

Магнитно-структурные фазовые переходы в NiO и MnO: нейтронные дифракционные данные

А. М. Балагуров¹⁾, И. А. Бобриков⁺, С. В. Сумников⁺, В. Ю. Юшанхай⁺, Н. Миронова-Улмане*

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, LV-1063 Riga, Latvia

Поступила в редакцию 12 апреля 2016 г.

После переработки 30 мая 2016 г.

С помощью дифракции нейтронов высокого разрешения изучены структурный и магнитный фазовые переходы в антиферромагнетиках NiO и MnO. Эксперименты проведены на фурье-дифрактометре высокого разрешения (импульсный реактор ИБР-2), обладающим рекордным разрешением по межплоскостному расстоянию и высокой интенсивностью в области больших межплоскостных расстояний, что позволило определять характеристики обоих переходов одновременно. Показано, что в MnO структурный и магнитный переходы происходят синхронно, их температуры совпадают в пределах экспериментальных ошибок: $T_{\text{str}} \approx T_{\text{mag}} \approx (119 \pm 1)$ К. Для NiO измерения выполнены на порошках с разными средними размерами кристаллитов (~ 1500 нм и ~ 138 нм) и в обоих случаях получено, что температуры переходов различаются на ~ 50 К: $T_{\text{str}} = (471 \pm 3)$ К, $T_{\text{mag}} = (523 \pm 2)$ К. Представлены аргументы в пользу реализации в MnO и NiO единого механизма “нерасщепленного” магнитного и структурного фазового перехода при температуре T_{mag} , при котором отклонение от этого сценария в поведении NiO объясняется количественным различием – слабой связью магнитного и вторичного структурного параметров порядка.

DOI: 10.7868/S0370274X16140046

I. Введение. Интерес к исследованию физических и физико-химических свойств антиферромагнитных (АФМ) монооксидов переходных металлов (MnO, NiO, FeO, CoO) поддерживается в течении нескольких десятилетий, что объясняется важностью этого класса материалов для теоретических моделей магнетизма и для их многочисленных практических приложений. В общих чертах информация о магнитных и структурных фазовых переходах в простых оксидах была получена еще в середине прошлого века. Именно при изучении MnO методом дифракции нейтронов впервые была подтверждена [1] гипотеза о существовании АФМ упорядочения в кристаллах. В эти же годы было установлено [2, 3], что ниже температуры Нееля T_N в этих оксидах возникает небольшое структурное искажение, понижающее исходную кубическую симметрию. В MnO, NiO и FeO она понижается до ромбоэдрической, т.е. происходит сжатие или растяжение вдоль одного из направлений [111] куба. В подробной работе [4] методом дифракции нейтронов изучена магнитная структура всех четырех упомянутых оксидов и, в частности, для MnO и NiO получено, что при низкой тем-

пературе (4.2 К) магнитные моменты Mn и Ni ферромагнитно упорядочены в плоскостях (111), которые, в свою очередь, антиферромагнитно упорядочены вдоль одного из кристаллографических направлений [111].

Уже на раннем этапе последующих исследований была сформулирована [5] спиновая J_1 – J_2 модель, обосновывающая основные черты магнитоупорядоченных структур в этих системах. Из общих принципов теории сверхобмена [6] следует, что для ионов $3d$ металлов, локализованных в узлах исходной ГЦК решетки, изотропный АФМ обмен J_2 (> 0) между вторыми соседями, как правило, доминирует ($J_2 > |J_1|$) над более слабым (АФМ или ФМ) обменом J_1 между ближайшими соседями. Эффекты магнитокристаллической анизотропии с характерной энергией $\sim K$ и сопутствующий им орбитальный вклад в наблюдаемые значения магнитных моментов, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием в электронной $3d$ оболочке магнитных ионов, имеют заметное влияние ($K \sim 1$ мэВ) для монооксидов с янтеллеровскими ионами, Co^{2+} и Fe^{2+} , но отсутствуют для Mn^{2+} ($K = 0$) и предельно слабы для Ni^{2+} ($K \sim 10^{-2}$ мэВ) [7]. Такое поведение объясняется практически полным “замораживанием” орбитально-

¹⁾e-mail: bala@nf.jinr.ru

го углового момента ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} , так что магнитная анизотропия в MnO и NiO обусловлена в основном слабым дипольным взаимодействием магнитных моментов.

Последнее обстоятельство с учетом оценок изотропного обмена, $J_1 \approx -1.4$ мэВ, $J_2 \approx 19$ мэВ для NiO [8, 9] и $J_1 \approx 0.37$ мэВ, $J_2 \approx 0.45$ мэВ для MnO [10, 11] указывают на то, что АФМ переход в этих составах может происходить в рамках единого обменно-стрикционного механизма. Согласно этому механизму, предполагающему зависимость обменных взаимодействий от межатомных расстояний и исследованному в ряде ранних работ [12, 13], с понижением температуры стабилизация свободной магнитной энергии и магнитное упорядочение в точке T_N сопровождаются одновременным структурным переходом. Дополнительный аргумент в пользу сценария с “нерасщепленным” магнитно-структурным переходом следует из геометрической фрустрации обменного $J_1 - J_2$ взаимодействия на ГЦК решетке [14, 15]. Действительно, доминирующий АФМ обмен J_2 стремится установить нееевский порядок в каждой из четырех простых кубических подрешеток, но направления намагниченности подрешеток независимы при любом знаке обмена J_1 . Снятие такого континуального вырождения и установление дальнего магнитного порядка с единым вектором антиферромагнетизма по всему кристаллу может возникнуть вследствие нарушения симметрии посредством структурной решеточной деформации, либо быть результатом действия механизма “порядок из беспорядка” [16]. В последнем случае нарушение симметрии решетки в точке магнитного перехода не требуется и (при наличии независимой структурной нестабильности решетки) структурный переход может наблюдаться при температуре ниже T_N .

В работе [7] с использованием методов теории функционала плотности проведены вычисления возможных структурных искажений, сопровождающих формирование дальнего АФМ порядка в MnO, NiO, FeO и CoO, и перечислены все имеющиеся к этому времени литературные ссылки, в которых приводятся экспериментальные данные по характеристикам структурного и магнитного фазовых переходы в этих оксидах. Для MnO ситуация выглядит вполне ясной, т.к. есть подробные и надежные данные по зависимостям угла ромбоэдрического искажения, α_R , и величины упорядоченного магнитного момента, M , от температуры. Так, например, из экспериментальных данных, полученных в работе [17] (см. также приведенные в ней ссылки) для MnO методом дифракции нейтронов, следует, что температуры обоих перехо-

дов, T_{str} и T_{mag} , в этом оксиде практически, с точностью ~ 0.5 К, совпадают.

Проведенный выше краткий анализ указывает на близкое сходство микроскопических основ магнитных взаимодействий в MnO и NiO и для них можно предположить качественно единый сценарий “нерасщепленного” магнитно-структурного перехода. Однако существующие для NiO экспериментальные данные не позволяют сделать однозначного заключения. В известных нам дифракционных рентгено-структурных работах основное внимание уделялось величине ромбоэдрического искажения, температура структурного перехода определялась только приблизительно, имеющиеся значения близки к 480 К (см., например, [18, 19]). В работе [20] по результатам экспериментов с монокристаллом NiO методом поляризационной микроскопии сделано заключение о совпадении T_{str} и T_{mag} . Аналогичный вывод сделан в [21], где температуры переходов определялись по измерениям магнитной восприимчивости, $T_{mag} = (516 \pm 2)$ К, и рентгеновской топографии, $T_{str} = (517 \pm 3)$ К. По-видимому, наиболее точное значение для T_{mag} для NiO получено в работе [22] в измерениях магнитной восприимчивости, а именно, $T_{mag} = 524.5$ К. В то же время, в сравнительно недавней работе [23] в экспериментах по дифракции нейтронов, с использованием разных методов обработки данных получены значения $T_{mag} = 528.8$ и 530 К.

Анализ структурного и магнитного фазовых переходов в простых АФМ оксидах с помощью дифракции нейтронов имеет важное преимущество перед другими методами. А именно, поскольку в измеряемых нейтронограммах отсутствует перекрытие ядерных и магнитных пиков, то характеристики обоих переходов можно определять независимо в одном измерении и, соответственно, на одном и том же образце. Однако, в случае NiO сравнение температур структурного и магнитного переходов осложняется тем, что в этом оксиде искажение кубической симметрии очень мало: по рентгеновским данным отличие ромбоэдрического угла от 60° при $T = 5$ К составляет только 0.09° , что в 8 раз меньше, чем в MnO. Соответственно, на нейтронном дифрактометре, оптимизированном для анализа магнитных структур и имеющим не очень высокую разрешающую способность, не удастся измерить одновременно характеристики структурного и магнитного переходов. Именно поэтому в [23] ромбоэдрическое искажение решетки NiO в силу его малости игнорировалось. Необходимыми условиями для такого эксперимента являются высокая разрешающая способность, достаточная для измерения малых структурных искажений,

и высокая светосила в области больших межплоскостных расстояний, где располагаются сравнительно слабые магнитные дифракционные пики. Этим условиям удовлетворяет дифрактометр HRFD, действующий на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна), и в настоящей работе представлены результаты, полученные на нем для NiO и MnO. Нами измерены температурные зависимости характеристик структурного и магнитного фазовых переходов в них (для NiO это сделано впервые) и показано, что если для MnO различие в температурах переходов не превышает 2 К, то для NiO оно действительно достигает ~ 50 К.

II. Эксперимент. Образцы оксида никеля были изготовлены в ISSP (Рига) из коммерчески доступного (99.9 %) порошка NiO. Сначала по технологии, описанной в [24], был получен наноструктурированный порошок светло-зеленого цвета с удельной поверхностью $6.4 \text{ м}^2/\text{г}$ и средними размерами кристаллитов около 138 нм, как было оценено методом BET (обозначается далее NiO-1). Часть этого порошка затем отжигалась при 1000°C , после чего его удельная поверхность уменьшилась до $0.6 \text{ м}^2/\text{г}$, а средние размеры кристаллитов составили 1500 нм (данные BET). Этот порошок (далее NiO-2) имел темно-зеленый цвет, что свидетельствует об отсутствии в нем значимого количества дефектов структуры. В качестве оксида марганца использовался коммерчески доступный порошок MnO (РЕАХИМ, ТУ 6-09-3217-78), рентгеновски чистый.

Нейтронные дифракционные спектры измерялись на фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) [25], на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна). HRFD является корреляционным спектрометром по времени пролета (ТОФ-дифрактометр), его разрешающая способность по межплоскостному расстоянию определяется максимальной скоростью быстрого фурье-прерывателя. В стандартном режиме работы ($V_{\text{max}} = 4000 \text{ об/мин}$) $\Delta d/d \approx 0.001$ при $d = 2 \text{ \AA}$, причем разрешение слабо зависит от d_{hkl} , слегка улучшаясь при больших d_{hkl} . Параллельно с регистрацией дифракционных спектров “высокого” разрешения на HRFD регистрируются стандартные (без использования корреляционного анализа) ТОФ-спектры “среднего” разрешения с $\Delta d/d \approx 0.01\text{--}0.02$. Конструкция HRFD позволяет набирать дифракционную информацию с высоким разрешением детекторами обратного рассеяния ($2\theta = 152^\circ$) в диапазоне $d_{\text{hkl}} = 0.6\text{--}3.6 \text{ \AA}$ и детектором при $2\theta = 90^\circ$ в диапазоне $d_{\text{hkl}} = 0.8\text{--}4.9 \text{ \AA}$. В режиме среднего разрешения этими же детекторами спектры регистрируются в диапазонах до 4.5 и 6.0 \AA ,

соответственно. Качество дифракционных спектров, измеренных на всех трех образцах, хорошее, примесных фаз не обнаружено. С оксидами никеля измерения проводились при повышении температуры от комнатной до 543 К и отдельно при $T = 5 \text{ К}$. Оксид марганца измерялся при повышении температуры от 5 до 130 К .

В парамагнитной фазе атомная симметрия обоих оксидов кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a_{\text{NiO}} \approx 4.175 \text{ \AA}$, $a_{\text{MnO}} \approx 4.448 \text{ \AA}$). Ниже температуры Нееля, T_N , появляется ромбоэдрическое искажение (пр. гр. $R\bar{3}m$) и при $T = 5 \text{ К}$ ромбоэдрический угол отличается от 60° на $\Delta\alpha_R = 0.09(1)^\circ$ для NiO и $\Delta\alpha_R = 0.72(1)^\circ$ для MnO. Ниже T_N магнитные моменты Ni упорядочиваются антиферромагнитно с вектором распространения $k = [1/2\ 1/2\ 1/2]$ в кубической ячейке. Ромбоэдрическая магнитная ячейка удвоена по отношению к атомной по линейным параметрам, тогда как ромбоэдрический угол не изменяется. Далее индексы Миллера всех (и ядерных, и магнитных) нейтронных дифракционных пиков приводятся в магнитной ячейке, которая обозначается как большая R -ячейка.

Нейтронные дифракционные спектры от NiO-2 и MnO, измеренные при низкой температуре (5 К), показаны на рис. 1 и 2. Сильные различия между ними связаны с двумя причинами: когерентные длины рассеяния Ni и Mn отличаются не только величиной, но и знаком ($b_{\text{Ni}} = 1.030$, $b_{\text{Mn}} = -0.373$, в единицах 10^{-12} см), большое различие в величине ромбоэдрического искажения. Максимальное межплоскостное расстояние в большой R -ячейке NiO составляет 4.82 \AA . Отвечающий ему магнитный пик (111) хорошо наблюдается в нейтронных дифракционных спектрах, измеренных в режиме среднего разрешения (рис. 3).

III. Обработка экспериментальных данных. Анализ дифракционных данных выполнялся по методу Ритвельда с помощью программных пакетов MR1A [27] и FullProf [28] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных форм-факторов. Уточнялись параметры элементарной ячейки, тепловой фактор кислорода и величина магнитного момента. Величины χ^2 и R_w , характеризующие обработку, варьировались около 2 и 5 % соответственно, что свидетельствует о ее достаточно высоком качестве. Для иллюстрации один из обработанных по методу Ритвельда спектров показан на рис. 4.

Зависимости от температуры отклонения ромбоэдрического угла от 60° и магнитного момента аппроксимировались эмпирической функцией $F(T) \sim (1 - (T/T_c)^q)^\beta$, которая, как правило, позволяет

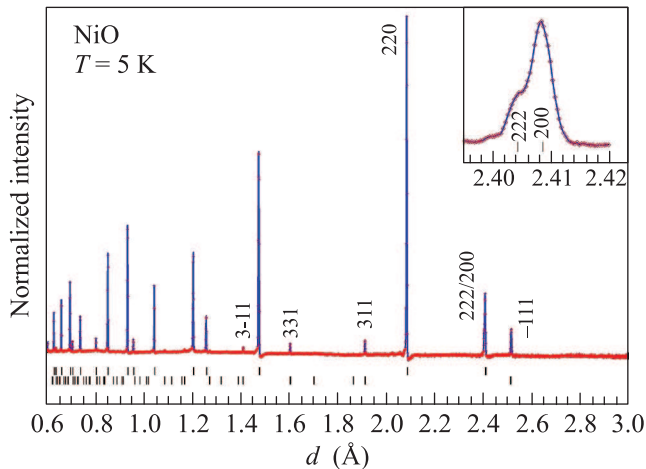


Рис. 1. (Цветной онлайн) Нейтронный дифракционный спектр NiO, измеренный на HRFD при низкой температуре в режиме высокого разрешения. Штрихи указывают положения кристаллических (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) дифракционных пиков. Указаны индексы Миллера (для большой R-решетки) нескольких магнитных и первых кристаллических дифракционных пиков. На вставке показано расщепление пиков (200) и (222) вследствие ромбоэдрического искажения. Относительная величина расщепления составляет около 0.0018. Слегка ассиметричная форма пиков с провалом справа связана с особенностями корреляционного метода регистрации данных на HRFD

охватить всю температурную шкалу. При температурах, близких к T_c , эта формула переходит в стандартное выражение $F(T) \sim (1 - T/T_c)^\beta$, где показатель β является критическим индексом, величина которого для 3D моделей магнетизма Изинга или Гейзенберга составляет 0.326 или 0.367 соответственно. Полученные нами зависимости для угла ромбоэдрического искажения $\Delta\alpha_R = \alpha_R - 60^\circ$ и величины магнитного момента атома металла показаны на рис. 5 (для MnO) и рис. 6 (для NiO), а численные данные приведены в табл. 1.

IV. Обсуждение и выводы. Основной вывод, следующий из полученных результатов, состоит в том, что в то время как для MnO различие между температурами структурного и магнитного переходов в пределах экспериментальных погрешностей отсутствует ($T_{str} \approx T_{mag}$), то для обоих образцов NiO оно велико и выходит далеко за пределы возможных ошибок. Действительно, усредняя температуры переходов для NiO-1 и NiO-2, получаем $T_{str} = (471 \pm 3)$ К, $T_{mag} = (523 \pm 2)$ К, т.е. $\Delta T \approx 50$ К.

Результаты для MnO достаточно хорошо соответствуют данным, известным из литературы. Например, из приведенных в нейтронной дифракционной

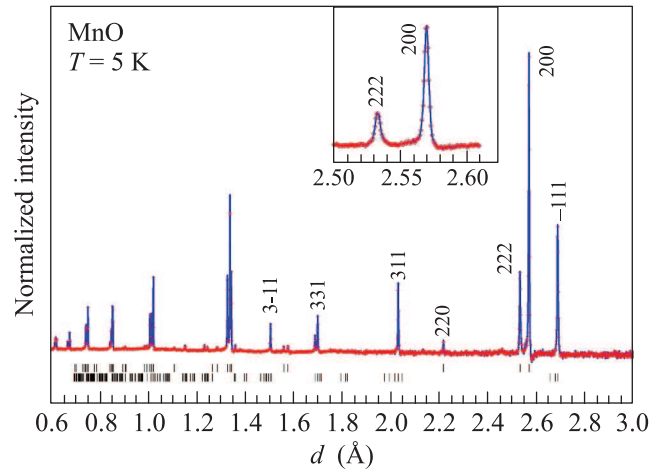


Рис. 2. (Цветной онлайн) Нейтронный дифракционный спектр MnO, измеренный на HRFD при низкой температуре в режиме высокого разрешения. Штрихи указывают положения кристаллических (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) дифракционных пиков. Указаны индексы Миллера (для большой R-решетки) нескольких магнитных и первых кристаллических дифракционных пиков. На вставке показано расщепление дифракционных пиков (200) и (222) (индексы большой R-решетки) вследствие ромбоэдрического искажения. Относительная величина расщепления составляет около 0.0144

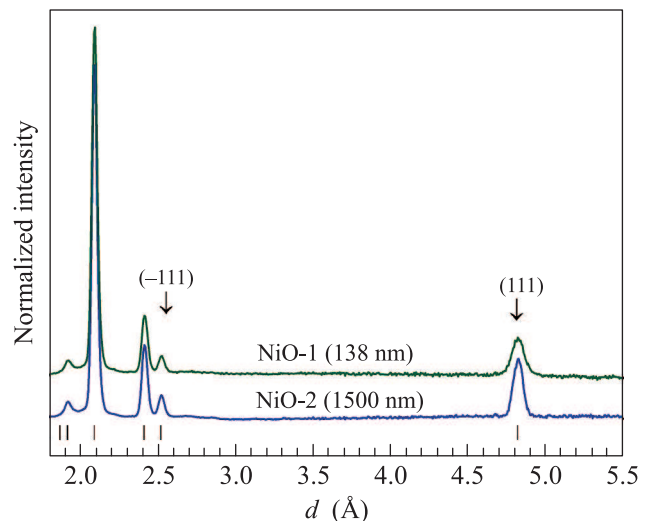


Рис. 3. (Цветной онлайн) Участки спектров, измеренных при комнатной температуре в режиме среднего разрешения, в области больших d_{hkl} для образцов оксида никеля. Вертикальными штрихами показаны положения пиков в магнитной ячейке, в том числе указаны индексы Миллера первых двух АФМ пиков

работе [18] чисел и графиков следует, что: $T_{mag} \approx 118.0$ К, $\Delta\alpha_C \approx 0.61^\circ$, $\beta_{mag} \approx 0.17$. Здесь $\Delta\alpha_C -$

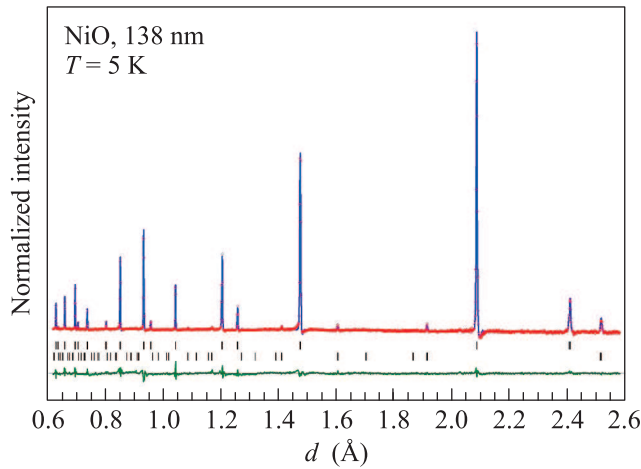


Рис. 4. (Цветной онлайн) Обработанный по методу Ритвельда спектр от образца NiO-1 (138 нм), измеренный при 5 К. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая (внизу), нормированная на ошибку в точке. Штрихи указывают положения кристаллических (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) пиков

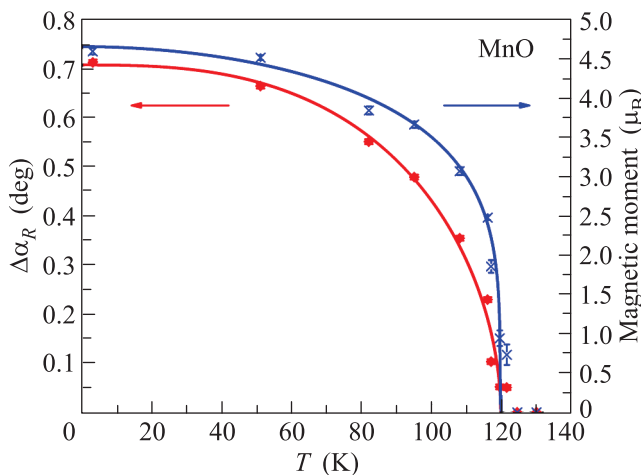


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость угла ромбоэдрического искажения (левая шкала, красные точки) и величины магнитного момента (правая шкала, синие точки) от температуры для MnO. Ошибки экспериментальных точек близки к размерам символов

ромбоэдрическое искажение в кубической ячейке, связанное с $\Delta\alpha_R$ соотношением $\Delta\alpha_C = \sqrt{3}/2\Delta\alpha_R$, откуда $\Delta\alpha_R = 0.70^\circ$. Полученная нами температура структурного перехода, T_{str} , для обоих образцов NiO близка к данным, приведенным в [18, 19], и явно противоречит результатам работ [20, 21]. Температура магнитного перехода, T_{mag} , совпадает в пределах ошибок с данными по магнитной восприимчивости из [22] ($T_{mag} = 524.5$ К) и несколько меньше

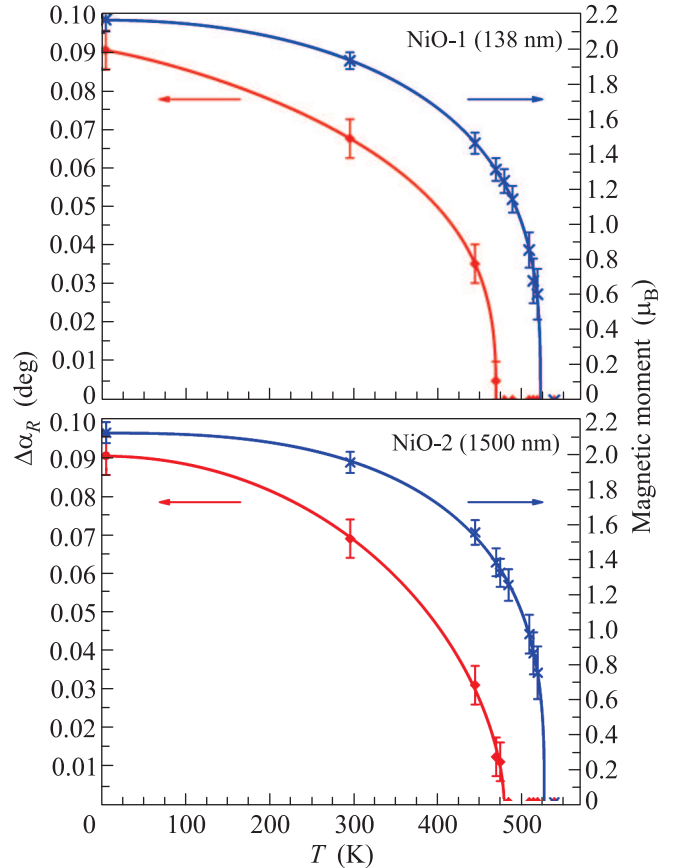


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость угла ромбоэдрического искажения (левая шкала, красные точки) и величины магнитного момента (правая шкала, синие точки) от температуры для NiO-1 и NiO-2

Таблица 1. Первые три строки: параметры кристаллической R -ячейки и магнитный момент катиона, полученные при обработке дифракционных спектров, измеренных при $T = 5$ К. Далее: параметры (T, β, q), полученные при аппроксимации температурных зависимостей угла ромбоэдрического искажения и магнитного момента формулой $F(T) = F_0(1 - (T/T_c)^q)^\beta$

Величина	MnO	NiO-1	NiO-2
a , Å	3.1199(1)	2.9465(1)	2.9466(1)
α , grad	60.72(1)	60.09(1)	60.09(1)
M , μ_B	4.58(4)	2.16(7)	2.11(6)
T_{str} , К	119.8(8)	469(3)	478(5)
β_{str}	0.5(2)	0.34(5)	0.57(14)
q_{str}	2.8(1.1)	1.2(5)	2.0(6)
T_{mag} , К	119.6(5)	522(2)	526(3)
β_{mag}	0.23(4)	0.31(2)	0.33(3)
q_{mag}	1.9(8)	2.1(2)	2.7(3)

величин из работы [23] (528–530 К). В то же время, критический индекс, определенный в [23] как $\beta_{mag} = 0.328 \pm 0.002$, хорошо соответствует величине, приведенной в табл. 1. Наблюдающийся разницей в

данных, полученных разными методами и на разных образцах, подчеркивает необходимость проведения измерения характеристик обоих переходов одновременно и на одном и том же образце, что и было сделано в настоящей работе.

Физический механизм, объясняющий столь радикальное различие в поведении NiO и MnO, на настоящий момент достоверно не установлен. В этой связи отметим, что похожая ситуация наблюдалась ранее в работе [17]. А именно, в экспериментах по дифракции нейтронов в $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ были найдены два перехода, далеко отстоящих по температуре друг от друга: магнитный при $T_{\text{mag}} \approx 202$ К и структурный при $T_{\text{str}} \approx 160$ К. Однако такое поведение в нестехиометрических составах Fe_{1-x}O при $x \sim (0.01-0.1)$ было объяснено в [28] влиянием дефектов. В работах [29, 30] дан критический обзор и сравнительный анализ обширных литературных данных о магнитном и структурном поведении MnO и Fe_{1-x}O , полученных в различных экспериментах в широком интервале температур и внешних давлений. В развитом на этой основе теоретическом подходе [28, 30] в рамках феноменологической теории Ландау предложено описание магнитных и структурных свойств вблизи АФМ перехода для всего семейства простых оксидов MnO, NiO, FeO, CoO, исходя из единого функционала для свободной энергии системы. Предполагается наличие в простых оксидах двух типов неустойчивости, магнитной (с параметром порядка m) при T_{mag} и структурной (с параметром порядка $q \sim \Delta\alpha$) при T_{str} , которые связаны друг с другом посредством единой сдвиговой деформации решетки. Указанная связь приводит к линейно-квадратичному взаимодействию λqm^2 с параметром λ , величина которого не универсальна для рассматриваемого семейства. Универсальное требование, вытекающее из анализа экспериментальных данных, состоит в том, что для всех членов семейства магнитный переход доминирует, т.е. $T_{\text{mag}} \geq T_{\text{str}}$, и в результате взаимодействия λqm^2 возникновение АФМ порядка ($m \neq 0$), с необходимостью сопровождается появлением структурного искажения ($q \neq 0$). В зависимости от параметров предложенной модели, в частности, от близости T_{str} к T_{mag} и интенсивности связи, которая $\sim \lambda$, возможны различные режимы поведения m и q . Например, если T_{str} значительно отстоит от T_{mag} и связь слабая, то реализуется непрерывный магнитный переход, сопровождаемый ниже T_{mag} слабым ростом вторичного параметра порядка согласно $q \approx \gamma m^2$, где $\gamma \ll 1$. С дальнейшим понижением T , по мере приближения к T_{str} сверху, при некоторой температуре T^* ($T_{\text{str}} < T^* < T_{\text{mag}}$) возникает кроссовер в

температурном поведении структурного искажения q , а именно, отмеченная выше слабая зависимость q сменяется быстрым монотонным ростом при продолжающемся регулярном росте магнитного параметра порядка m . Кроссовер отсутствует в режиме модели с T_{str} , близким к значению T_{mag} и при сильной связи. В этом пределе магнитный переход при T_{mag} , сопровождаемый сильным структурным искажением, $q \neq 0$, может приобрести черты слабого перехода первого рода [29].

В рамках этой модели наличие двух различных сценариев магнитного и структурного поведения простых АФМ оксидов вблизи магнитного фазового перехода может объяснить отмеченное ранее и подтвержденное нашим наблюдением контрастирующее поведение NiO и MnO. Действительно, сравнительно небольшая величина искажения решетки в NiO ($\Delta\alpha = 0.09^\circ$ при $T = 5$ К) указывает на слабость взаимодействия и, как следствие, на существование в этом составе интервала температур $T^* < T < T_{\text{mag}} \approx 523$ К с конечным, но крайне малым и неподдающимся наблюдению значением (с учетом реальной точности измерений) ромбоэдрического искажения. При этом быстрый рост (с понижением T) величины $\Delta\alpha_R$ ниже температуры кроссовера, $T < T^*$, может быть описан монотонной зависимостью. Соответственно, формальное описание температурного поведения $\Delta\alpha_R$ при $T < T^*$ монотонной зависимостью, как на рис. 6, может быть ошибочно расценено как свидетельство о самостоятельном структурном переходе при $T_{\text{str}} \approx 471$ К. Аккуратное измерение угла ромбоэдрического искажения в NiO на источнике синхротронного излучения в области температур $T_{\text{str}} - T_{\text{mag}}$ могло бы предоставить дополнительные аргументы в пользу той или иной модели перехода.

Авторы благодарны В.Л. Аксену и И.В. Голосовскому за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант # 14-29-04091 офи_м. Нейтронные эксперименты выполнены на нейтронном источнике ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна).

1. C. G. Shull and J. S. Smart, Phys. Rev. **76**, 1256 (1949).
2. H. P. Rooksby, Nature **152**, 304 (1943).
3. B. T. M. Willis and H. P. Rooksby, Acta Cryst. **6**, 827 (1953).
4. W. L. Roth, Phys. Rev. **110**, 1333 (1958).
5. D. Ter Haar and M. E. Lines, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **254**, 521 (1962); **255**, 1 (1962).
6. P. W. Anderson, *Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and*

- Semiconductors*, in *Solid State Physics*, Academic Press, N.Y. (1963), v. 14.
7. A. Schrön, C. Rödl, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **86**, 115134 (2012).
 8. M. Hutchings and E. Samuelsen, *Phys. Rev. B* **6**, 3447 (1972).
 9. D. Köddeitzsch, W. Hergert, W.M. Temmerman, Z. Szotek, A. Ernst, and H. Winter, *Phys. Rev. B* **66**, 064434 (2002).
 10. G. Pepy, *J. Phys. Chem. Sol.* **35**, 433 (1974).
 11. I. Solovyev and K. Terakura, *Phys. Rev.* **58**, 15496 (1998).
 12. M. E. Lines and E. D. Jones, *Phys. Rev. A* **139**, 1313 (1965).
 13. M. E. Lines, *Phys. Rep.* **55**, 133 (1979).
 14. T. Yildirim, A. B. Harris, and E. F. Shender, *Phys. Rev. B* **58**, 3144 (1998).
 15. А. Н. Игнатенко, А. А. Катанин, В. Ю. Ирхин, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 642 (2008).
 16. J. Villain, R. Bidaux, J.-P. Carton, and R. Conte, *J. Phys. (France)* **41**, 1263 (1980).
 17. A. P. Kantor, L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaja, I. Yu. Kantor, and I. N. Goncharenko, *J. All. Comp.* **402**, 42 (2005).
 18. H. P. Rooksby, *Acta Cryst.* **1**, 226 (1948).
 19. L. C. Bartel and B. Morosin, *Phys. Rev. B* **3**, 1039 (1971).
 20. A. J. Springthorpe, *Phys. Stat. Sol.* **24**, K3 (1967).
 21. M. W. Vernon, *Phys. Stat. Sol.* **37**, K1 (1970).
 22. G. Srinivasan and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **29**, 6295 (1984).
 23. T. Chatterji, G. J. McIntyre, and P.-A. Lindgard, *Phys. Rev. B* **79**, 172403 (2009).
 24. N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pärs, *J. Phys.: Conf. Ser.* **93**, 172403 (2007).
 25. A. M. Balagurov, *Neutron News* **16**, 8 (2005).
 26. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
 27. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
 28. M. A. Carpenter, Z. Zhang, and Ch. J. Howard, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 156002 (2012).
 29. Z. Zhang, N. Church, S.-Ch. Lappe, M. Reinecker, A. Fuith, P. J. Saines, R. J. Harrison, W. Schranz, and M. A. Carpenter, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 215404 (2012).
 30. E. K. Salje and M. A. Carpenter, *J. Phys.: Cond. Matt.* **23**, 462202 (2011).