояние оказывается стабильным. Система валентных электронов имеет выигрыш, равный  $-0,03$  эВ, который полностью перекрывается большими величинами четырех других вкладов. Однако эти вклады компенсируются, и результирующая величина  $\Delta E = -0,06$  эВ близка к вкладу валентных электронов. В работе<sup>90</sup> полученные в зонном расчете параметры ( $g$ ,  $N(0)$ ,  $\mu$ ,  $\Delta$ ) использованы для оценки величины выигрыша в энергии валентных электронов через формулу модели ЭД. Полученная величина,  $-0,02$  эВ, находится в удовлетворительном согласии с результатами прямого численного счета.

Все зонные расчеты дают величину АФМ-щели, большую, чем значение, которое следует из элементарной модели ЭД типа БКШ. В частности, в<sup>90, 91</sup> получены значения  $0,51$  и  $0,48$  эВ соответственно для соизмеримой фазы. Эти величины разумно согласуются с экспериментальными значениями щелей<sup>118</sup> в соизмеримых сплавах  $\text{CrMn}$  и  $\text{CrRe}$  ( $0,36$ — $0,40$  эВ). Несколько меньше экспериментальное значение величины щели легко объясняется дополнительным влиянием примесного рассеяния, которое не учитывалось в зонных расчетах соизмеримой фазы. Вместе с тем можно показать<sup>126</sup>, что в рамках модели ЭД, учитывающей примесное рассеяние, где параметр  $\tau^{-1}$  в уравнении (21) имеет вид  $\tau^{-1} = \Gamma_0 + \alpha T$ ,  $\Gamma_0 = 7,8$  мэВ,  $\alpha = 0,13$  мэВ/К, можно получить значение  $0,3$  эВ, что достаточно близко к эксперименту и результатам зонных расчетов. Значение эффективной константы взаимодействия  $U = 0,43$  было подогнано для получения  $T_N = 515$  К, что соответствует экспериментально измеренной величине сплава с 2% Mn. Зонные расчеты дают близкое значение эффективной константы  $U = 0,4 - 0,55$ <sup>91,90</sup>.

Влияние давления на величины АФМ щели и спонтанного момента служит прекрасной иллюстрацией необходимости использования модели ЭД для правильной интерпретации не только эксперимента, но и данных численного расчета. В работах<sup>91,90</sup> сделаны неправильные оценки барических производных щели и момента. Ошибка заключалась в привычке к линейности барических зависимостей свойств переходных металлов. Поэтому численный расчет, сглаживающий экспоненциальную зависимость параметров основного состояния от давления, дает величину, на порядок отличающуюся от экспериментальной. Барическая производная щели удовлетворяет соотношению

$$\frac{d \ln \Delta}{d p} = \frac{d \ln \epsilon_F}{d p} - \frac{d}{d p} \left( \frac{1}{U} \right), \quad U = gN(0), \quad (34)$$

где эффективное электрон-электронное взаимодействие  $g = 0,547$  Ry рассчитано в рамках формализма функционала плотности и имеет барическую производную  $d \ln g/dp = 5 \cdot 10^{-4}$  кбар<sup>-1</sup>. Отсюда получается  $d \ln \Delta/dp = -11,5 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>, что находится в удовлетворительном согласии с экспериментом ( $-18 \cdot 10^{-3}$ ). Отметим, что первый член в (34) пренебрежимо мал, а отрицательный знак барической производной определяется уменьшением плотности состояний для конгруэнтных участков ПФ под давлением.

Воспользовавшись соотношением  $\Delta = gM$ , можно также рассчитать значение барической производной магнитного момента  $d \ln M/dp = -1,1 \cdot 10^{-2}$  кбар<sup>-1</sup>. Эта величина также разумно согласуется с экспериментально измеренной ( $-2 \cdot 10^{-2}$  кбар<sup>-1</sup>).

Важной измеряемой величиной, расчет которой приводится как в рамках зонной теории, так и в рамках модели ЭД, является магнитная восприимчивость  $\chi(q, \omega)$ . Статическая восприимчивость  $\chi(q, 0)$  в пределе  $q \rightarrow 0$  дает отклик на однородное магнитное поле, а при  $q = \tilde{Q}$  величина  $\chi(Q, 0)$  должна иметь резкий максимум. Полюса динамической восприимчивости  $\chi(q, \omega)$  определяют магнитный спектр системы.

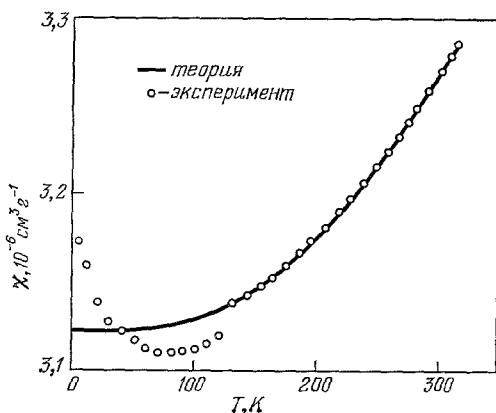


Рис. 15.  $\chi$ , рассчитанная как функция температуры в  $^{22}$  в модели ЭД.

Впервые выражение для  $\chi(0, 0)$  в модели ЭД было получено Маки и Сакураи <sup>124</sup>, которые рассмотрели С-фазу и учли рассеяние на примесях.

В работах <sup>29, 127</sup> рассмотрена задача о температурной зависимости статической магнитной восприимчивости в рамках модели Райса с учетом рассеяния на невазаимодействующих примесях и фононах. Наиболее полно, с учетом эффектов несовершенства наложения электронного и дырочного карманов и эффекта взаимодействия ВСП с магнитным моментом примеси, задача вычисления  $\chi(q, 0)$  недавно была рассмотрена в <sup>128</sup>.

В направлениях, перпендикулярных к направлению поляризации ВСП, тензор магнитной восприимчивости не изменяется по сравнению с парамагнитным случаем, т. е. имеет вид обычного вклада Паули:  $\chi_{\perp} = \mu_B^2 N(0) \equiv \chi_0$ , но в направлении, параллельном поляризации ВСП, имеется более сложная температурная зависимость:

$$\chi_{\parallel} = \chi_0 \left( 1 - \frac{2\pi}{k_B T} \operatorname{Re} \Gamma \right), \quad (35)$$

$$\Gamma = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ 1 + \frac{\tilde{\omega}_n^2}{\tilde{\Delta}_n^2} \sqrt{\tilde{\Delta}_n^2 + \tilde{\omega}_n^2} \left[ 1 + \frac{\Delta - \tilde{\Delta}_n}{\tilde{\Delta}_n} \frac{(\tilde{\omega}_n^2/\tilde{\Delta}_n^2) - 1}{(\tilde{\omega}_n/\tilde{\Delta}_n) + 1} \right] \right\}^{-1}, \quad (36)$$

где  $\tilde{\omega}_n$  и  $\tilde{\Delta}_n$  есть решения системы уравнений

$$\tilde{\Delta}_n = \Delta - \frac{1}{2\tau} \frac{\tilde{\Delta}_n}{\sqrt{\tilde{\omega}_n^2 + \tilde{\Delta}_n^2}}, \quad (37)$$

$$\tilde{\omega}_n = \omega_n + \frac{1}{2\tau} \frac{\tilde{\omega}_n}{\sqrt{\tilde{\omega}_n^2 + \tilde{\Delta}_n^2}}. \quad (38)$$

В выражении (40)  $\chi_0$  выбиралось <sup>29</sup> так, чтобы теоретическое и экспериментальное значения совпадали при некоторой температуре, а  $\mu$  варьировалось в целях наилучшей подгонки температурной зависимости. Выше температуры спин-флип-перехода удалось получить <sup>29</sup> хорошее совпадение расчета и эксперимента (рис. 15), однако величина щели  $\Delta_0$  при этом плохо согласуется с экспериментом. Это и не удивительно, так как выделение из экспериментальной кривой вклада спиновой восприимчивости весьма затруднительно и неоднозначно. Орбитальная, в частности, ван-Флековская парамагнитная восприимчивость не была учтена в модели прямо, а задавалась через экспериментальное значение восприимчивости при некоторой температуре. Такая подгонка под эксперимент должна была исказить другие физические характеристики системы, которые не контролировались при подгонке.

Задача вычисления полной восприимчивости парамагнитной фазы из первых принципов решалась в работе<sup>129</sup>. Расчеты были проведены не только для статической объемной восприимчивости, но и для полного магнитного форм-фактора наведенной намагниченности  $\chi(G)$ . Вычисления спектра и волновых функций выполнены линеаризованным ППВ методом. Полный теоретический форм-фактор был получен сложением ван-флековского орбитального, паулиевского спинowego и диамагнитного форм-факторов. Расчет показал, что ван-флековская восприимчивость равна  $130 \cdot 10^{-6}$  ед. СГСЕ/моль, паулиевская —  $18,8 \cdot 10^{-6}$ , а диамагнитная —  $43,7 \cdot 10^{-6}$ . Необходимо, однако, подчеркнуть, что рассчитывалась паулиевская восприимчивость без обменного усиления, которое может составить значительную величину ( $\sim 2,5$  раза), но это не изменяет того факта, что главный вклад в  $\chi_0$  дает именно парамагнитная ван-флековская орбитальная восприимчивость. Отметим, что экспериментальное значение  $\chi(0, 0)$  для парамагнитной фазы составляет  $140 \cdot 10^{-6}$  и что более точный расчет<sup>130</sup> дает значение  $106 \cdot 10^{-6}$  ед. СГСЕ/моль.

Значительный интерес представляет вычисление из первых принципов обобщенной статической восприимчивости  $\chi(q, 0)$ , так как наличие особенности этой функции при  $q = \tilde{Q}$  является важным основанием для применения модели ЭД. Такие расчеты в случае Сг были проведены в<sup>131</sup>. Отметим следующие обстоятельства. Во-первых, при вычислении  $\chi(q, 0)$  в модели ЭД обычно в расчет берется только геометрия энергетических зон, а это эквивалентно приближению постоянных матричных элементов при расчете  $\chi(q, 0)$  и пренебрежению эффектами локального поля. Рассчитанная в этих приближениях величина  $\chi^0(q, 0)$  для Сг действительно имеет самый высокий максимум при  $q = \tilde{Q}$ , т. е. для вектора, совмещающего октаэдрические поверхности электронов и дырок (см. рис. 10). Во-вторых, расчеты работы<sup>131</sup> продемонстрировали необходимость одновременного учета как различных вероятностей переходов между зонами в разных точках зоны Бриллюэна (непостоянный матричный элемент), так и эффектов локального поля, т. е. наличие процессов переброса на вектор обратной решетки  $G$ . В этом случае критерий неустойчивости парамагнитной фазы (1) приобретает вид<sup>131</sup>  $1 = I \sum_G \chi(q + G, q + \frac{1}{2}G, 0)$ , т. е. неустойчивость определяется не самой функцией  $\chi(q, 0)$ , а суммой межзонных восприимчивостей с различными векторами обратной решетки. Далее, поскольку функция  $\chi(q, 0)$  имеет особенность, связанную с топологией поверхности Ферми, не только для вектора  $\tilde{Q} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(1 - \delta, 0, 0)$ , но и для вектора  $\tilde{Q}' = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(1 + \delta, 0, 0)$ , при суммировании имеет место сложение этих особенностей. В то же время для случайных пиков  $\chi(q, 0)$  такого усиления не происходит и в результате, как показано на рис. 16, самый высокий максимум действительно возникает при  $q = \tilde{Q}$ . Подчеркнем также, что функция, представленная на рис. 16, при больших значениях  $q$  очень похожа на восприимчивость модели ЭД  $\chi^0(q, 0)$ . Более того, имеется даже полукоричневое согласие с точностью 20—25%. При этом при малых  $q$  кривые качественно различны, так как при  $q \rightarrow 0$  матричные элементы для межзонных переходов также стремятся к нулю.

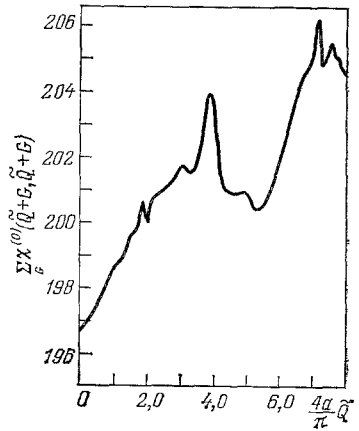


Рис. 16. Функция  $\sum_G \chi(\tilde{Q} + G, \tilde{Q} + G)$  в ед. состояний/Ry  $\times$  атом<sup>131</sup>.

Численные расчеты величины  $\chi(\mathbf{q}, 0)$  очень трудоемки, тем более сложной задачей является вычисление функции динамической восприимчивости  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ , даже без учета эффекта электрон-дырочного спаривания или примесного рассеяния. Вплоть до сегодняшнего дня такие расчеты с использованием реальной зонной структуры не проводились, однако вычисления функции динамической восприимчивости для систем с ВСП-неустойчивостью были сдела-

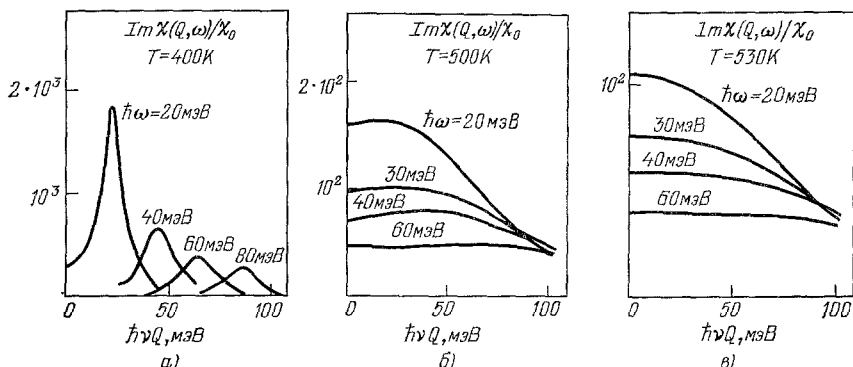


Рис. 17. Форма линии магнонов ниже температуры Нееля (а), почти при  $T_N$  (б) и парамагнетическая форма линии выше  $T_N$  (в).

Расчеты в рамках модели ЭД проведены в <sup>126</sup>.

ны в рамках модели ЭД. Впервые такой расчет  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ , видимо, был выполнен в работе <sup>126</sup> в приближении хаотических фаз (ПХФ), где использовалась модель октаэдров для одночастичного спектра и рассматривался соизмеримый случай  $\tilde{\delta} = 0$ .

Проведенный в <sup>126</sup> расчет мнимой части восприимчивости для хрома позволил определить форму линий магнонов в АФМ-фазе и парамагнонов (рис. 17), а также одночастичных возбуждений. В связи с этим отметим, что спиновые флуктуации или парамагноны недавно наблюдались в хrome при  $T > T_N$ <sup>138</sup>. Относительно слабое размывание пика вблизи 001 на нейтронограмме с ростом температуры свидетельствует о наличии в Cr ближнего порядка при  $T > T_N$ . Результаты расчета основного состояния хрома в рамках ССФ-теории<sup>59</sup> свидетельствуют об отсутствии хорошо определенного локального магнитного момента. В то же время эксперименты по диффузному рассеянию нейтронов<sup>63</sup> в чистом хrome, так же как и эксперименты по тепловому расширению сплавов<sup>173</sup>, свидетельствуют о долгоживущем характере парамагнонов с малыми волновыми векторами. В модели ЭД эти эффекты не могут быть объяснены, так как в ней не учитываются эффекты ближнего магнитного порядка, и парамагноны (см. рис. 17) затухают много быстрее, чем в эксперименте.

При расчете <sup>126</sup> была получена также величина скорости спиновых волн в хrome  $c = 2,5 \cdot 10^7$  см/с, которая оказалась почти в два раза больше, чем измеренное значение:  $(1,3 - 1,5) \cdot 10^7$ <sup>133, 134</sup>. Аналогичный результат был получен и в работах <sup>13, 132</sup>.

Полный вывод уравнений, определяющих функцию динамической восприимчивости в рамках приближения хаотических фаз, с учетом эффектов рассеяния на примесях и взаимодействия ВСП с магнитными моментами примесей, был сделан недавно Ами и Янгом<sup>135</sup>. В работах <sup>136, 137</sup> были предприняты попытки улучшить согласие между теорией и экспериментом для скорости спиновых волн путем выхода за рамки ПХФ. В методе «замороженных магнонов»<sup>135</sup> делается попытка эффективно самосогласовать рассеяние на статических спиновых флуктуациях («замороженный магнон») есть просто возбуждение, соответствующее статическим отклонениям спинов от равновесного рас-

пределения). В <sup>137</sup> используется модель Райса для спектра электронов и рассчитывается изменение энергии при изменении ориентации спинов. В результате для скорости спиновых волн в хроме получено  $c = (4,6 - 4,1) \cdot 10^7$  см/с, и это значение гораздо лучше согласуется с экспериментом.

В этом подходе проведен эффективный учет не только межзонного спин-спинового взаимодействия, но и внутризонного взаимодействия, которое не учитывалось ранее. Тот факт, что такого рода взаимодействия уменьшают скорость спиновых волн, следует непосредственно и из работы <sup>136</sup>, в которой был проведен прямой учет спин-спинового взаимодействия между электронами особых зон и электронами резервуара. В результате в <sup>136</sup> получен ответ, фактически совпадающий с <sup>137</sup>.

## 7. ДРУГИЕ СИСТЕМЫ С ВСП-НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

До сих пор обсуждались в основном свойства ВСП-состояния в хроме и его разбавленных сплавах. Однако существует ряд указаний на то, что похожая ситуация имеет место и в некоторых других системах, испытывающих АФМ переход.

К этому классу систем следует отнести интерметаллическое соединение из класса фаз Лавеса со структурой  $C15 - TiBe_2$ . В 1978 году, основываясь на измерениях магнитной восприимчивости, Маттиас с соавторами <sup>139</sup> объявил, что  $TiBe_2$  является первым «истинным» зонным антиферромагнетиком с  $T_N = 10$  К. При этом имелось в виду то обстоятельство, что ни один из элементов, входящих в состав интерметаллида, никогда не подозревался в наличии локального магнитного момента.

Ситуация, однако, оказалась сложнее, чем предполагалось вначале. Последующие измерения <sup>140, 141</sup> вполне определенно показали, что  $TiBe_2$  является парамагнетиком с сильным обменным усилением и может даже стать зонным метамагнетиком в магнитном поле. Вместе с тем низкотемпературные ( $\sim 2$  К) измерения остаются плохо понятыми. В частности, имеются аномалии в теплоемкости <sup>142</sup> и сопротивлении <sup>140</sup> при этой температуре.

В связи с этим в работе <sup>143</sup> для объяснения указанных аномалий рассматривается модель ЭД, применение которой обосновывается результатами расчета зонной структуры <sup>144, 145</sup> парамагнитной фазы данного интерметаллида. Рассчитанная поверхность Ферми обладает параллельными плоскими участками электронного и дырочного типов (направление  $\Gamma - K$ ). Вместе с тем оценки параметров модели ЭД с использованием данных эксперимента и зонного расчета выявляют важное противоречие между расчетом и экспериментом. Так, измерения теплоемкости позволяют оценить плотность состояний конгруэнтных участков как  $N(0) = 49$  состояний/Ry·эл. яч, но это всего лишь в три раза меньше, чем полная плотность состояний при энергии Ферми \*). Энци в работе <sup>143</sup> произвольно принимает, что  $N(0) = 10$  состояний Ry·эл. яч.

Данное расхождение между экспериментальной оценкой и необходимой для модели величиной «голой» (зонной) плотности состояний, скорее всего, связано с аномально большим обменным усилением, отмеченным в этой системе. Замещение части атомов Be атомами Cu в этом сплаве ведет к ферромагнетизму <sup>146</sup>, а сплавление с Ga, напротив, уничтожает аномальный парамагнетизм <sup>147</sup>. По-видимому, для объяснения свойств  $TiBe_2$  учет спиновых флуктуаций в духе теории ССФ является столь же необходимым, как и учет топологии поверхности Ферми.

Оцененное в <sup>143</sup> критическое поле  $H_c$ , разрушающее ВСП-состояние в  $TiBe_2$ , чрезвычайно мало:  $H_c = 610$  Э. Поэтому результаты работы <sup>141</sup>, где использовались при измерениях магнитные поля выше этого значения, не

\*) Соответствующая этой плотности состояний температура перехода в модели ЭД должна была бы быть на порядок выше экспериментально наблюдаемой.

могут считаться прямым опровержением существования АФМ упорядочения в  $\text{TiBe}_2$ .

Весьма похожая ситуация имеется и в интерметаллиде  $\text{CrB}_2$ , где антиферромагнитное упорядочение происходит при  $T_N = 85 \text{ K}$  <sup>148</sup>. Было также обнаружено, что в этом соединении восприимчивость на порядок больше, чем в других диборидах ( $\text{ScB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{VB}_2$ ), а электронная теплоемкость также аномально велика <sup>149, 150</sup>. Это явно свидетельствует об аномальном обменном усилении, т. е. о близости электронной системы к границе ферромагнитной неустойчивости. Вместе с тем измерения нейтронной дифракции при гелиевой температуре показывают существование слабых сателлитов, вероятно, магнитного происхождения.

Расчет зонной структуры, проведенный в работе <sup>151</sup>, продемонстрировал наличие плоских участков поверхности Ферми. Лью и его соавторы в <sup>151</sup> попытались объяснить АФМ упорядочение в  $\text{CrB}_2$  на основе модели ЭД. Оценки, сделанные в этой работе, взаимно согласованы и дают величину спонтанной намагниченности  $M = 0,01 \text{ мВ}$ , что совпадает с экспериментальным значением.

Общей чертой рассмотренных выше соединений является наличие особенностей в восприимчивости не только при  $q = \tilde{Q}$ , ответственных за АФМ переход, но и при  $q = 0$ . Последняя особенность, хотя и не приводит к ферромагнитной неустойчивости, тем не менее вызывает аномально большое электрон-парамагнитное взаимодействие. Очевидно, что такое взаимодействие может давать значительное уменьшение температуры Нееля.

Интересными системами являются также халькогениды ванадия:  $\text{VX}$ ,  $\text{V}_3\text{X}_4$ ,  $\text{V}_5\text{X}_8$ ,  $\text{VX}_2$ ,  $X = \text{S}, \text{Se}$ . Эти фазы обладают металлической проводимостью, их кристаллическая структура меняется от  $\text{NiAs}$ -типа до  $\text{CdI}_2$ -типа при росте концентрации халькогена от  $\text{VX}$  до  $\text{VX}_2$ . При промежуточных составах возникают упорядоченные структуры, в которых имеются полностью и частично заполненные гексагональные слои атомов ванадия <sup>152</sup>.

В справочной литературе <sup>153</sup> утверждается, что при  $T_N = 1040 \text{ K}$  в  $\text{VS}$  имеет место АФМ переход, а магнитная восприимчивость при  $T > T_N$ , согласно <sup>154</sup>, подчиняется закону Кюри — Вейсса. Никаких других данных о магнитных свойствах  $\text{VS}$  в литературе не имеется, однако известно, что гексагональная структура  $\text{VS}$  неустойчива относительно небольших орторомбических искажений. В работе <sup>155</sup> был проведен расчет зонной структуры, который показал наличие конгруэнтных электронных и дырочных карманов поверхности Ферми, центрированных вблизи направлений  $U$  и  $\Delta$ . Согласно работе Лью <sup>156</sup>, именно эти карманы ответственны за структурный переход из  $\text{NiAs}$ - в  $\text{MnP}$ - решетку, т. е. орторомбическое искажение объясняется возникновением в системе ВЗП. Существование АФМ перехода в этой работе игнорируется.

В дихалькогенидах ванадия (и ниобия) в ранних работах также предполагалось существование АФМ превращения, однако в настоящее время установлено, что в этих веществах происходят сложные структурные переходы (соизмеримые и несоизмеримые), которые не сопровождаются магнитным упорядочением. Не исключено, что переход в  $\text{VS}$  был просто неправильно идентифицирован, а потому необходимы дополнительные нейтронно-дифракционные и мёссбауэровские исследования.

Гораздо более ясная экспериментальная ситуация имеется в халькогенидах промежуточного состава, где происходит упорядочение вакансий в частично заполненных слоях ванадия.

$\text{V}_3\text{S}_4$ . Согласно работе <sup>157</sup>, температура Нееля, определенная по спектрам спинового эха, равна  $9 \text{ K}$  и эффективный магнитный момент ниже  $T_N$  для атомов  $\text{V}$  в вакансионных слоях составляет  $0,06 \text{ мВ}$ . Измерения магнитной восприимчивости <sup>158</sup> выявили слабый излом в точке Нееля, а эффективный момент, определенный из парамагнитной восприимчивости (по

закону Кюри — Вейсса), составил  $0,2 \mu_B$ . Как выше, так и ниже  $T_N$  обнаружена металлическая проводимость.

$V_3Se_4$ . Это соединение показывает свойства, в общем, аналогичные  $V_3S_4$ <sup>157</sup>, но имеет более высокую  $T_N = 16$  К.

$V_5S_8$ . В работе<sup>159</sup> измерена магнитная восприимчивость и ЯМР и получено значение,  $T_N = 29$  К. Магнитные моменты на атомах V различны, т. е. зависят от слоев, к которым они принадлежат ( $0,15 \mu_B - 0,22 \mu_B$ ). Интерпретация данных ЯМР затруднена этим обстоятельством. Эффективный магнитный момент, определенный из измерений парамагнитной восприимчивости, составляет от 1,1 до  $2,5 \mu_B$  на атом V в зависимости от его принадлежности к вакансионному или полностью заполненному слою. Обращает на себя внимание относительно сильная температурная зависимость  $\chi(T)$  вблизи перехода. Проводимость  $V_5S_8$  при всех температурах носит металлический характер.

$V_5Se_8$ . Здесь обнаружены<sup>160</sup>  $T_N = 35$  К и сложная зависимость  $\chi(T)$ , а также скорости релаксации ядерного спина от температуры. Эти зависимости трудно интерпретировать в модели Гейзенберга, хотя общая для рассматриваемого класса веществ тенденция к возрастанию  $\chi(T)$  с уменьшением температуры (в парамагнитной фазе) здесь сохраняется. Авторы работы<sup>160</sup>, проводившие одновременные измерения ЯМР и восприимчивости, сделали вывод, что возрастание  $\chi(T)$  не связано с локальными магнитными моментами. Скорее всего, этот эффект обусловлен спиновыми флуктуациями в вакансионных слоях ванадия. Отмечено также необычно сильное влияние магнитного поля на  $T_N$ :

$$\frac{T_N(H)}{T_N(0)} \sim 1 - \left( \frac{H}{H_c} \right)^4,$$

где  $H_c = 75,6$  кЭ.

Анализ экспериментальной ситуации не оставляет сомнений в зонном характере антиферромагнетизма  $V_3X_4$  и  $V_5X_8$ . Расчеты зонной структуры ни одного из этих веществ не были проведены, хотя недавно были опубликованы результаты расчета для изоэлектронных и изоструктурных соединений ниобия  $Nb_3X_4$ <sup>161</sup>. Поверхность Ферми этих веществ состоит из системы гофрированных (в различной степени) листов, параллельных базисной плоскости гексагональной зоны Бриллюэна. Одна из пар этих листов разделена вектором  $G/2$ , так что в АФМ фазе должно происходить удвоение периода вдоль гексагональной оси. Отметим, что именно такого типа магнитная структура предполагалась в обсужденных выше экспериментальных работах.

Таким образом, есть все основания полагать, что антиферромагнетизм  $V_3X_4$  может быть описан в рамках модели ЭД. В случае  $V_5X_8$  дело обстоит сложнее, поскольку там имеется три неэквивалентных слоя атомов ванадия: полностью заполненный слой и два типа вакансионных слоев, тогда как в  $V_3X_4$  имелся только один тип вакансионного слоя. Зонная структура  $V_5X_8$  неизвестна. Тем не менее можно предполагать, что природа антиферромагнетизма здесь та же, что и в  $V_3X_4$ .

Измерения магнитной восприимчивости и нейтронографические исследования гексагональной модификации моносulfида никеля (NiS) обнаружили переход в АФМ фазу ниже  $T_N = 265$  К<sup>162</sup>. Этот переход сопровождается скачком сопротивления почти на два порядка, термическим гистерезисом, аномалией теплоемкости<sup>162</sup>, т. е. переход в АФМ фазу одновременно является переходом металл — диэлектрик (ПМД). Подробное обсуждение ПМД в NiS дано в<sup>163</sup>.

В настоящее время последовательная теоретическая интерпретация свойств NiS отсутствует, но ряд обстоятельств позволяет предположить, что антиферромагнетизм в этом веществе связан с ВСП. Во-первых, выше  $T_N$  обнаружено отсутствие магнитного дифракционного рассеяния нейтронов<sup>162</sup>, а температурная зависимость магнитной восприимчивости характерна для обычных паулевских зонных парамагнетиков. Далее, ниже  $T_N$  скачком воз-

никает магнитный момент  $1\mu_B$  на атом Ni, возрастающий до  $1,66\mu_B$  при  $T = 4,2$  К. И наконец, расчеты зонной структуры, выполненные в <sup>164</sup>, показали, что в парамагнитной фазе имеются почти конгруэнтные участки электронной и дырочной поверхностей Ферми (направление  $\Gamma - M$ ).

Интересно отметить, что волновой вектор  $\tilde{Q}$ , совмещающий эти участки, равен нулю. В антиферромагнитной фазе, согласно зонному расчету <sup>164</sup>, конгруэнтные участки (а также все другие участки поверхности Ферми, существующие в парамагнитной фазе) полностью исчезают и возникает диэлектрическая щель. Если предположить, что именно они ответственны за формирование ВСП, то мы сталкиваемся с ситуацией, когда возникает однородный триплетный параметр порядка. В работе Козлова и Максимова <sup>17</sup> именно такая ситуация обсуждалась, она соответствует зонному антиферромагнетизму без удвоения периода. Средний момент элементарной ячейки равен нулю, но внутри ячейки происходит антиферромагнитное перераспределение спиновой плотности.

Главной трудностью, не позволяющей прямо применить модель ЭД к NiS, является сильный первый род фазового перехода. Возможно, что это связано с сильной спиновой поляризацией электронного резервуара, т. е. неособых участков поверхности Ферми, в поле ВСП, либо со спин-решеточным взаимодействием. Однако никаких подробных расчетов для NiS не было выполнено (в <sup>164</sup> имеется только качественное обсуждение двухзонной модели ЭД). Большая величина локального момента на атоме Ni свидетельствует, с другой стороны, о существенной роли одноузельных электронных корреляций. В этой связи может оказаться необходимым учет спин-флуктуационных эффектов в духе теории ЛСФ.

Крайне интересным объектом является *геликоидальный магнетик* MnSi, имеющий  $T_N = 29$  К <sup>165</sup> и магнитный момент в упорядоченном состоянии, равный  $0,4\mu_B$  при  $T = 4,2$  К. Волновой вектор спиральной структуры направлен вдоль оси (111) кубической решетки, а длина волны необычайно велика —  $180 \text{ \AA}$ .

По результатам измерений ЯМР, сопротивления и изменения энтропии в точке перехода MnSi классифицируются как слабый зонный магнетик. Однако температурная зависимость восприимчивости следует закону Кюри — Вейсса выше  $T_N$  <sup>166</sup> вплоть до 300 К, а затем возрастает с температурой. Недавние измерения неупругого рассеяния нейтронов <sup>167</sup> показали наличие сильных спиновых флуктуаций как выше, так и ниже  $T_N$ , а в более ранней работе тех же авторов <sup>168</sup> обнаружено, что величина магнитного момента на атоме Mn растёт (!) с ростом температуры в парамагнитной фазе. Это может быть обусловлено, с одной стороны, разориентацией моментов на атомах Mn, а с другой — изменением спиновой плотности d-электронов с температурой. Природа этого изменения может быть различной (см., например, механизм, предложенный Эдвардсом в <sup>172</sup>).

Причину геликоидального магнетизма в MnSi, решетка которого не имеет центра инверсии, авторы <sup>169</sup> чисто качественно связывают с релятивистски малыми взаимодействиями, обеспечивающими инварианты типа Дзялошинского — Мориа в разложении свободной энергии.

Имеющийся расчет зонной структуры MnSi <sup>170</sup> демонстрирует отсутствие конгруэнтных участков поверхности Ферми на волновом векторе геликоидальной структуры. На первый взгляд это является важным аргументом против использования модели ЭД. Однако малость волнового вектора магнитной структуры позволяет предположить оригинальный механизм возникновения геликоидального упорядочения <sup>171</sup>, генетически связанный с моделью «экситонного ферромагнетизма», предложенной Б. А. Волковым и Ю. В. Копаевым <sup>18</sup>. В применении к MnSi этот механизм можно представить следующим образом.

В гипотетической высокотемпературной прафазе MnSi, имеющей структуру типа NaCl, существуют конгруэнтные участки поверхности Ферми, обу-



словливающие структурную неустойчивость. Реальная кристаллическая структура  $\text{MnSi}$  получается из  $\text{NaCl}$ -прафазы смещениями атомов  $\text{Mn}$  и  $\text{Si}$ , так что ГЦК-элементарная ячейка с двумя атомами в базисе превращается в простую кубическую с восемью атомами. Относительно прафазы такой структурный переход можно трактовать как возникновение ВЗП. Если теперь на фоне ВЗП возникнет геликоидальная ВСП с периодом, слегка отличным от периода ВЗП, то относительно реальной структуры  $\text{MnSi}$  это будет выглядеть как возникновение длиннопериодической магнитной структуры, волновой вектор которой определяется разностью волновых векторов ВЗП и ВСП. В наблюдаемой кристаллической структуре  $\text{MnSi}$  конгруэнтные участки прафазы перекрыты щелью и, естественно, не могут определять топологию поверхности Ферми. Уместно отметить, что именно рассмотрение генезиса реальной кристаллической структуры полупроводников  $\text{A}^4\text{B}^6$  из прафазы с конгруэнтными участками позволило объяснить структурные фазовые переходы в этих системах<sup>177</sup>.

Существует большой класс магнетиков, в которых уже установлено, что магнитное упорядочение обусловлено как механизмом ВСП-неустойчивости, так и наличием локальных магнитных моментов. Например, в случае сплавов  $\text{Cr}$  и  $\text{Y}$  с тяжелыми редкоземельными металлами локальные магнитные моменты связаны с  $f$ -электронами внутренней оболочки редкоземельного иона. В случае переходных металлов «локализация» магнитного момента связана с пространственной зависимостью спиновой плотности зонных электронов,  $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ . Строго говоря, здесь нельзя разделить электроны на зонные и локализованные и необходимо построить теоретическую модель, сочетающую свойства модели ЭД, где имеет место учет особенностей топологии поверхности Ферми, и какой-либо спин-флуктуационной модели. Кроме обсужденных ранее сплавов  $\text{Cr}$  с  $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$ , к веществам указанного типа относятся, в частности, сплавы железа с родием ( $\text{FeRh}$ ) и платиной ( $\text{Pt}_3\text{Fe}$ )<sup>174,175</sup>, сплав никеля и марганца ( $\text{NiMn}$ )<sup>178</sup>.

**Фа з ы Ма г н е л и**  $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ . Механизм структурного и антиферромагнитного переходов в этих соединениях, основанный на модели ЭД, предложен в работах Копаева с соавторами<sup>178,179</sup>. Применимость модели ЭД в этом случае связана с существованием конгруэнтных участков поверхности Ферми, отстоящих на волновой вектор  $\tilde{Q} = (1/2, 0, 1/2)$  вдоль направления  $\Gamma R$  для соединения  $\text{VO}_2$ <sup>180</sup>. В работе<sup>178</sup> высказана идея о наличии в фазах Магнели с  $n \neq \infty$  узкой зоны, образованной вакансиями кислорода. Эта зона лежит ниже уровня Ферми, поэтому избыточные электроны, поставщиками которых служат вакансии кислорода, не изменяют положение уровня Ферми, так что ее конгруэнтность сохраняется.

Экспериментальная ситуация в фазах Магнели такова: в соединении  $\text{VO}_2$  имеет место переход металл — диэлектрик с изменением симметрии кристалла при  $T_c = 340$  К; в ряду  $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$  ( $2 < n \leq 9$ ) при температурах  $T_N < T_c$  происходит антиферромагнитный переход; в соединении  $\text{V}_2\text{O}_3$   $T_N = T_c$ , и антиферромагнитный переход происходит с изменением кристаллической симметрии.

Феноменологическая модель, качественно объясняющая эти особенности фаз Магнели, рассмотрена в<sup>179</sup>. Она основана на двухпараметрическом разложении Ландау для свободной энергии (синглетный и триплетный параметры порядка отвечают в модели ЭД соответственно за структурный и антиферромагнитный переходы). Важную роль играет кулоновское взаимодействие волн зарядовой плотности с вакансиями, образующими, согласно<sup>178</sup>, цепочки вдоль оси  $C_2$ , а также кулоновское взаимодействие зарядов на соседних цепочках. Последнее приводит к тому, что происходит упорядочение вакансий как вдоль, так и поперек цепочек (выгодно, чтобы напротив положительного заряда одной цепочки находился центр тяжести отрицательного заряда соседней цепочки). Качественная фазовая диаграмма из работы<sup>179</sup> воспроизведена

на рис. 18. Сплошные линии  $T_c(1/n)$  — теоретическая линия перехода первого рода в диэлектрическую фазу,  $T_N(1/n)$  — теоретическая линия перехода второго рода в антиферромагнитную фазу. Пунктиром показана экспериментальная кривая  $T_c(1/n)$ . Экспериментально наблюдаемый резкий спад  $T_c(1/n)$  (вблизи  $n = 6-8$  ( $T_c < T_N$ ), а для  $n = 7$  ( $T_c(1/7) = 0$ )) связан, по

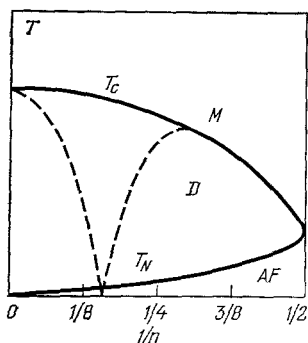


Рис. 18. Фазовая диаграмма для фаз Магнели  $V_nO_{2n-1}$  <sup>179</sup>.

мнению авторов <sup>179</sup>, с сильным рассеянием ВЗП на неполностью упорядоченных вакансиях кислорода (при больших  $1/n > 1/4$  вакансии уже упорядочены, а при малых  $1/n$  мала концентрация вакансий, и рассеяние на них несущественно).

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги настоящего обзора, следует констатировать существенный прогресс в понимании природы антиферромагнетизма хрома и его разбавленных сплавов, достигнутый за последние годы благодаря активному теоретическому и экспериментальному исследованию. Вместе с тем отметим некоторые нерешенные вопросы.

1. Коллективные возбуждения в несоизмеримой ВСП-структуре. В недавней работе <sup>63</sup> сообщалось о наблюдении нового низкочастотного типа возбуждений в высокочистых образцах Cr, которые могут интерпретироваться как колебания доменных стенок (солитонной решетки ВСП). Теоретический расчет спектра таких возбуждений для Cr отсутствует.

2. Роль решетки в формировании несоизмеримой ВСП и переходе между I- и C-фазами. Эксперимент показывает, что I — C-переход в сплавах Cr имеет намного более выраженный характер перехода первого рода, чем это следует из модельных расчетов <sup>113</sup>, игнорирующих электрон-фононное взаимодействие, и соответствующая экспериментальная линия  $T_{IC}(\mu)$  плохо совпадает с теоретической.

3. Аномалии в сплавах хрома с непереходными элементами и магнитными 3d-металлами, о которых уже говорилось выше. В первом случае необходимо ввести в расчет внутреннюю структуру примеси (в частности, возможные резонансные уровни). Во втором случае, очевидно, мы сталкиваемся со сложной проблемой формирования локального магнитного момента в условиях особой топологии поверхности Ферми.

В других системах с ВСП-неустойчивостью о существенном прогрессе говорить не приходится. Причина этого — недостаточное внимание экспериментаторов, с одной стороны, и отсутствие последовательной теоретической интерпретации даже имеющихся данных — с другой. Модель ЭД должна в этой ситуации рассматриваться скорее как принципиальная идейная основа, а вовсе не как способ количественного расчета. В конкретных системах возникают многочисленные усложнения и модификации теории, и механическое перенесение уже имеющихся результатов, полученных в модели ЭД для систем с ВСП-неустойчивостью, оказывается невозможным. Мы надеемся, что настоящий обзор будет в какой-то мере способствовать привлечению большего внимания исследователей к этим интересным системам.

Авторы выражают благодарность Л. В. Келдышу за интерес к статье и ряд ценных замечаний, высказанных при ее обсуждении; авторы также благодарны Ю. В. Копаеву и Д. И. Хомскому за многочисленные полезные замечания и дружескую критику, Б. А. Волкову и Б. Г. Идлису за обсуждение отдельных вопросов.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. — М.: Мир, 1978.
2. Rice T. M., Barker A. S., Jr., Halperin B. I., McWhan D. B. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1337.
3. Corliss L., Hastings J., Weiss R. — Phys. Rev. Lett., 1959, v. 3, p. 241.  
Быков В. Н., Головкин В. С., Агеев Н. В., Левдик В. А., Виноградов С. И. — ДАН СССР, 1959, т. 128, с. 1153.
4. Werner S. A., Arrot A., Kendrick H. — Phys. Rev., 1967, v. 155, p. 528.  
Fawcett E., Griessen R., Vettier C. — In: Proc. of Intern. Conference on Transition Metals. Toronto, Inst. Phys. Conf. Ser., 1978, No. 39, p. 592.
5. Arrot A., Werner S. A., Kendrick H. — Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, p. 1022.
6. Shirane G., Takei W. J. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, Suppl. B—III, p. 35.
7. Behera S. N., Viswanathan K. S. — Can. J. Phys., 1969, v. 47, p. 477.
8. Бутыленко А. К., Кобзенко Н. С. — В кн. Металлофизика. — Киев: Наукова думка, 1976. — Вып. 65, с. 60.
9. Moriya T. — In: Electron Correlation and Magnetism in Narrowband Systems./ Ed. T. Moriya. — Berlin; Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1981.
10. Overhauser A. W. — Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 1437.
11. Rajagopal A. K. — Ibid., 1966, v. 142, p. 152.  
Hamann D. R., Overhauser A. W. — Ibid., 1966, v. 143, p. 183.
12. Lomer W. M. — Proc. Phys. Soc., 1962, v. 80, p. 489.
13. Fedders P. A., Martin P. C. — Phys. Rev., 1966, v. 143, p. 245.
14. Келдыш Л. В., Копаев Ю. В. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 2791.
15. Halperin B. I., Rice T. M. — Sol. State Phys., 1968, v. 21, p. 125.
16. De Cloizeaux J. — J. Phys. and Chem. Sol., 1965, v. 26, p. 259.
17. Козлов А. Н., Максимов Л. А. — ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 1184.
18. Волков Б. А., Копаев Ю. В. — Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 10.
19. Копаев Ю. В. — В кн. Некоторые вопросы сверхпроводимости. — Тр. ФИАН СССР, 1975, т. 86, с. 3.
20. Buker D. W. — Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 24, p. 5713.
21. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической механике. — М.: Физматгиз, 1962.
22. Rice T. M. — Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 3619.
23. Копаев Ю. В. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 3.
24. Zittartz J. — Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 575.  
Everts H., Zittartz J. — J. Low. Temp. Phys., 1973, v. 11, p. 349.
25. Копаев Ю. В., Русинов А. И. — ФТТ, 1969, т. 11, с. 1306.  
Копаев Ю. В., Тимеров Р. X. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 122.  
До Чан Кат, Копаев Ю. В., Тимеров Р. X. — ФТТ, 1973, т. 15, с. 537.
26. Fenton E., Leavens C. — J. Phys. Ser. F., 1980, v. 10, p. 1853.
27. Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. — М.: Наука, 1977.
28. Kulikov N. I., Tugushev V. V. — J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. L809.
29. Kelly J. R., Moyer C. A., Ajaaj S. — Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 1099.
30. Lebesch B., Mikke K. — J. Phys. and Chem. Sol., 1972, v. 63, p. 1651.
31. Бутыленко А. К., Невдача В. В. — ДАН УССР. Сер. А, 1980, т. 5, с. 67.
32. Koehler W. C., Moon R. M., Trego A. L., Mackintosh A. R. — Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 405.
33. Geerken B. M., Griessen R., Benediktsson G., Astrom H. U., van Dijk C. — J. Phys. Ser. F, 1982, v. 12, p. 1603.
34. Bastow T. J. — Proc. Phys. Soc., 1966, v. 88, p. 935.
35. Hamagushi Y., Wollan E. O., Koehler W. C. — Phys. Rev., 1965, v. 138, p. A737.
36. Костина Т. И., Галкин В. Ю., Кондорский Е. И., Катырничук А. Б. — ФММ, 1975, т. 40, с. 851.
37. Майстренко Л. Г., Половов Б. М. — ФММ, 1977, т. 43, с. 991.
38. Бутыленко А. К., Невдача В. В. — УФЖ, 1982, т. 26, с. 1390.
39. Iida S., Kohno M., Tsunoda Y., Kutitomi N. — J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 1747.
40. Fawcett E., Vettier C. — J. de Phys., 1982, t. 43, p. 1365.
41. McMillan W. L. — Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 14, p. 1496.
42. Back P., Timonen J. — J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 4901.

43. Литвин Д. Ф., Понятовский Е. Г. — ДАН СССР, 1964, т. 9, с. 388.
44. Воронов Ф. Ф. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 1999.
45. Mitsui T., Tomisuka C. T. — Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 137, p. 564.
46. Jayaraman A., Rice T. M., Bucher E. — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 869.
47. Бутыленко А. К., Невдача В. В. — УФЖ, 1980, т. 25, с. 137.
48. Mori N., Fukuda Y., Mitsui T. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 28, p. 531.
49. De Dood W., de Dood J., de Chatel P. F. — Physica, 1970, v. 47, p. 846. p. 337.
50. McWhan D. B., Rice T. M. — Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 846.
51. Мория Т. — УФН, 1981, т. 135, с. 117.
52. Hasegawa H. — J. Phys. Soc. Japan, 1980, v. 49, p. 178.
53. Por I., Dabartlet D. et al. — J. Phys. Chem. Sol., 1981, v. 92, p. 927.
54. Sousa J. et al. — J. de Phys., 1978, v. 39, C. 6, p. 792; J. Phys. Ser. F, 1980, v. 10, p. 2535.
55. Alberts H., Burger S. — Sol. State Comm., 1978, v. 28, p. 771.
56. Гребенников В. И., Прокопьев Ю. И., Соколов О. Б., Туров Е. А. — ФММ, 1982, т. 54, с. 896.
57. Fukamichi K. — J. Phys. Ser. F: Met. Phys., 1979, v. 9, p. L85.
58. Benediktsson G., Hedman L., Astrom H., Rao K. — J. Phys. Ser. F, 1982, v. 12, p. 1439.
59. Evangelou S. N., Hasegawa H., Edwards D. M. — Ibid., p. 2035.
60. Jayaraman A., Maines R., Rao K., Aaraj S. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 926.
61. Aaraj S. et al. — Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 45, p. 175.
62. Aaraj S. et al. — Nuovo Cimento, 1971, v. 48, p. 40.
63. Fincher G. R., Shirane G., Werner S. A. — Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 24, p. 1312.
64. Suzuki T. — J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 43, p. 869.
65. Takashi J. et al. — Ibid., 1980, v. 49, p. 1480.
66. Endoch Y., Mizuki J., Ishikawa Y. — Ibid., 1982, v. 51, p. 2828.
67. Mizuki J., Endoch Y., Ishikawa Y. — Ibid., p. 3497.
68. Suzuki T. — Ibid., 1978, v. 45, p. 1852.
69. Aaraj S., Aidun R., Moyer C. — Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 22, p. 5366.
70. Iida S., Kawarazaki S., Kunitomi K. — J. Phys. Soc. Japan, 1981, v. 50, p. 3612.
71. Mizuki J., Endoch Y. — Ibid., 1982, v. 51, p. 3508.
72. Fukamishi K. — Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1978, v. 49, p. K37.
73. Sano T., Kawarazaki S., Iida S., Kanitomi N. — J. Phys. Soc. Japan, 1981, v. 50, p. 1203.
74. Asano S., Yamashita J. — Ibid., 1967, v. 23, p. 714.
75. Rath J., Callaway J. — Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 5398.
76. Куликов Н. И. — ФНТ, 1979, т. 5, с. 173.
77. Laurent D. G., Callaway J., Fry J. L., Brenner N. E. — Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 4977.
78. Graebner J. E., Marcus J. — Ibid., 1968, v. 175 p. 659.
79. Fawcett E., Griessen R., Stanley D. J. — J. Low Temp. Phys. 1976, v. 25, p. 771.
80. Винокурова Л. И., Гапотченко А. Г., Ицкевич Е. С., Кулатов Э. Т., Куликов Н. И. — Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 265.
81. Reifengerger R., Holroyd F. W., Fawcett E. — J. Low Temp. Phys., 1980, v. 38, p. 421.
82. Venema W. J., Griessen R., Ruesink W. J. — J. Phys. Ser. F, 1980, v. 10, p. 2841.
83. Falikov L. M., Zuckermann M. J. — Phys. Rev., 1967, v. 160, p. 372.
84. Arko A. J., Marcus J. A., Reed W. A. — Ibid., 1968, v. 176, p. 671; 1969, v. 185, p. 901.
85. Fawcett E., Holroyd F. W., Reifengerger R. — J. Low Temp. Phys., 1980, v. 38, p. 421.
86. Umebayashi H., Shirane G., Frazer B. C., Daniels W. H. — J. Phys. Soc. Japan, 1968, v. 24, p. 318.
87. Gutman E. J., Stendford J. L. — Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 4020.
88. Komura S., Hamagushi Y., Kunitomi N. — J. Phys. Soc. Japan, 1967, v. 23, p. 171.
89. Ruesink D. W., Pertz J. M., Templeton I. M. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 734.
90. Kulikov N. I., Kulatov E. T. — J. Phys. Ser. F, 1982, v. 12, p. 2291.
91. Kübler J. — J. Magn. and Magn. Mat., 1980, v. 20, p. 277.

92. Bakker H. L. M., Grissen R., Venema W. J. — J. Phys. Ser. F, 1980, v. 10, p. 833.
93. Shirber J. F. — Phys. Lett. Ser. A, 1971, v. 35, p. 194.
94. Fenton E. W. — Sol. State Comm., 1979, v. 32, p. 195.
95. Nakanishi K., Maki K. — Prog. Theor. Phys., 1972, v. 48, p. 1059.
96. Ларкин А. И., Овчинников Ю. Н. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 1136.
97. Fulde P., Ferrell R. A. — Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 135, p. 550.
98. Malaspinas A., Rice T. M. — Phys. Kong. Mater., 1971, Bd. 13, S. 193.
99. Shibatani A., Motizuki K., Nagamiya T. — Phys. Rev., 1969, v. 17, p. 984.
100. Shibatani A. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 29, p. 93.
101. Kotani A. — Ibid., 1975, v. 38, p. 974.
102. Nakanishi K., Kasuya T. — Ibid., 1977, v. 42, p. 833.
103. Волков Б. А., Тугушев В. В. — ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 2105.
104. Гуревич А. В., Волков Б. А. — ФТТ, 1979, т. 5, с. 1419.
105. Tsunoda Y., Mori M., Kunitomi N., Teraoka Y., Kanamori J. — Sol. State Comm., 1974, v. 14, p. 287.
106. Eagen C. F., Werner S. A. — Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 1113.
107. Рунн R., Press W., Shapiro S. M., Werner S. A. — Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 295.
108. Iida S., Kohno M., Tsunoda Y., Kunitomi N. — J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 1747.
109. Iida S., Kohno M., Tsunoda Y., Kunitomi N. — Ibid., 1981, v. 50, p. 2581, 2587.
110. Tsunoda Y., Nakei Y., Kunitomi N. — Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 443.
111. Nakajima S., Kurihara Y. — J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 38, p. 330.
112. Kotani A. — Ibid., v. 39, p. 851; 1976, v. 41, p. 1473; 1978, v. 44, p. 1455; v. 45, p. 766.
113. Буздин А. И., Тугушев В. В. — ФТТ, 1983, т. 25, с. 882; ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 735.
114. Бразовский С. А., Гордюнин С. А., Кирова Н. Н. — Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 486.
115. Horovitz B. — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 48, p. 742.
116. Kotani A., Harada I. — J. Phys. Soc. Japan, 1982, v. 51, p. 1737.
117. Nakai Y., Iida S. — Ibid., 1981, v. 50, p. 3637.
118. Bos L. W., Lynch D. W. — Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 4567.
119. Walker M. B. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 1261; Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 22, p. 1338.
120. Barak Z., Walker M. B. — J. Phys. Ser. F, 1982, v. 12, p. 483.
121. Fenton E. W. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 736; J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. 4217.
122. Brocksch H. J., Everts H. U., Muller-Krumbhaar H. — Ibid., p. 603.
123. Shibatani A. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 31, p. 1642.
124. Maki K., Sakurai M. — Progr. Theor. Phys., 1972, v. 47, p. 1110.
125. Skriver H. L. — J. Phys. Ser. F, 1981, v. 11, p. 97.
126. Liu S. H. — Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 2664.
127. Moyer C. A., Aaraj S., Hedman L. — Ibid., 1976, v. 14, p. 1233.
128. Ami S., Young W. — J. Phys. Ser. F, 1981, v. 11, p. 227.
129. Oh K. H., Harmon D. N., Liu S. H., Sinha S. K. — Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 1283.
130. Yasui M., Shimizu M. — J. Phys. Ser. F, 1979, v. 9, p. 1653.
131. Gupta R. P., Sinha S. K. — Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 2401.
132. Sokoloff J. B. — Ibid., 1969, v. 185, p. 770.
133. Sinha S. K., Liu S. H., Mahlestein L. D., Wakabayashi N. — Phys. Rev. Lett., 1969, v. 23, p. 311.
134. Als-Wielsen J., Axe J. D., Shirane G. — J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 1668.
135. Ami S., Young W. — J. Phys. Ser. F, 1981, v. 11, p. 1913.
136. Fisher B. — Ibid., 1972, v. 2, p. 806.
137. Liu S. H. — J. Magn. and Magn. Mat., 1981, v. 25, p. 97.
138. Ziebeck K., Booth J., Brown P., Capellman J., Bland J. — Zs. Phys., 1982, v. 848, p. 233.
139. Matthias B. T., Giorgi A. L., Struebing V. D., Smith J. L. — J. de Phys. Lett., 1978, t. 39, p. L441; Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 89, p. 221.
140. Asker F., Fisk Z., Smith J. L., Huang C. Y. — J. Magn. and Magn. Mat., 1981, v. 22, p. 250.
141. Manod P., Felner I., Chouteau G., Shaltiel D. — J. de Phys. Lett., 1980, to. 41, p. L511.
- Shaltiel D., Monod P., Felner I. — Ibid., p. 587.

142. Stewart G. R., Matthias B. T., Giorgi A. L., Szklarz E. G., Smith J. L. — Sol. State Comm., 1979, v. 30, p. 709.  
Enz C. P., Stewart G. R. — Ibid., 1980, v. 35, p. 951.
143. Enz C. P. — Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 25, p. 6822.
144. De Groot R. A., Koelling D. D., Mueller F. M. — J. Phys. Ser. F., 1980, v. 10, p. L235.
145. Jarlborg T., Freeman A. J. — Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 22, p. 2332.
146. Giorgi A. L., Matthias B. T., Stewart G. R., Asker J., Smith J. L. — Sol. State Comm., 1979, v. 32, p. 455.
147. Giorgi A. L., Stewart G. R. — Ibid., 1982, v. 44, p. 1465.
148. Barnes R. L., Crel P. G. — Phys. Lett. Ser. A, 1969, v. 29, p. 203.
149. Castaing J., Costa P., Haritier M., Lederer P. — J. Phys. and Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 533.
150. Castaing J., Danan J., Rieux M. — Sol. State Comm., 1972, v. 10, p. 563.
151. Liu S. H., Kopp L., England W. B., Myron H. W. — Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 3463.
152. Kawada I. et al. — J. Sol. State Chem., 1975, v. 15, p. 246.
153. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976.
154. Tsubokawa I. — J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 196.
155. England W. S., Liu S. H., Myron H. W. — J. Chem. Phys., 1974, v. 80, p. 3760.
156. Liu S. H. — Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 3619.
157. Kitaoka Y., Yasuoka H., Oka Y., Kosuya K. — J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 46, p. 1381.
158. Tuzuka Y., Sato T., Miyako Y. — J. Phys. Soc. Japan, 1982, v. 51, p. 2131.
159. Nishihara N., Yasuoka H., Oka Y., Kosuya K., Kachi S. — Ibid., 1977, v. 42, p. 787.
160. Kitaoka Y., Yasuoka H. — Ibid., 1980, v. 48, p. 1460.
161. Oshiyama A. — Ibid., 1983, v. 52, p. 587; Sol. State Comm., 1982, v. 43, p. 607.
162. Sparks J. T., Komoto T. — Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 752.
163. Лосева Г. В., Овчинников С. О. — В кн. Физика магнитных материалов — Новосибирск: Наука, 1983.
164. Mattheiss L. F. — Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 995.
165. Ishikawa I., Tajima K., Bloch D., Roth M. — Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 525.
166. Yasuoka H. — J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 842.
167. Ziebeck K., Capellmann H., Brown P., Booth J. — Zs. Phys. Ser. B, 1982, Bd. 48, S. 241.
168. Ziebeck K., Brown P. — J. Phys. Ser. F, 1980, v. 10, p. 2015.
169. Nakanishi O., Yanase A., Hasegawa A. — Sol. State Comm., 1980, v. 35, p. 995.
170. Nakamishi D., Yanase A., Kataoka M. — Цит. в <sup>9</sup> сб. — P. 126.
171. Волков Б. А., Тугушев В. В. — ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 2104.
172. Edwards D. — J. Phys. Ser. F, 1982, v. 12, p. 1789.
173. Roberts R. B., White G. K., Fawcett E. — Physica. Ser. B, 1983, v. 119, p. 63.
174. Kulikov N. I., Kulatov E. T., Vinokurova L. I., Pardavi-Horvath M. — J. Phys. Ser. F, 1982, v. 12, p. L91.
175. Kulikov N. I., Kulatov E. T., Yakhimovich S. I. — Ibid., 1984, v. 14.  
Kulikov N. I. — Ibid.
176. Егорущкин В. Е., Кульков С. Н., Кулькова С. Е. — ЖЭТФ, 1983, т. 84, с. 599.
177. Волков Б. А., Панкратов С. А. — ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1362.
178. Копаев Ю. В., Мокеров В. Г. — ДАН СССР, 1982, т. 264, с. 1370.
179. Idlis B. G., Кораев Yu. V. — Sol. State Comm., 1983, v. 45, p. 301.
180. Gupta M., Freeman A., Ellis D. — Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 3338.