

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНОЙ
СТРУКТУРЫ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ****Р. П. Озеров**

Наличие у нейтрона магнитного момента делает чрезвычайно плодотворным нейтронографическое изучение магнитного строения веществ, атомы которых обладают постоянным магнитным моментом. В настоящее время этот метод является единственным прямым методом изучения магнитной микроструктуры, подтвердившим и уточнившим некоторые предположения и гипотезы, высказанные на основании большого количества косвенных данных.

**1. РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ ПАРА-, ФЕРРО-
И АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАМИ**

Обычно при изложении теории рассеяния рентгеновских лучей в газах и жидкостях (см. например, ¹⁾) разбирают сначала рассеяние атомом и одноатомным газом при малых давлениях, представляющим собой N независимых рассеивающих центров, далее переходят к двуатомным газам и внутримолекулярной интерференции, затем, с увеличением упорядочения, переходят от газов к жидкостям и, наконец, с установлением дальнего порядка, — к кристаллическим телам. Примерно такого же плана можно придерживаться и при изложении выводов теории магнитного рассеяния нейтронов в веществах, атомы которых обладают постоянным магнитным моментом, т. е. в пара-, ферро- и антиферромагнетиках.

Как известно, в идеальном парамагнетике магнитные моменты атомов или ионов ориентированы совершенно беспорядочно. При рассеянии нейтронов таким веществом результирующая картина является суперпозицией N независимых актов рассеяния, как и в случае ядерного рассеяния нейтронов разреженным газом. Если в последнем случае независимость обуславливается хаотическим распределением атомов в пространстве, то в первом она обуславливается хаотической ориентацией магнитных моментов.

В противоположность сферически-симметричному ядерному рассеянию тепловых нейтронов (линейные размеры ядра на 5

порядков меньше длины волны нейтронов) магнитное рассеяние характеризуется угловой зависимостью, так как электроны, обуславливающие магнитный момент атома, распределены в объеме, линейный размер которого соизмерим с длиной волны нейтронов.

Эту угловую зависимость магнитного рассеяния можно характеризовать (по аналогии с рассеянием рентгеновских лучей) амплитудой F_m или фактором f^2 магнитного рассеяния (форм-фактор). Теоретически амплитуду фактора магнитного рассеяния можно вычислить по известной для рентгеновских лучей формуле

$$f(k \cdot s) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr, \quad (1)$$

где $\rho(r)$ — плотность электронов на расстоянии r от ядра, а $k \cdot s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$. Наоборот, по найденному экспериментально форм-фактору можно определить радиальное распределение электронов в атоме. Однако при этом надо помнить следующее: при использовании формулы (1) для рентгеновских лучей функция $\rho(r)$ описывает распределение всех электронов атома, а в случае нейтронов — $\rho(r)$ должна учитывать плотность электронного облака только в $3d$ -оболочке, ибо только $3d$ -электроны обуславливают наличие магнитного момента у атомов переходных металлов, таких как Mn, Fe, Ni, Co, Cr и другие. Следовательно, определив экспериментально форм-фактор, можно вычислить распределение электронов отдельно в $3d$ -оболочке.

Очевидно, что при магнитном рассеянии нейтронов в идеальных парамагнетиках (аналогично рассеянию рентгеновских лучей в газах при малых давлениях) зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла будет соответствовать форм-фактору. Исходя из простого диполь-дипольного взаимодействия нейтронного и атомного магнитных моментов, была выведена формула для дифференциального поперечного сечения магнитного рассеяния $d\sigma_m$ на атом²:

$$d\sigma_m = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 f^2 d\Omega, \quad (2)$$

где S — полный спин атома, γ — нейтронный магнитный момент в ядерных магнетонах, f^2 — магнитный форм-фактор; остальные значения общеприняты. Из формулы видно, что вся угловая зависимость $d\sigma_m$ заключена в форм-факторе.

Хорошо известно, что ферро- и антиферромагнетики выше их точек Кюри ведут себя как типичные парамагнетики. Однако теоретическое рассмотрение дифракции нейтронов в ферро- и антиферромагнетиках показывает, что эти вещества должны давать интерференционные картины, отличающиеся от рассеяния в идеальных парамагнетиках. В первом приближении интенсивность рас-

сеяния монохроматических нейтронов как функцию угла можно представить в виде суммы двух членов²:

$$I(\theta) = I_0(\theta) + \frac{1}{T} I_1(\theta). \quad (3)$$

Первый член зависит только от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, характеризует рассеяние в

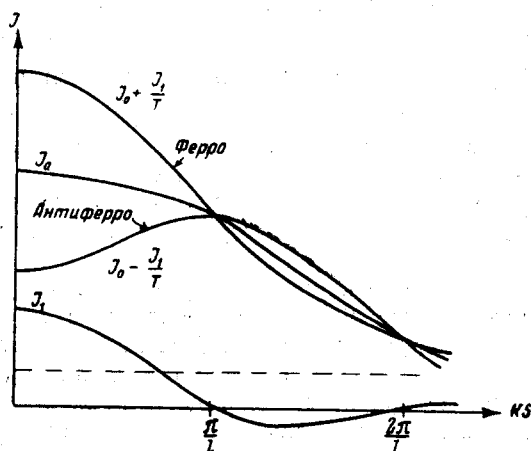


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния нейтронов от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ для ферро-и антиферро-магнетиков при высоких температурах.

идеальном парамагнетике и пропорционален, следовательно, фактору. Член $I_1(\theta)$ представляет собой выражение

$$I_1(\theta) = \frac{2}{3} S(S+1) \cdot I_0(\theta) \left\{ AZ_n \frac{\sin ksl_n}{ksl_n} + \right. \\ \left. + A'Z_{nn} \frac{\sin ksl_{nn}}{ksl_{nn}} \right\}, \quad (4)$$

где A и A' — величины, пропорциональные обменному интегралу, k — волновое число нейтронов, $s = 2 \sin \theta$, l_n и l_{nn} — радиусы первой и второй координационных сфер, а Z_n и Z_{nn} — число атомов на этих сферах.

Видно, что $I_1(\theta)$ — периодическая функция, которая прибавляется (для ферромагнетиков) или отнимается (для антиферромагнетиков) от $I_0(\theta)$ (рис. 1). Особенно интересен второй случай, когда вычитание $I_1(\theta)$ из $I_0(\theta)$ даёт размытый максимум при значениях $ks = \frac{\pi}{l}$.

Физический смысл этого явления заключается в том, что при температурах даже значительно выше точек Кюри в ферро- и антиферромагнетиках имеются области, в которых сохраняется ближний порядок, в то время как вещество в целом проявляет парамагнитные свойства.

Напрашивается явная аналогия описанной картины с рассеянием рентгеновских лучей в жидкостях и в сжатых газах. Действительно, всем формулам, описывающим дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов в газах и жидкостях — см. формулы (1,48), (1,48'), (1,49) и (1,49') статьи⁴ — свойствен член $\frac{\sin ksl}{ksl}$, который вызывает подобный ход кривых $I(\theta)$ при ядерном рассеянии нейтронов в газах и жидкостях и при магнитном рассеянии в ферро- и антиферромагнетиках при высоких температурах. В первом случае этот член возникает в результате атомного ближнего порядка, а во втором — в результате магнитного ближнего порядка.

С понижением температуры в ферро- и антиферромагнетиках происходит все большее и большее упорядочение с установлением дальнего порядка ~~ниже~~ точки Кюри. При этом магнитное рассеяние нейтронов становится почти всецело когерентным, так же как и ядерное рассеяние при переходе веществ из жидкого в кристаллическое состояние. Следовательно, нейтронограмма ферро- или антиферромагнитного вещества при низких (ниже точки Кюри) температурах, полученная с помощью неполяризованных нейтронов, должна содержать компоненты магнитного и ядерного когерентного рассеяния. Разделение этих составляющих, необходимость в котором возникает довольно часто, осуществляется сравнительно просто для антиферромагнетиков и значительно сложнее для ферромагнетиков. Справедливость этого станет очевидной ниже.

Для поляризованных нейтронов такое заключение неверно. В этом случае необходимо учитывать интерференцию между ядерным и магнитным рассеянием. Было показано, что дифференциальное поперечное сечение рассеяния магнитного иона $d\sigma$ равно:

$$d\sigma = F_{\text{я}}^2 + 2 F_{\text{я}} \cdot F_{\text{м}} \cdot \lambda q + q^2 F_{\text{м}}^2, \quad (5)$$

где $F_{\text{я}}$ — амплитуда ядерного, а $F_{\text{м}}$ — амплитуда магнитного рассеяния, λ — единичный вектор, описывающий поляризацию нейтронной волны,

$$q = e \cdot (e \cdot x) - x \quad (6)$$

и

$$q^2 = 1 - (e \cdot x)^2; \quad (7)$$

$\mathbf{e}$ — единичный вектор рассеяния, равный

$$\mathbf{e} = \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|}, \quad (8)$$

$\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ — волновые векторы падающей и отражённой нейтронной волны и $\mathbf{x}$ — единичный вектор направления ориентации магнитных моментов атомов. Для неполяризованных нейтронов усреднённое произведение $\lambda \cdot \mathbf{q}$ равняется нулю и интерференционный член пропадает; магнитное и ядерное рассеяния становятся аддитивными. Уравнение (5) принимает при этом вид:

$$d\sigma = F_{\text{я}}^2 + q^2 F_{\text{м}}^2. \quad (9)$$

Надо отметить, что амплитуда ядерного рассеяния $F_{\text{я}}$ в настоящее время не может быть теоретически рассчитана из-за недостаточного знания природы ядерных сил, однако она определена экспериментально для многих ядер (см. таблицу VII⁴). Величина амплитуды магнитного рассеяния $F_{\text{м}}$, как уже отмечалось выше, может быть определена теоретически по формуле

$$F_{\text{м}} = \frac{e^2 \gamma}{mc^2} S \cdot f. \quad (10)$$

Из (7) видно, что величина q^2 , зависящая от взаимной ориентации вектора рассеяния и вектора, характеризующего направление магнитных моментов в решётке, может принимать различные значения от 0 до 1. Для беспорядочного расположения элементарных моментов $q_{\text{бесп}}^2 = \frac{2}{3}$. Описанная зависимость q^2 даёт путь прямого экспериментального определения магнитной структуры кристаллических веществ.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ-ФАКТОРА

Чтобы иметь возможность оценивать интенсивность когерентного магнитного рассеяния нейтронов, необходимо сначала определить форм-фактор. Для этого, согласно вышеизложенному, необходимо измерить магнитное рассеяние нейтронов идеальным парамагнетиком. Измерения были проведены с солями двухвалентного иона марганца^{5,6}: MnO и MnF_2 .

Диффузное магнитное рассеяние этими веществами после вычитания когерентного ядерного рассеяния, спиновой некогерентности, теплового диффузного и многократного рассеяния представлено на рис. 2 в виде зависимости дифференциального поперечного сечения магнитного рассеяния от угла. Магнитное рассеяние MnF_2 закономерно уменьшается с увеличением угла, как того требует форм-фактор, тогда как для MnO ясно видно наличие максимума.

Следовательно, в соответствии с изложенным выше, в антиферромагнитной MnO при комнатной температуре (то-есть на 180° выше точки Кюри) существует ближний порядок в ориентации магнитных моментов ионов Mn — факт, чрезвычайно важный для интерпретации магнитных превращений.

В отличие от MnO , рассеяние в MnF_2 не обнаруживает когерентности. Чтобы удостовериться в этом, образец MnF_2 нагревался до температуры 400°C (что должно было влиять на второй член уравнения (3)), но не было обнаружено при этом никаких изменений в магнитном рассеянии. Это указывает на отсутствие

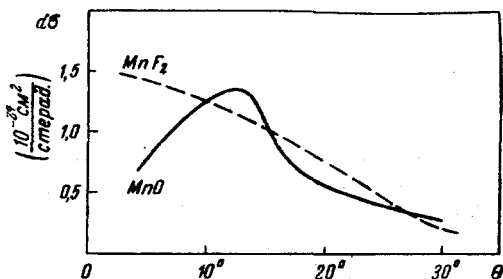


Рис. 2. Зависимость дифференциального поперечного сечения магнитного рассеяния от угла рассеяния для MnF_2 и MnO .

магнитного упорядочения в MnF_2 и говорит о том, что зависимость рассеяния от угла в этом случае представляет чистый магнитный форм-фактор иона Mn^{++} . Измерение дифференциального поперечного сечения в прямом направлении даёт величину на 10% меньшую, чем вычисленная по формуле (2) с $S=5/2$. Такое расхождение может быть объяснено трудностью измерений при малых углах рассеяния.

На рис. 3. представлена амплитуда фактора магнитного рассеяния двувалентного иона марганца Mn^{++} . Эта кривая была использована для оценки интенсивности магнитного рассеяния MnO и она же использовалась при исследовании соединений других ионов переходных металлов: NiO , CoO , FeO , Fe_2O_3 . Последнее не совсем законно, так как в отличие от Mn^{++} , имеющего $L=0$ и находящегося в S -состоянии, названные ионы имеют $L>0$ и находятся в F -(Co^{++} и Ni^{++})- и D -(Fe^{++})-состояниях. Последнее обстоятельство влечёт за собой асимметрию иона, и форм-фактор будет для них не только функцией $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, а будет зависеть также и от ориентации асимметрии иона по отношению к рассеивающей атомной плоскости. Однако вызываемая этим ошибка тем меньше, чем меньше различие в Z и, кроме того,

чрезвычайно мала для малых $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Экспериментальные данные показали, что пользование форм-фактором Mn^{++} для ионов Ni^{++} , Co^{++} , Fe^{++} и Fe^{+++} является законным по крайней мере в первом приближении.

Исходя из найденного экспериментально форм-фактора, по уравнению (1) (предварительно преобразованному относительно

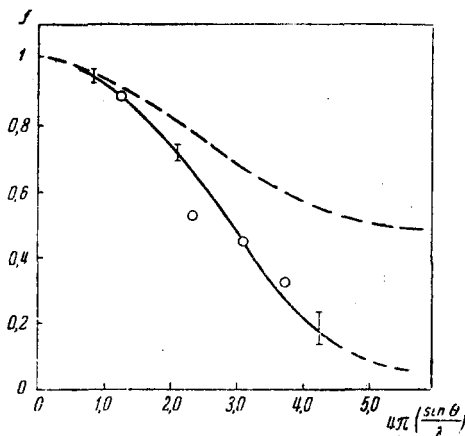


Рис. 3. Амплитуда фактора магнитного рассеяния иона Mn^{++} . Пунктирная кривая — амплитуда рентгеновского атомного фактора атома Mn.

$\rho(r)$ и $f(k \cdot s)$) было найдено распределение электронов в 3d-оболочке иона Mn^{++} . Результат несколько расходится с теоретическим расчётом, очевидно, в результате того, что эксперимент даёт распределение электронов в ионе кристаллической решётки, а расчёт был сделан для свободного иона.

3. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА MnO , NiO , CoO и FeO

Возможность определения магнитного строения антиферромагнетиков основана на уже известной их кристаллической структуре. В противном случае при современном состоянии нейтронографии подобная задача была бы неразрешима.

Определение магнитной структуры антиферромагнетиков распадается в основном на два этапа: нахождение, во-первых, взаимной ориентации магнитных моментов по отношению друг к другу и, во-вторых, ориентации магнитного упорядочения по отношению к кристаллической решётке. С этой точки зрения и рассматриваются указанные окислы.

Все они являются антиферромагнетиками. На это указывает аномальное поведение некоторых магнитных и тепловых свойств

этих соединений. Магнитная восприимчивость MnO , например, возрастает с понижением температуры согласно закону Кюри-Вейса до 120°K ; ниже этой температуры магнитная восприимчивость изменяет ход и начинает понижаться⁷. Л. Д. Ландау, исходя из антиферромагнитного взаимодействия, показал⁸, что

для этих веществ следует ожидать именно такого поведения магнитной восприимчивости.

Таблица I
Температуры Кюри некоторых веществ

Вещество	Температура магнитного превращения в $^\circ\text{K}$	Температура структурного превращения в $^\circ\text{K}$
MnO	122	120
FeO	198	203
CoO	271	260—280
NiO	~ 500	
Cr_2O_3	311	307—318

В таблице I приведены данные относительно температур магнитных превращений всех указанных выше окислов и, кроме того, Cr_2O_3 . Цифры второго столбца получены на основании тепловых или магнитных измерений. Данные третьего столбца будут объяснены ниже.

В связи с тем, что для неполяризованных нейтронов магнитное и ядерное рассеяния аддитивны (уравнение (9)), на нейтронограммах антиферромагнетиков, полученных при температурах ниже точки Кюри, должны

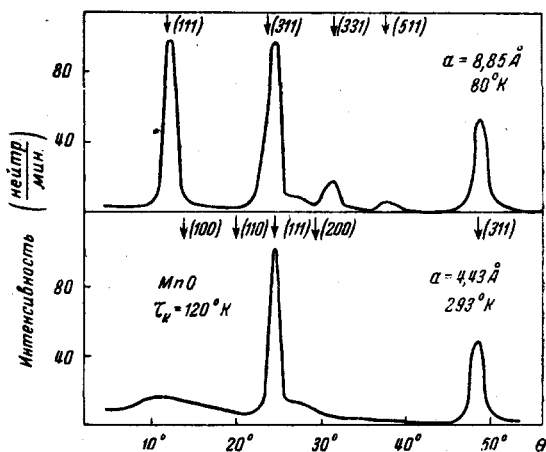


Рис. 4. Нейтронограммы MnO .

присутствовать максимумы когерентного магнитного и ядерного рассеяния. На рисунках 4, 5, 6 и 7 представлены нейтронограммы всех указанных окисей, полученные при температурах

выше и ниже точки Кюри. Структура этих окисей изоморфна структуре каменной соли, поэтому на нейтронограммах, полученных при температуре выше точки Кюри, должны присутствовать

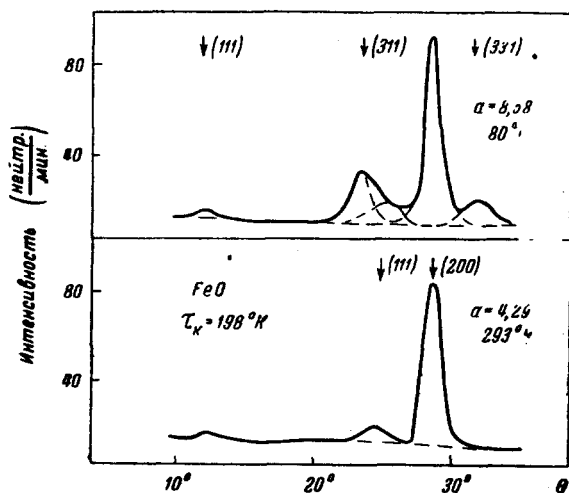


Рис. 5. Нейтронограммы FeO.

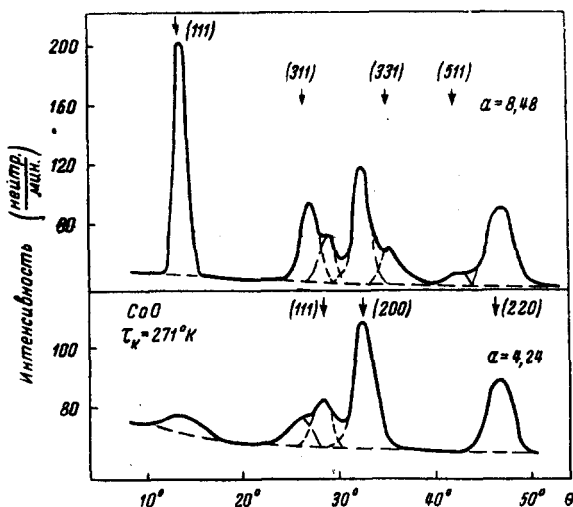


Рис. 6. Нейтронограммы CoO.

максимумы когерентного ядерного рассеяния с индексами одинаковой чётности. При низкой температуре образцов (80°K) на нейтронограммах в дополнение к ядерным максимумам возникают максимумы когерентного магнитного рассеяния, которые

можно проиндцировать, лишь приняв период магнитной решётки в два раза большим химической. Из-за наличия форм-фактора их интенсивность сильно убывает с увеличением угла отражения.

Из-за того, что Mn и O имеют амплитуды ядерного рассеяния противоположных знаков, максимум (200) на нейтронограмме MnO слабее, чем (111). Кроме того, магнитный максимум (311) накладывается на ядерный (111), что не позволяет с достаточной точностью промерить интенсивность первого.

На нейтронограммах FeO почти полностью отсутствует магнитный максимум (111); это позволит в дальнейшем сделать определённый вывод относительно магнитной структуры этого соединения.

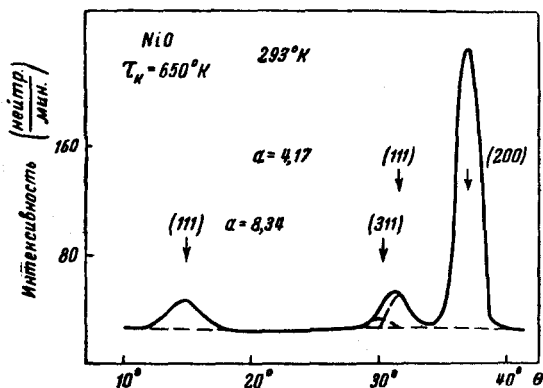


Рис. 7. Нейтронограмма NiO.

Присутствие магнитного максимума (111) на нейтронограмме CoO, полученной при комнатной температуре, указывает на значительную магнитную упорядоченность в этом соединении, хотя эта температура выше точки Кюри.

Точка Кюри NiO находится намного выше комнатной температуры и поэтому на рис. 7 приведена лишь одна нейтронограмма, соответствующая антиферромагнитному состоянию окиси никеля. Были исследованы также отдельные изотопы никеля⁹: из-за того, что Ni⁵⁸, Ni⁶⁰ и Ni⁶² имеют различные амплитуды ядерного рассеяния, интенсивность ядерных максимумов резко менялась, тогда как магнитные максимумы сохранялись неизменными для всех изотопов.

Тот факт, что для всех окисей, о которых сейчас идёт речь, параметр магнитной ячейки в два раза больше параметра атомной, говорит о том, что в решётке соседние магнитные моменты ориентированы антипараллельно друг другу. С другой стороны, известно, что кубическую гранецентрированную решётку можно рассматривать в виде четырёх простых кубических решёток (как

это делается, например, при рассмотрении атомного упорядочения¹⁰). Поэтому такую антиферромагнитную решётку можно рассматривать как четыре независимые простые решётки, вставленные друг в друга и сдвинутые по отношению друг к другу на половину диагонали грани (рис. 8, а). Если эти решётки по одинаковому ориентированы по отношению к кристаллической решётке, то получится картина, изображённая на рис. 8, б. Сразу отметим, что выбор между этими двумя моделями не может быть сделан нейтроннографически. Однако модель а не может объяснить экспериментально обнаруженных искажений кубической симметрии структуры антиферромагнетиков, которые возникают при измене-

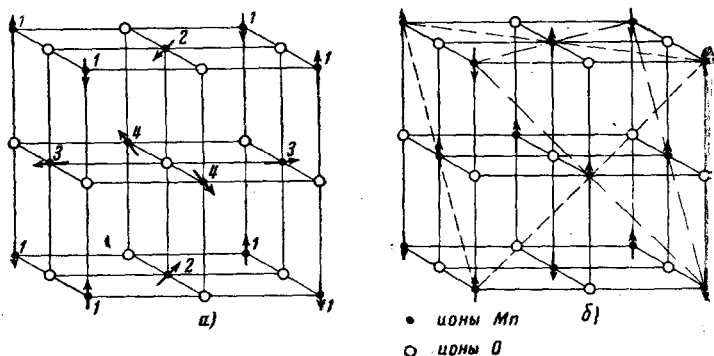


Рис. 8. Два варианта магнитной структуры MnO .

нии их температуры с переходом через точку Кюри. (Подробнее об этом будет сказано ниже.) Это и позволяет сделать выбор между двумя возможностями в пользу модели б.

Определение ориентации магнитной упорядоченности по отношению к кристаллической решётке может быть сделано в результате того, что величина q^3 (уравнение (7)) зависит от взаимной ориентации вектора рассеяния $\mathbf{e}$, параллельного нормали к отражающей плоскости, и вектора, характеризующего направление магнитных моментов $\mathbf{x}$.

Для модели, изображённой на рис. 8,б, имеется три наиболее вероятных случая ориентации магнитного упорядочения по отношению к осям решётки:

А. Магнитные моменты ориентируются вдоль кубической оси.

Б. Магнитные моменты ориентируются перпендикулярно плоскости (111). Для этого случая q^2 для максимума (111) равно 0 из-за коллинеарности векторов $\mathbf{e}$ и $\mathbf{x}$.

В. Магнитные моменты расположены в плоскости (111). Для этого случая, наоборот, $q_{(111)}^2 = 1$, так как векторы $\mathbf{e}$ и $\mathbf{x}$ перпендикулярны друг к другу.

В таблице II экспериментальные данные относительно интенсивности максимумов магнитного рассеяния MnO сравнены с рас-

Таблица II

Сравнение экспериментальной интенсивности магнитных максимумов нейтронограммы MnO с рассчитанной для различных ориентаций магнитных моментов

(hkl)	Интенсивность			Экспериментальная
	рассчитанная для моделей			
	A	Б	В	
(111)	1038	0	1560	1072
(311)	460	675		308
(331)	129	109		132
(511)	54	24		70
(333)				

ответствует случаю Б, ибо только при такой ориентации моментов $q_{(111)}^2 = 0$. Следовательно, магнитные моменты ионов в FeO ориентированы перпендикулярно к плоскости (111).

На рис. 8,б видно, что в изображённой структуре имеются плоскости, в которых все магнитные моменты ориентированы параллельно, и плоскости с антипараллельной ориентацией моментов, т. е. ферромагнитные и антиферромагнитные плоскости. Это приводит к мысли, что к разряду антиферромагнетиков следует относить и все метамангнетики, так что нет необходимости различать эти два класса магнитных веществ.

Для сравнения магнитных свойств ионов Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} и Ni^{++} данные нейтронограмм были пересчитаны к дифференциальному поперечному сечению магнитного рассеяния для исключения всех остальных факторов (фактора повторяемости, плотности образцов и др.). Результаты нанесены на рис. 9.

Из некоторых эффектов (например, из измерения гиромангнитного отношения) следовало, что магнитный момент атомов некоторых ферромагнетиков не является полностью спиновым, а складывается из спинового с некоторой примесью орбитального момента (см., например, ¹¹). Нейтронографически оказалось возможным проверить это предположение.

На рис. 9 представлены вместе с экспериментальными и рассчитанными величинами дифференциальных поперечных сечений магнитного рассеяния в зависимости от угла, причём сплошные кри-

считанными для этих трёх случаев величинами. Это сравнение показывает, что магнитные моменты в решётке окиси марганца направлены вдоль кубической оси [100] и что, следовательно, магнитная структура MnO соответствует структуре, изображённой на рис. 8,б. Сравнение нейтронограмм остальных окисей с нейтронограммой MnO показывает, что CoO и NiO магнитно изоморфны MnO . Нейтронографическое исследование MnS и $MnSe$ показало, что и эти соединения обладают такой же магнитной структурой. На нейтронограммах FeO отсутствует магнитный максимум (111). Это со-

вые соответствуют только спиновому моменту, а пунктирные — сумме спинового и орбитального. Для иона Mn^{++} , находящегося в S -состоянии, спектроскопически установлено, что его магнитный момент обусловлен только спином пяти $3d$ -электронов. Нейтронографические данные это хорошо подтверждают. Для более

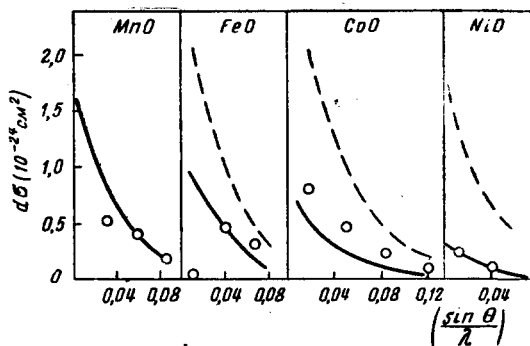


Рис. 9. Зависимость поперечного сечения магнитного сечения различных ионов от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Приведён также результат теоретического расчёта для чисто спинового магнитного момента (сплошная кривая) и суммарного — спинового и орбитального (пунктирная кривая).

сложных случаев Fe^{++} , Co^{++} и Ni^{++} ионов нейтронография даёт: полностью спиновый момент у ионов никеля, некоторую примесь орбитального момента у ионов железа *) и значительную компоненту орбитального момента у ионов кобальта.

4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

Как известно, всякое упорядочение, будь то атомное или магнитное, характеризуется величиной Q , которая определяется так:

$$Q = \frac{r - w}{r + w}, \quad (11)$$

где величина r — вероятность найти в определённом узле правильно, а w — неправильно расположенные ионы. При абсолютном нуле состоянием с наименьшей энергией, т. е. равновесным состоянием, будет полное упорядочение (идеальное антиферромагнитное состояние), для которого $r=1$, а $w=0$ и, следовательно, $Q=1$. При повышении температуры Q сначала меняется мало; при приближении к точке фазового перехода T_k Q резко

*) Выпадение точки, соответствующей максимуму (111) FeO , объясняется эффектом ориентации и не должно при этом учитываться

уменьшается, становясь равной нулю в точке Кюри и подходу к оси абсцисс под прямым углом. Если же при переходе сохраняется некоторое упорядочение — близкий порядок, — то кривая $Q(T)$ не пересекает в точке Кюри оси абсцисс, а меняет наклон и с малым углом подходит к оси при более высокой температуре (рис. 10).

Вопрос о поведении функции $Q(T)$ около оси температур долгое время оставался открытым, в частности и для магнитного упорядочения. Позднее, на основании большого числа тепловых и электрических данных (магнитные измерения для ферромагнетиков не могли быть применены, так как исследуется спонтанное упорядочение) пришли к заключению¹², что близкий магнитный порядок сохраняется при температурах, примерно на 50° выше точки Кюри.

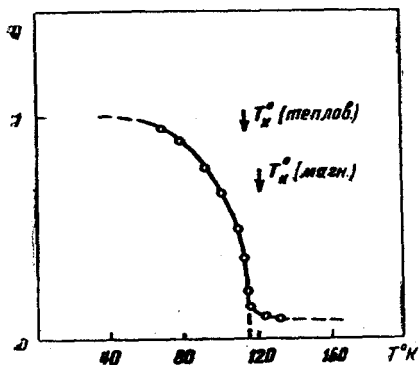


Рис. 10. Зависимость коэффициента упорядочения Q от температуры.

которых пропорциональна Q , позволяет непосредственно построить график этой функции. Уже простое рассмотрение нейтронограмм CoO и особенно MnO указывает на то, что близкий магнитный порядок сохраняется при температурах более чем на 100° превышающих точки Кюри.

На рис. 10 приведён результат подобных измерений, причём совершенно очевиден изгиб $Q(T)$ при температуре перехода. Сама точка Кюри должна быть определена как место наиболее крутого спада этой функции.

Исходя из ширины максимума (111) нейтронограмм MnO при температуре перехода, можно определить размер областей, в которых сохраняется близкий порядок. Расчёт даёт величину примерно в $50 \text{ \AA}$.

5. ДЕ ФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ ПРИ ИХ ПЕРЕХОДЕ В ПАРАМАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ

Б. Руэмманн было установлено¹³, что при понижении температуры ниже точки Кюри в структуре MnO происходят некоторые изменения, которые выражаются в расширении определённых линий рентгенограмм. Более поздние работы^{14, 15, 16, 17} показали, что ку-

бическая гранецентрированная решётка при переходе в антиферромагнитное состояние несколько деформируется, причём для разных веществ эти изменения оказались различными. Другими словами, симметрия решёток окисей марганца, никеля, железа и кобальта при магнитном переходе изменяется по-разному.

При охлаждении NiO до температуры жидкого азота оказалось¹⁶, что его решётка из кубической становится слегка ромбоэдрической. Это значит, что длина различных телесных диагоналей становится несколько различной. Установленная выше модель магнитной структуры (рис. 8, б) соответствует именно такому изменению симметрии решётки, ибо вполне естественно ожидать, что силы связи ведут себя по-разному в ферро- и антиферромагнитных плоскостях. При описанной деформации решётки NiO угол α ромбоэдрической решётки делается несколько большим 60° . (Эквивалентный угол недеформированной решётки равен 60° .) Точно таким же образом ведёт себя и MnO.

Решётка окиси железа при охлаждении ниже 203°K претерпевает примерно такое же изменение за тем лишь исключением, что угол α становится меньше 60° .

В отличие от указанных окисей решётка CoO при охлаждении ниже точки Кюри из кубической превращается в тетрагональную¹⁶. Прецизионные измерения постоянных решётки CoO при температуре 90°K дали следующие величины: $a = 4,2552 \pm \pm 0,0005$, $c = 4,2058 \pm 0,0005$ Å и $c/a = 0,988$. При повышении температуры до 203°K отношение c/a увеличивается до 0,995, и при комнатной температуре всякие отклонения от кубической симметрии исчезают.

Таким образом, описанные четыре антиферромагнетика по изменению симметрии кристаллической решётки разбиваются на три группы, характеризующиеся: 1) деформацией кубической решётки в ромбоэдрическую с углом α несколько большим 60° (MnO и NiO; к этой же группе относится и MnS¹⁸), 2) той же деформацией, но с углом меньшим 60° (FeO) и 3) превращением кубической решётки в тетрагональную (CoO). Характерно, что и магнитные свойства этих решёток находятся в той же связи: аналогичная магнитная структура MnO и NiO с чисто спиновыми магнитными моментами, значительный вклад орбитального момента в магнитный момент иона Co^{++} и аномальная магнитная структура FeO. Однако теоретическое объяснение и связь между описанными эффектами до сих пор ещё не получены.

С этой же целью рентгенографически были исследованы антиферромагнитные Cr_2O_3 ¹⁸ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁹. Оба эти вещества обладают одинаковой решёткой типа корунда. Исследования показали, что в Cr_2O_3 происходит сжатие его решётки по оси [111], которое становится заметным при температуре 318°K и проявляется более резко при 307°K . С другой стороны, для изоморфного

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, у которого было обнаружено магнитное превращение при -20°C , рентгенографически никаких изменений не обнаружено. Более подробно на этих двух структурах мы остановимся в следующем разделе.

На основании всех изложенных фактов сейчас можно с уверенностью сказать, что структурные изменения описанного типа при понижении температуры ниже точки Кюри являются неотъемлемым свойством антиферромагнитных веществ. Приведены в таблице I (третий столбец) данные относительно точек Кюри для разных антиферромагнитных веществ, полученные на основании рентгенографических исследований, ни в одном из случаев не противоречат тепловым и магнитным измерениям.

Надо отметить, что ранее была обнаружена также деформация кристаллической решётки сплавов при их атомном упорядочении³⁰. Это только лишний раз подчёркивает аналогию между атомной и магнитной сверхструктурой.

6. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ГЕМАТИТА ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

В основном, о магнитных свойствах гематита было известно следующее. Гематит антиферромагнитен ниже 250°K ; выше этой

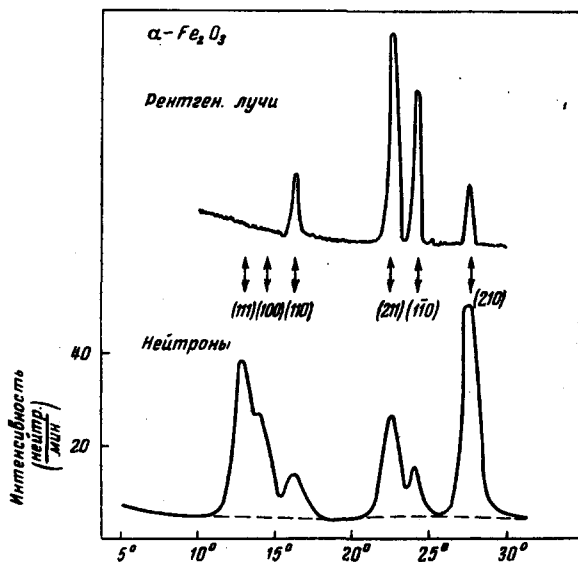


Рис. 11. Нейтронограмма $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для сравнения приведена также рентгенограмма.

точки и до 950°K разные исследователи приписывали гематиту различные магнитные свойства (слабые ферромагнитные или парамагнитные); эти свойства изменялись при температуре 950°K .

которая и считалась его точкой Кюри. Однако эта температура чрезвычайно сходна с точкой Кюри магнетита и поэтому некоторые исследователи сомневались в её истинности.

Полученные в широком температурном интервале (80—1000° К) нейтронограммы гематита указывают на существование антиферромагнитной решётки во всей области температур, но с некоторым различием в деталях структуры. На рис. 11 приведена и сравнена с рентгенограммой нейтронограмма $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Все максимумы могут быть проиндцированы, исходя из атомной элементарной ячейки ($a=5,42$ Å, $\alpha=55^\circ 17'$, с двумя молекулами в ячей-

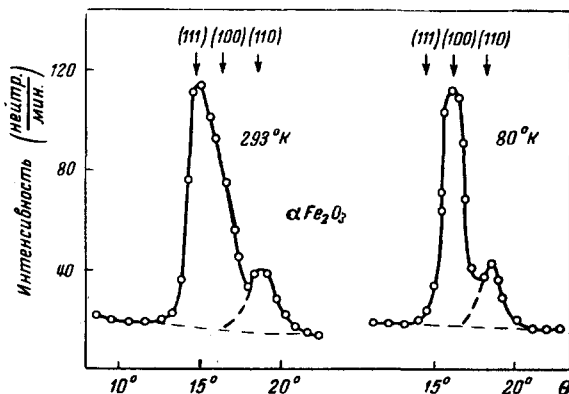


Рис. 12. Нейтронограммы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 80° и 293° К.

ке). Следовательно, размер магнитной и атомной элементарных ячеек одинаков.

Однако если принять, что все атомы Fe идентичны, максимумы (111) и (100) не должны присутствовать на нейтронограмме (сравни с рентгенограммой). С другой стороны, отличаться они могут только лишь ориентацией своих магнитных моментов, что и указывает на наличие антиферромагнитных свойств у этого вещества. Следовательно, для определения магнитных превращений в гематите необходимо исследовать температурную зависимость именно этих магнитных максимумов.

Исследование при высоких температурах (до 1000° К) показало, что магнитные максимумы (111) и (100), значительно уменьшаясь по величине, продолжают оставаться при всех этих температурах. Это указывает на отсутствие точки Кюри при 950° К, наличие которой ещё раньше находилось под сомнением.

Исследования при низких температурах, напротив, показали, что при 250° К происходит некоторое изменение магнитной структуры, хотя антиферромагнетизм сохраняется и выше и ниже этой точки. На рис. 12 сравнены нейтронограммы, полученные при

300 и 80° К. На фоне постоянного ядерного максимума (110) явно видно исчезновение одного из магнитных максимумов — (111) и увеличение другого — (100). Такое изменение интенсивности магнитных максимумов говорит о переориентации магнитных моментов с сохранением антиферромагнетизма во всей температурной области.

Для выяснения деталей магнитной структуры необходимо, как и в случае MnO , сравнить различные предположения с экспериментальной интенсивностью максимумов.

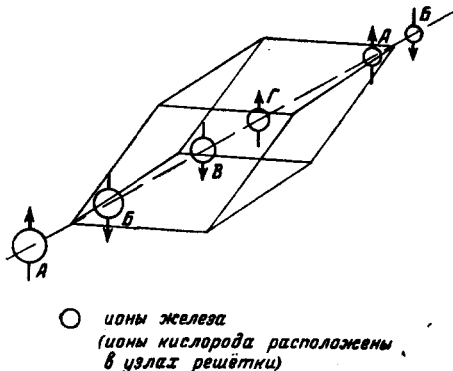


Рис. 13. Элементарная ячейка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Так как оказалось, что размеры магнитной и атомной ячеек совпадают, имеется четыре неодинаковых положения атомов железа в ячейке, обозначенных на рис. 13 буквами А, В, В' и Г. С другой стороны, для взаимной антиферромагнитной ориентации моментов возможны три модели: модель (а) $+-+ -$, модель (б) $++--$ и модель (в) $+--+ -$. Здесь модель

(а) указывает, например, что моменты атомов А и Г направлены в одну сторону, а моменты атомов В и В' — в другую. Отметим сразу, что структурный фактор модели (в) для максимумов (111) и (100) исчезающе мал и, следовательно, эта модель исключается из рассмотрения.

Как и в случае MnO , вторым вопросом определения магнитной структуры является определение направления ориентации магнитных моментов относительно кристаллической решётки. В этом отношении имеются, в основном, три наиболее разумные возможности:

А. Магнитные моменты параллельны рёбрам элементарной ячейки.

Б. Магнитные моменты ориентированы вдоль телесной диагонали элементарной ячейки и, следовательно, перпендикулярны плоскостям (111).

В. Магнитные моменты расположены в плоскостях (111), то-есть перпендикулярны к телесной диагонали и направлены к одному из трёх ближайших соседей в плоскости.

Для всех этих шести случаев теоретически были рассчитаны интенсивности двух магнитных максимумов (111) и (100) в виде дифференциального поперечного сечения магнитного рассеяния на молекулу Fe_2O_3 . В табл. III приведено сравнение рассчитанных величин с экспериментальными. Видно, что при комнатной темпе-

ратуре данные для модели (а) с ориентацией В дают наилучшее совпадение с опытом, в то время как низким температурам соответствует та же модель, но с ориентацией Б. Таким образом, низкотемпературное магнитное превращение заключается в переориентации магнитных моментов из плоскостей (111) перпендикулярно к этим плоскостям при понижении температуры.

Таблица III

Сравнение экспериментальной интенсивности магнитных максимумов нейтронограммы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с рассчитанной для различных моделей ($d\sigma$ в 10^{-24} см² на молекулу)

(hkl)	Интенсивность							
	рассчитанная для моделей						эксперимент.	
	модель (а)			модель (б)				
	А	Б	В	А	Б	В		
							300° К	80° К
(111)	1,25	0	4,3	0,23	0	0,81	4,9	< 0,05
(100)	1,40	1,59	0,96	2,32	2,64	1,59	0,91	1,37

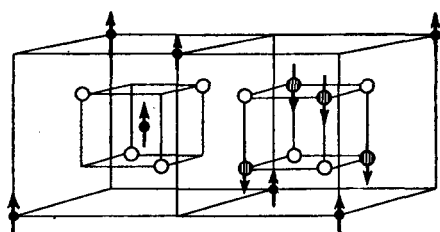
Магнитная решётка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает некоторыми свойствами, присущими и решётке MnO . Если представить себе ячейки, соседние с изображённой на рис. 13, видно, что структура состоит из серии плоскостей (111), внутри которых все моменты ориентированы параллельно (ферромагнитные плоскости), но с антипараллельной ориентацией к моментам в соседней плоскости. Интересно то, что между плоскостями, содержащими только атомы железа лежат плоскости, содержащие только атомы кислорода. Такое чередование ферромагнитных плоскостей с немагнитными наблюдалось также и для кубических окисей.

Если принять, что магнитная структура Cr_2O_3 идентична структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магнитные моменты ориентированы перпендикулярно телесной диагонали), становится легко объяснимой деформация решётки Cr_2O_3 , описанная выше. С другой стороны, рентгенографически не были обнаружены изменения в решётке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при изменении его температуры в области -20°C , тогда как всё говорит о том, что их следует ожидать. Возможно требуются более точные эксперименты для обнаружения этих искажений.

7. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА МАГНЕТИТА

Магнетит — Fe_3O_4 — является ферромагнетиком. Структура его относится к шпинельному типу. В молекуле Fe_3O_4 присутствуют один двух- и два трёхвалентных иона железа; молекулярная формула магнетита может быть представлена в виде:

$\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{++}\text{Fe}_2^{+++}\text{O}_4$. Атомная структура магнетита (рис. 14) представляет собой составленную из атомов кислорода удвоенную гранецентрированную кубическую решётку, содержащую на 32 атома кислорода 24 атома железа, размещённых в 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустотах (см., например, ³¹).



↑ тетраэдрические ионы

● октаэдрические ионы

○ ионы кислорода

Рис. 14. Два октанта элементарной ячейки Fe_3O_4 .

беспорядочно октаэдрические пустоты (обратная шпинельная структура). Все магнитные моменты ионов, занимающих тетраэдрические пустоты, ориентированы ферромагнитно. Так же ориентированы октаэдрические ионы. Но друг по отношению к другу эти две решётки ориентированы антиферромагнитно. Наблюдаемые ферромагнитные свойства обуславливаются тем, что октаэдрических ионов в решётке магнетита в два раза больше тетраэдрических.

Наряду с этой было высказано ещё несколько гипотез относительно магнитного строения магнетита. Нейтронографически оказалось возможным решить, какая из них соответствует действительности.

На рис. 15 приведена нейтронограмма магнетита, полученная при комнатной температуре ³⁴. Так как ядерное и магнитное рас-

ную гранецентрированную кубическую решётку, содержащую на 32 атома кислорода 24 атома железа, размещённых в 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустотах (см., например, ³¹).

Для объяснения ферромагнитных свойств магнетита одна из гипотез предполагала ^{22, 23}, что часть трёхвалентных ионов железа занимает тетраэдрические пустоты образуемой атомами кислорода решётки, а оставшаяся часть трёхвалентных ионов, вместе с двухвалентными, занимают

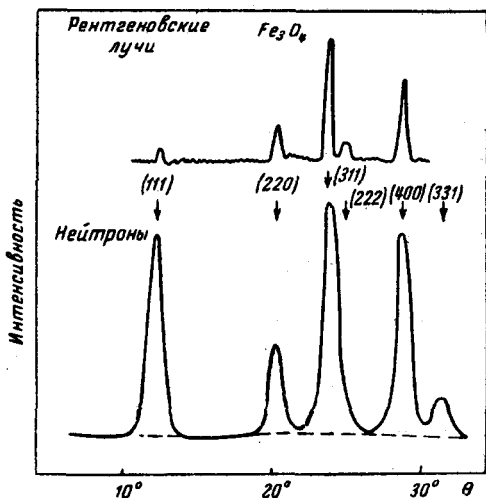


Рис. 15. Нейтронограмма Fe_3O_4 . Для сравнения приведена также рентгенограмма.

сеяния не когерентны между собой, определить последнее можно путём вычета из нейтронограммы ядерного рассеяния. Так как амплитуда ядерного когерентного рассеяния железа и кислорода известны и так как из рентгенографических данных известна структура магнетита, ядерная составляющая нейтронограммы может быть легко подсчитана. Остающаяся часть может быть отнесена к магнитному рассеянию и сравнена с расчётом для описанной магнитной структуры.

Такое сравнение между экспериментальными и теоретическими интенсивностями максимумов для описанной модели дано в таблице IV; в ней же приведены структурные факторы для различ-

Таблица IV

Сравнение экспериментальной интенсивности максимумов нейтронограммы Fe_3O_4 с рассчитанной для описанной в тексте модели (нейтр./мин.)

(hkl)	Структурный фактор	Интенсивность			
		рассчитанная			экспериментальная
		магн.	ядерн.	общая	
(111)	$2(4f_T - 4\sqrt{2}f_O)^2$	902	32	934	860
(220)	$(8f_T)^2$	125	218	343	360
(311)	$2(4f_T + 4\sqrt{2}f_O)^2$	112	948	1060	1070
(222)	$(-16f_O + 32f_K)^2$				
(400)	$(8f_T - 16f_O - 32f_K)^2$				
(331)	$2(4f_T - 4\sqrt{2}f_O)^2$	94	16	110	135
(422)	$(8f_T)^2$	20	670	690	700
(333)	$2(4f_T + 4\sqrt{2}f_O)^2$				
(511)	$2(4f_T + 4\sqrt{2}f_O)^2$				
(440)	$(8f_T + 16f_O + 32f_K)^2$	32	1692	1724	1730
(531)	$2(4f_T - 4\sqrt{2}f_O)^2$				

f_T , f_O и f_K — амплитуды рассеяния ионов тетраэдрических, октаэдрических и кислородных.

ных максимумов. В расчётах использовались значения амплитуд ядерного рассеяния железа и кислорода $0,956$ и $0,575 \cdot 10^{-12}$ см, соответственно и магнитный форм-фактор двухвалентного иона марганца; амплитуда магнитного рассеяния определялась по формуле (10) со значением $S = \frac{5}{2}$ и 2 для ионов Fe^{+++} и Fe^{++} , соответственно. Вполне удовлетворительное совпадение между расчётом и экспериментом подтверждает описанную выше модель магнитной структуры магнетита. С другой стороны, значительное

расхождение результатов расчётов, проделанных для других моделей (например, для нормальной шпинельной структуры), с экспериментом позволяет считать остальные гипотезы не соответствующими действительности.

Известно также, что магнетит проявляет некоторые интересные изменения в магнитных и электрических свойствах при понижении температуры ниже $120-150^\circ \text{K}$. Эти явления были объяснены упорядочением ионов Fe^{+++} и Fe^{++} в октаэдрических положениях²⁵. Нейтронографический анализ не обнаружил изменений в структуре Fe_3O_4 при его охлаждении. Однако этот результат совпадает с предположением об упорядочении, обнаружить которое в Fe_3O_4 нейтронографически очень трудно, так как рассеивающая способность двух- и трёхвалентного ионов железа почти одинакова (подобно тому, как трудно обнаружить рентгенографически упорядочение в сплавах, состоящих из элементов с близкими порядковыми номерами).

8. ОПЫТЫ С НАМАГНИЧЕННЫМИ ОБРАЗЦАМИ

Магнитная компонента рассеяния нейтронов согласно уравнению (9) зависит от взаимной ориентации вектора рассеяния ($\mathbf{e}$) (8) и вектора ионного магнитного момента ($\mathbf{x}$). В ферромагнитных образцах направление последнего может регулироваться путём приложения достаточно большого внешнего поля. При этом магнитное рассеяние будет существенным образом зависеть от величины и направления внешнего магнитного поля. Путём сравнения интенсивности нейтронного рассеяния при разных по величине и направлению полях с теоретическими расчётами возможно наиболее точное определение магнитной составляющей рассеяния. Это является чрезвычайно важным хотя бы для определения амплитуд ядерного рассеяния магнитных атомов.

Для экспериментального осуществления исследования рассеяния нейтронов в намагниченных образцах на обычном нейтронном спектрографе был смонтирован электромагнит, способный давать в зазоре поле, напряжённостью в 8000 эрстед²⁴. Для наблюдения нейтронной магнитной дифракции наиболее интересными являются следующие две ориентации магнитного поля: 1) поле перпендикулярно вектору рассеяния ($\mathbf{e} \perp \mathbf{x}$); для такой ориентации $q_\perp^2 = 1$ и 2) поле параллельно вектору рассеяния ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{x}$), $q_\parallel^2 = 0$. К этим измерениям следует прибавить результаты, полученные в отсутствии поля ($q_0^2 = \frac{2}{3}$). С другой стороны, из уравнения (9) следует, что для исследования магнитных эффектов надлежит выбирать по возможности те максимумы, которые имеют наибольшую магнитную и наименьшую ядерную компоненты. Из таблицы IV видно, что таким является максимум (111) магнетита, который и был выбран для эксперимента.

На рис. 16 представлен этот максимум, полученный при различных направлениях магнитного поля и без него. Видно, что интенсивность максимума при этом резко меняется.

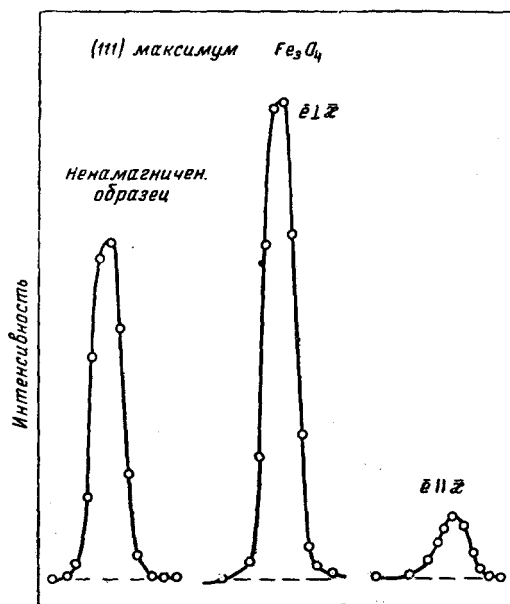


Рис. 16. Максимум (111) нейтронограммы Fe_3O_4 , полученный при различных ориентациях магнитного поля и без него.

На рис. 17 просуммированы данные, полученные при варьировании напряжённости поля при его двух различных ориентациях. Величина суммарного дифференциального поперечного сечения в отсутствие поля равна сумме $F_{\text{я}}^2 + \frac{2}{3} F_{\text{м}}^2$. При увеличении напряжённости поля, приложенного параллельно вектору рассеяния, величина $q_{\parallel}^2$ стремится к 0, а сечение становится чисто ядерным. Если же поле приложено перпендикулярно вектору рассеяния, $q_{\perp}^2$ стремится к 1, а сечение становится суммой ядерного и магнитного. Величина ядерного рассеяния ($F_{\text{я}}$) гораздо меньше магнитного ($F_{\text{м}}$) для максимума (111) Fe_3O_4 , что находится в хорошем соответствии с расчётом структурного фактора для этого рефлекса. На рис. 17 ясно виден эффект насыщения, характеризующий предельную ориентацию моментов в сильных полях.

Посредством описанных экспериментов оказалось возможным проверить правильность одной из двух теорий, оперирующих век-

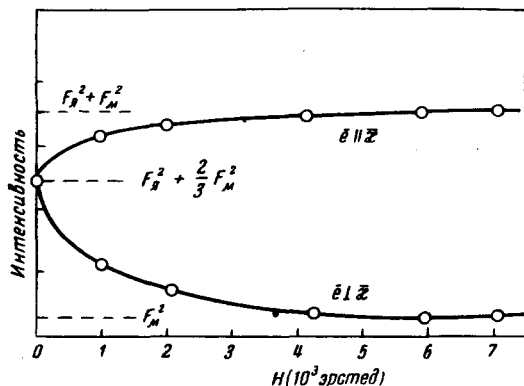


Рис. 17. Зависимость рассеяния нейтронов от величины и направления магнитного поля (максимум (111) Fe_3O_4).

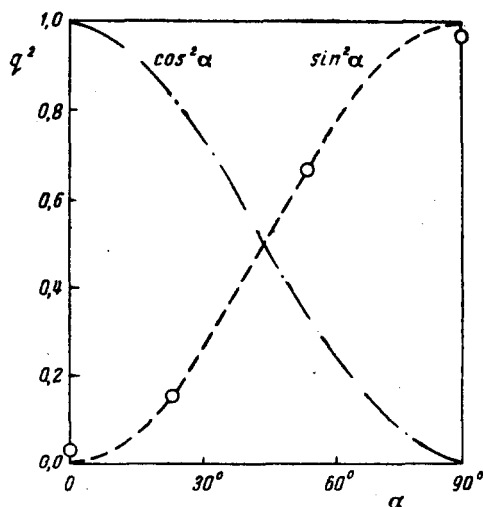


Рис. 18. Зависимость величины q^2 от α .

тором q . Согласно одной из них²⁶ числовая величина квадрата этого вектора равна:

$$q^2 = 1 - \cos^2 \alpha = \sin^2 \alpha, \quad (12)$$

согласно другой²⁷

$$q^2 = \cos^2 \alpha. \quad (13)$$

Для проверки использовался тот же максимум. После всех внесённых поправок величина дифференциального поперечного сечения была пересчитана к q^2 для четырёх углов α : 0° , 23° , 54° и 90° .

Эти величины q^2 , нормализованные с помощью величины $q_{\text{бесп}}^2 = \frac{2}{3}$ для немагнитного образца, приведены на рис. 18 вместе с двумя теоретическими кривыми, соответствующими уравнениям (12) и (13). Видно, что эксперимент вполне удовлетворительно подтверждает теорию, базирующуюся на величине $q^2 = \sin^2 \alpha$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях. ОНТИ, 1935.
2. O. Halpern, M. H. Johnson, Phys. Rev. **55**, 898 (1939).
3. M. Slotnick, Phys. Rev. **83**, 1226 (1951).
4. Р. П. Озеров, УФН **45**, 481 (1951).
5. C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, Phys. Rev. **83**, 333 (1951).
6. C. G. Shull, E. O. Wollan, Phys. Rev. **81**, 527 (1951).
7. C. F. Squire, Phys. Rev. **56**, 922 (1939).
8. Л. Д. Ландау, Phys. Zeits. Sowjet. **4**, 675 (1934).
9. W. Koehler, E. O. Wollan, C. G. Shull, Phys. Rev. **79**, 395 (1951).
10. Nix, Rev. Mod. Phys. **10**, 1 (1938).
11. УФН **45**, 645 (1951).
12. В. Герлах, УФН **23**, 368 (1940).
13. Б. Руэмманн, Phys. Zeits. Sowjet. **7**, 590 (1935).
14. H. P. Rooksby, Nature **152**, 304 (1943).
15. H. P. Rooksby, N. C. Tombs, Nature **165**, 442 (1950).
16. H. P. Rooksby, Acta Cryst. **1**, 226 (1948).
17. S. Greenwald, J. S. Smart, Nature, **166**, 523 (1950).
18. S. Greenwald, J. S. Smart, Phys. Rev. **82**, 113 (1951).
19. F. J. Morin, Phys. Rev. **78**, 819 (1950).
20. C. H. Johnson, J. Linde, Ann. der Physik **82**, 449 (1927).
21. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, 1950.
22. E. J. W. Verway, E. L. Heilmann, J. Chem. Phys. **15**, 174 (1947).
23. L. Neel, Ann. de Physique, **3**, 137 (1948).
24. C. G. Shull, E. O. Wollan, W. C. Koehler, Phys. Rev. **84**, 912 (1951).
25. E. J. W. Verway, Haaymann, Romeijn, J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947).
26. J. S. Schwinger, Phys. Rev. **51**, 544 (1937).
27. F. Bloch, Phys. Rev. **51**, 994 (1937).