

Магнитные свойства монокристалла $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$

© Г.А. Петраковский^{*,**}, М.А. Попов^{*,**}, А.Д. Балаев^{*}, К.А. Саблина^{*}, О.А. Баюков^{*,**},
Д.А. Великанов^{*}, А.М. Воротинов^{*}, А.Ф. Бовина^{*}, А.Д. Васильев^{*,**}, М. Воейт^{***}

* Институт физики им Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
Красноярск, Россия

** Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

*** Institut Laue-Langevin,
Grenoble, France

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2008 г.)

В окончательной редакции 16 декабря 2008 г.)

Выращены монокристаллы соединения $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$. Проведены их рентгенографические, магнитные, нейтронографические, мессбауэровские и резонансные исследования. Установлено, что $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ является слабым ферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 46$ К, сделаны оценки величины обменного поля и поля спин-флоп-перехода. Показано, что слабый ферромагнитный момент возникает как результат неколлинеарности осей одноионных анизотропий для магнитных моментов, принадлежащих различным магнитным подрешеткам.

PACS: 75.10.-b, 75.25.+z, 75.30.-m

1. Введение

Мы исследовали магнитные свойства нового соединения с химической формулой $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$. Известно, что соединения, кристаллическая решетка которых содержит фрагменты в виде цепочек магнитных атомов, часто проявляют интересные и разнообразные магнитные свойства. Таковы, например, CuGeO_3 , в котором цепочки ионов Cu^{2+} при низких температурах ($T < 14$ К) димеризуются и магнитная система переходит в синглетное состояние путем спин-пайерлсовского фазового перехода [1], метаборат меди CuB_2O_4 , в котором подсистема цепочечных ионов Cu^{2+} способствует переходу магнитной подсистемы в состояние несоизмеримой магнитной структуры типа солитонной решетки [2], ферробораты редких земель $\text{REFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с цепочками ионов Fe^{3+} , обладающие значительным магнитоэлектрическим эффектом [3], пироксены с цепочечной структурой AFeGe_2O_6 ($A = \text{K}, \text{Na}$) [4], перспективные как мультиферроики [5]. Соединение $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ имеет структуру минерала мелантекиста $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, включающую зигзагообразные цепочки октаэдров FeO_6 вдоль оси [001] орторомбической структуры [6]. В частности, это послужило мотивацией исследования этого нового магнетика. $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ привлекает также внимание наличием в составе ионов Pb^{2+} . Этот ион (электронная конфигурация 6^2s) относится к редким ионам с несвязанными s -электронными парами. Такие ионы характеризуются высокой поляризуемостью и сильным предпочтением к необычной координации, в частности имеют тенденцию формировать вокруг себя полиэдр без центра инверсии: стереохимический ион сдвигается к одному из анионов полиэдра. Кристаллические структуры с такими искажениями часто сопровождаются интересными фи-

зическими свойствами, например ферроэлектрическими, нелинейно-оптическими, релаксорными [7,8].

В настоящей работе представлены данные магнитных, резонансных, мессбауэровских и нейтронографических измерений монокристаллов $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$.

2. Выращивание монокристаллов

Нами были выращены монокристаллы $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$. Монокристаллы оксидных соединений, в состав которых входят оксиды PbO , V_2O_3 , Bi_2O_3 и другие, являющиеся классическими растворителями тугоплавких соединений, часто могут быть выращены из раствор-расплава без внедрения других растворителей. Такой метод выращивания, называемый псевдорасствор-расплавным методом, позволяет гарантировать отсутствие примесей со стороны используемых при выращивании монокристаллов растворителей. При выборе состава исходной шихты и температурного режима мы использовали диаграмму плавления для системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ [9], в которой имеется несколько эвтектик с температурами меньше 740°C . Использовался метод спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Смесь окислов PbO (58%), GeO_2 (26%) и Fe_2O_3 (16%) помещалась в платиновый тигель, нагревалась до 1050°C с выдержкой при этой температуре в течение нескольких часов и затем охлаждалась со скоростью $2-3$ deg/h. Кристаллы призматической формы темно-коричневого цвета имели размеры до 4 мм и извлекались из тигля механическим путем. Рентгеновский анализ на установке ДРОН-2, проведенный на растертых в порошок кристаллах, подтвердил орторомбическую кристаллическую структуру (пространственная группа P_{bcn}) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.149(3)$ Å, $b = 11.177(4)$ Å,

$c = 10.144(3) \text{ \AA}$, $z = 4$, что хорошо совпадает с параметрами, определенными в работе [5]. Рентгеновский анализ не обнаружил заметных примесей.

3. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура орторомбического германата железа $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ установлена в работе [6]. Элементарная ячейка кристалла содержит четыре формульные единицы. На рис. 1 показана структура $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ в проекции на плоскость (100) орторомбической решетки. Структура построена из зигзагообразных цепочек, вытянутых вдоль оси c [001], состоящих из соединенных ребрами октаэдров FeO_6 . Цепочки связаны германием в виде групп Ge_2O_7 , образованных тетраэдрами. Ионы свинца занимают нерегулярные места между цепочками.

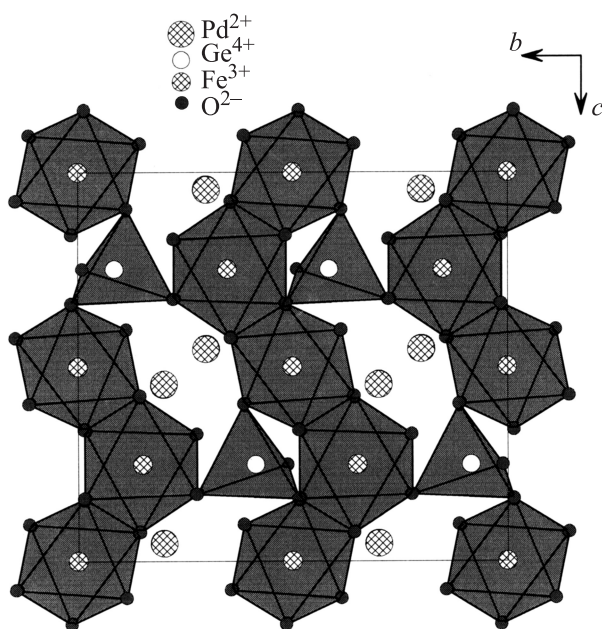


Рис. 1. Проекция структуры $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ на плоскость (100).

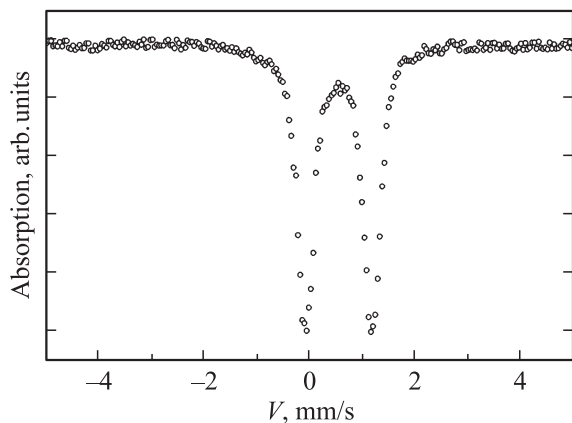


Рис. 2. Мессбауэровский спектр $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ при комнатной температуре.

Параметры мессбауэровского спектра $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ при комнатной температуре

Позиция	IS	QS	W	S
4a	0.38	1.11	0.31	0.49
4c	0.39	1.37	0.30	0.51

Примечание. IS — изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$ ($\pm 0.02 \text{ mm/s}$); QS — квадрупольное расщепление ($\pm 0.02 \text{ mm/s}$); W — ширина линии поглощения на полувысоте ($\pm 0.03 \text{ mm/s}$); S — долевая заселенность позиции ($\pm 0.03 \text{ mm/s}$).

Имеются две неэквивалентные октаэдрические позиции ионов Fe^{3+} , Fe1 (4a) и Fe2 (4c). Эти позиции чередуются вдоль цепочек и слегка различаются степенью искажения координационного кислородного октаэдра и симметрией окружения по вторым соседям. Для обеих позиций кислородные октаэдры сжаты. Если степень искажения октаэдра определять разностью величин длинной и короткой осей октаэдра, то позиция Fe2 более искажена. Проведенное нами исследование эффекта Мессбауэра подтверждает это заключение. Мессбауэровский спектр был измерен при комнатной температуре на порошке, полученном растиранием кристаллов. Вид спектра (рис. 2) отражает незначительное различие степени искажения кислородных октаэдров и электронной плотности на ядре для двух неэквивалентных позиций ионов Fe^{3+} . Параметры спектра приведены в таблице.

Расстояние Fe1—O—Fe2 в цепочке $\sim 4 \text{ \AA}$ является наиболее коротким, поэтому резонно считать, что обменное взаимодействие ионов Fe^{3+} вдоль цепочки максимально. Межцепочечное взаимодействие осуществляется по мостикам типа Fe—O—Pb—O—Fe и Fe—O—Ge—O—Fe протяженностью $\sim 8.5 \text{ \AA}$ и, очевидно, существенно слабее внутривцепочечного.

4. Магнитные измерения

Статические магнитные свойства монокристаллов $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ измерялись на автоматизированном вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в области температур 4.2–300 К в магнитных полях до 75 кОе. Образец в виде призмы размером $0.4 \times 0.6 \times 3 \text{ mm}$ с ромбическим основанием ориентировался визуально с учетом естественной огранки, причем ось c соответствовала большему размеру призмы. Измерения проводились при ориентации магнитного поля $H = 1 \text{ kOe}$ вдоль трех взаимно-перпендикулярных направлений. Измерены температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах. Результаты измерений показаны на рис. 3.

Отметим ярко выраженную анизотропию температурных зависимостей магнитной восприимчивости и переход в магнитоупорядоченное состояние при $T_N = 46 \text{ K}$. Видно, что для магнитного поля, приложенного параллельно оси b , ниже 46 К возникает и быстро увеличи-

чивается при понижении температуры слабый ферромагнитный момент. В этом направлении обнаружена зависимость намагниченности от режима измерений: охлаждение образца в магнитном поле и без него. Низкополевые измерения намагниченности для магнитного поля вдоль оси b при различных температурах ниже 46 К показали наличие петель гистерезиса. Коэрцитивная сила при низких температурах имеет величину порядка $H_c \sim 300\text{--}400$ Ое и убывает с ростом температуры. Влияние величины внешнего поля на температурную зависимость намагниченности, видимо, связано с эффектом блокировки магнитных моментов на границах доменов. Температура блокировки зависит от величины внешнего магнитного поля.

На температурной зависимости восприимчивости $\chi_c(T)$, измеренной в поле 1 кОе (рис. 3), приложенном вдоль оси c , наблюдается острый пик в области T_N , что присуще направлению поля вдоль оси антиферромагнетизма (χ_{\parallel}). Вдоль оси a восприимчивость χ_{\perp} практически не зависит от температуры и не имеет аномалии вблизи T_N . Таким образом, в плоскости ac , перпендикулярной оси b (и слабоферромагнитному моменту), имеется анизотропия восприимчивости χ_{\parallel} и χ_{\perp} .

Восприимчивость выше T_N измерялась как на наборе кристалликов, так и на одном монокристалле при различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Из линейного участка $\chi^{-1}(T)$, где выполняется закон Кюри–Вейсса, определена температура Кюри–Вейсса $\Theta = -160$ К, $\mu_{\text{eff}} = 6.03\mu_B$. Отрицатель-

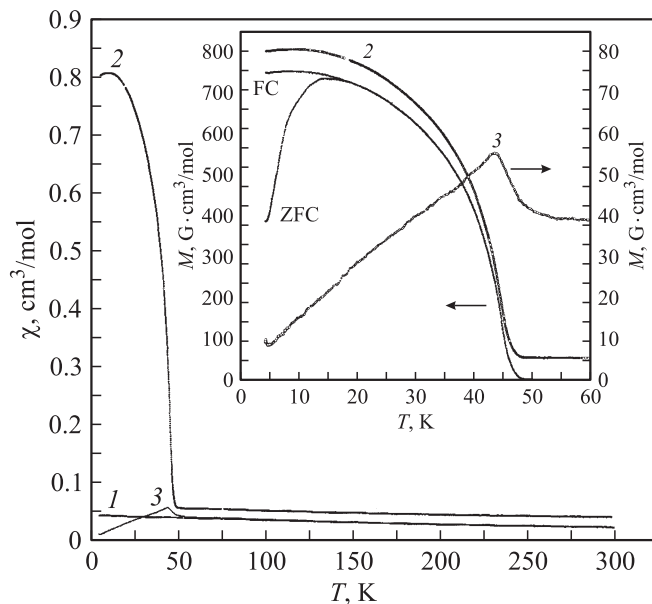


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ в поле $H = 1$ кОе. 1 — $\mathbf{H} \parallel a$, 2 — $\mathbf{H} \parallel b$, 3 — $\mathbf{H} \parallel c$. На вставке — намагниченность образца в увеличенном масштабе. Показана зависимость намагниченности от условий охлаждения для направления $\mathbf{H} \parallel b$ (ZFC — охлаждение без поля, FC — охлаждение во внешнем магнитном поле).

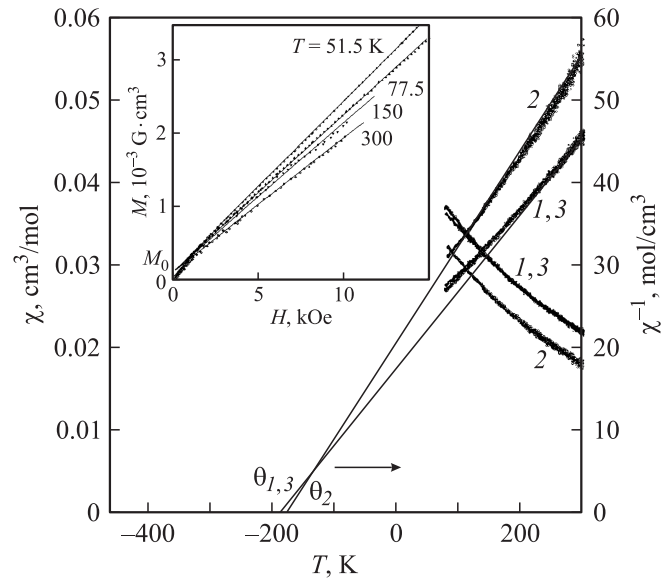


Рис. 4. Температурные зависимости прямой и обратной восприимчивости $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ для различных ориентаций внешнего магнитного поля. Обозначение кривых то же, что на рис. 3. На вставке — температурно-независимый вклад ($M_0 = \chi_0 H$) вдоль оси b кристалла.

ный знак температуры Кюри–Вейсса свидетельствует о преимущественно антиферромагнитных обменных взаимодействиях в кристалле, а μ_{eff} близко к теоретическому значению для иона Fe^{3+} $\mu_{\text{eff}}^{\text{theor}}(Fe^{3+}) = 5.92\mu_B$.

Подобные измерения на монокристалле (рис. 4) показали, что $\chi^{-1}(T)$ для направлений поля по осям a и c практически совпадают, при этом $\Theta = -180$ К, а $\mu_{\text{eff}} = 6.4\mu_B$. Кривая $\chi_b(T)$ имеет температурно-независимую постоянную $\chi_0 \cong 2.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$, при этом $\Theta_b = -170$ К, $\mu_{\text{eff}} = 5.9\mu_B$ после ее вычета.

Зависимости намагниченности от поля для различных осей кристалла имеют различный вид. В магнитном поле вдоль оси a в интервале температур 4.2–77.5 К они представляют собой практически прямые линии вплоть до полей 75 кОе, с уменьшающимся углом наклона по мере возрастания температуры. Очевидно, что направление a перпендикулярно как оси антиферромагнетизма, так и направлению слабоферромагнитного момента.

На рис. 5 приведены изотермы намагниченности для магнитного поля вдоль оси b . В области температур 4.2–45 К намагниченность представляет суперпозицию ферромагнитной и антиферромагнитной компонент $M(H) = d_1 + \chi_b(H)$, причем d_1 уменьшается с увеличением температуры и при $T > 50$ К равна нулю. Такое поведение типично для слабых ферромагнетиков. Величина $\chi_b(H) = 3.73 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$, $d_1 = 0.142\mu_B/\text{f.u.}$ при $T = 4.2$ К.

Для случая ориентации магнитного поля вдоль оси c полевые зависимости намагниченности, измеренные при разных температурах, показаны на рис. 6. Видно, что при температурах ниже T_N намагниченность сначала

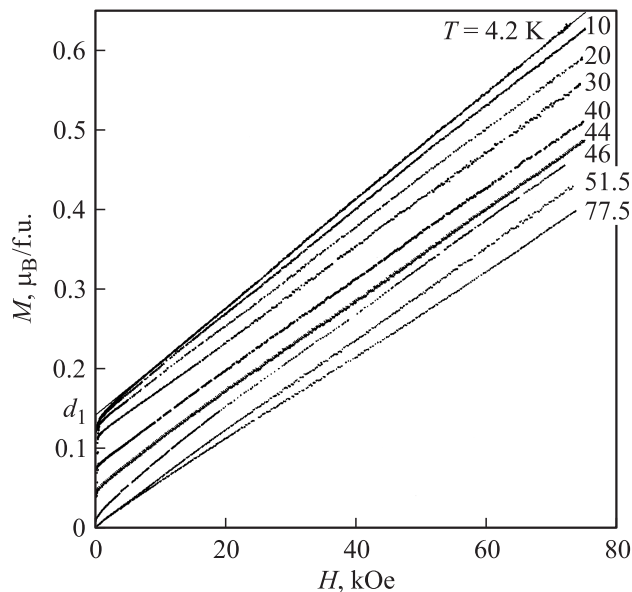


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности при ориентации поля вдоль оси b в интервале температур 4.2–77.5 К.

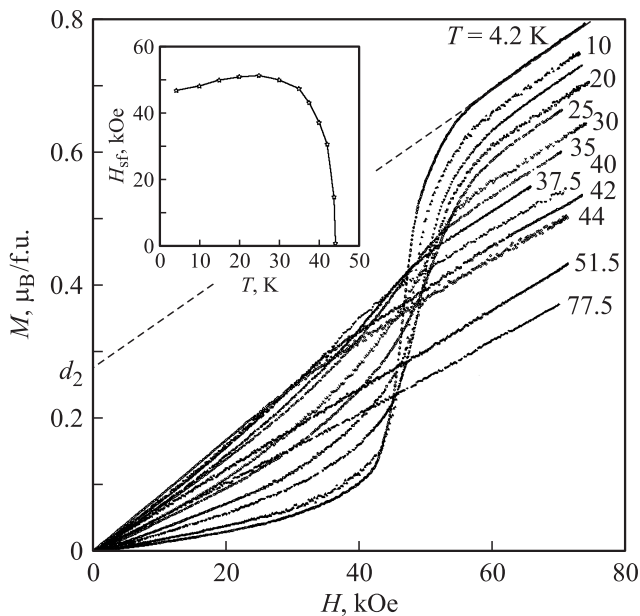


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности при ориентации поля вдоль оси c в интервале температур 4.2–77.5 К. На вставке — температурное поведение критического поля H_{sf} .

плавно растет, а затем в полях ~ 50 kOe показывает резкий рост — спин-флоп (spin-flop)-переход при критическом поле. При дальнейшем увеличении поля зависимость $M(H)$ линейная. Критические поля H_{sf} для разных температур определялись по максимуму производной dM/dH и показаны на вставке к рис. 6.

Из экспериментальных зависимостей $M(H)$ определены обменные поля $2H_e = \chi^{-1}(H) \cdot \mu_0$ ($\mu_0 = ng\mu_B J$, n — число ионов Fe^{3+} на формульную единицу, J — пол-

ный момент количества движения, g — фактор спектроскопического расщепления). Для Fe^{3+} $J = S = 5/2$, $2H_{ea} = 1504$ kOe, $2H_{eb} = 1473$ kOe, $2H_{ec} = 1427$ kOe.

5. ЭПР-спектры

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре фирмы Bruker, работающем в X -диапазоне в интервале температур 4.2–300 К при различных ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла. Типичный спектр магнитного резонанса показан на рис. 7.

Спектр состоит из двух линий, обозначенных на рис. 7 цифрами 1 и 2: широкая с параметрами $g_{\perp} = 2.045$, $g_{\parallel} = 2.003$, $\Delta H_{\perp} = 2313$ Oe, $\Delta H_{\parallel} = 2700$ Oe и узкая с параметрами $g_{\perp} = 2.208$, $g_{\parallel} = 2.194$, $\Delta H_{\perp} = 410$ Oe, $\Delta H_{\parallel} = 410$ Oe при комнатной температуре.

Температурное поведение ширин линий и значений g -факторов представлено на рис. 8. Ширина линии сиг-

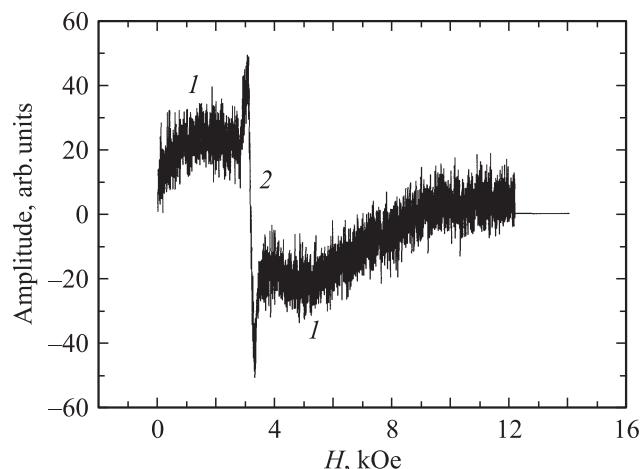


Рис. 7. Спектр магнитного резонанса в $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ при $T = 80$ К. Магнитное поле ориентировано перпендикулярно оси a кристалла.

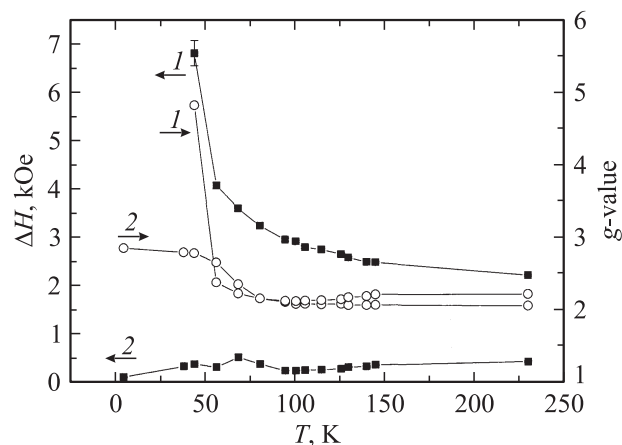


Рис. 8. Температурные зависимости ширин линий и g -факторов ЭПР в $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$. Поле перпендикулярно оси a кристалла.

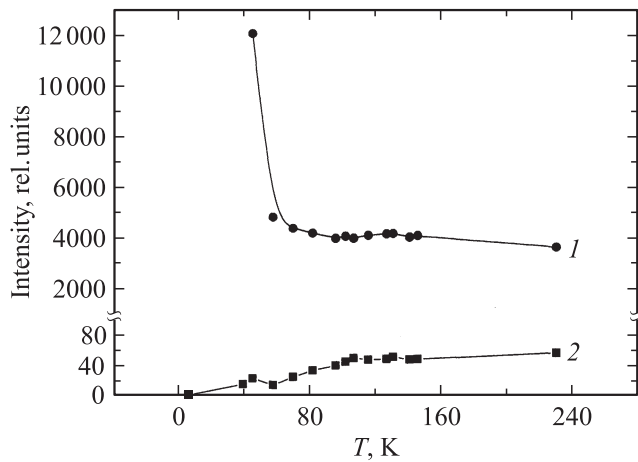


Рис. 9. Температурное поведение интенсивностей сигналов 1 и 2 в $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$.

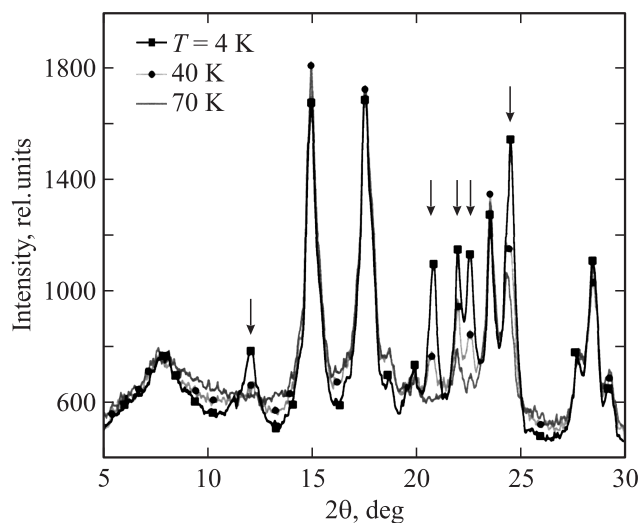


Рис. 10. Порошковая дифрактограмма $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ при малых углах рассеяния для различных температур. Магнитные пики показаны стрелками.

нала 1 монотонно возрастает при понижении температуры. При приближении к температуре Нееля $T_N = 46$ К линия критически уширяется и исчезает. При этом значение g -фактора при низких температурах изменяется до $g_{\perp} \approx 5$ и положение линии смещается в область слабых полей.

Ширина линии сигнала 2 практически не зависит от температуры, а значение g -фактора монотонно возрастает в диапазоне температур 50–100 К. Ниже $T = 50$ К скорость изменения значения g -фактора уменьшается, и при гелиевых температурах $g = 2.85$.

Сравнение интенсивностей линий 1 и 2, определенных как произведение амплитуды сигнала на квадрат ширины линии, показано на рис. 9. Отметим, что интенсивность сигнала 2 на несколько порядков слабее, чем сигнала 1, и уменьшается при понижении температуры.

6. Нейтроннографические исследования

Для установления наличия дальнего магнитного порядка в соединении $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ мы исследовали упругое рассеяние нейтронов. Исследование было проведено на порошковом дифрактометре $D2B$ с высоким разрешением (институт Лауэ–Ланжевена, Гренобль, Франция) с длиной волны $\lambda = 1.49$ Å. Спектры были измерены на порошке при нескольких температурах ниже температуры магнитного упорядочения T_N и при 70 К, т.е. выше температуры перехода. Обработка полученных спектров на основе кристаллографических данных [6] дала хорошее согласие экспериментального и расчетного спектров нейтронного рассеяния и позволила идентифицировать магнитные пики, появляющиеся при температурах ниже температуры $T_N = 46$ К. На рис. 10 приведена часть дифрактограммы при малых углах рассеяния. Стрелки указывают на магнитные пики, которые появились при температурах ниже 46 К, интенсивность которых растет непрерывно до $T = 4.2$ К.

Наблюдается также значительное диффузное рассеяние нейтронов при малых углах рассеяния при температуре $T = 70$ К, интенсивность которого при понижении температуры уменьшается в той же пропорции, в какой увеличиваются магнитные брэгговские рефлекссы. Поэтому можно предположить, что диффузное рассеяние имеет магнитное происхождение и указывает на возникновение ближнего магнитного порядка выше температуры магнитного фазового перехода.

Эти нейтроннографические данные определенно показали, что магнитная структура $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ сложная антиферромагнитная. Установление ее точной картины требует дополнительных измерений на кристалле.

7. Обсуждение результатов

Из совокупности экспериментальных результатов магнитных и нейтроннографических исследований можно заключить, что $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ является слабым ферромагнетиком с осью антиферромагнетизма, направленной вдоль оси c кристалла, и со слабым ферромагнитным моментом вдоль оси b . Слабый ферромагнитный момент резко анизотропен, он имеет место только вдоль оси b . Как известно, такая резкая анизотропия магнитных свойств слабого ферромагнетика — основная особенность именно слабых ферромагнетиков с ромбической кристаллической структурой [10]. Фактически слабый ферромагнетизм проявляется лишь по одному („легчайшему“) направлению (в нашем случае ось b), а по двум другим осям кристалл ведет себя как обычный антиферромагнетик. В простейшей двухподрешеточной модели слабый ферромагнитный момент описывается инвариантом одноионной анизотропии вида

$$M_{1x}M_{1y} - M_{2x}M_{2y}. \quad (1)$$

При этом процесс намагничивания качественно описывается термодинамическим потенциалом ромбического кристалла [10]

$$\Phi = (1/2)Jm^2 + (1/2)(K_a l_x^2 + K_c l_z^2) + d(l_x m_y + l_y m_x) - \mathbf{m}\mathbf{h}, \quad (2)$$

где \mathbf{m} и \mathbf{l} — соответственно векторы ферро- и антиферромагнетизма, J — параметр обменного взаимодействия, K_a и K_c — константы анизотропии вдоль соответствующих осей кристалла, d — параметр одноионной анизотропии слабоферромагнитного взаимодействия, \mathbf{h} — внешнее магнитное поле. Поле спин-флоп-перехода

$$H_{sf} = [J(K_c - K_a)]^{1/2}. \quad (3)$$

Оценки угла скоса подрешеток α , полей обмена и анизотропии приводят к следующим величинам ($M_0 = ngS\mu_B$, n — число формульных единиц в элементарной ячейке):

$$\sin \alpha = H_d/2H_e, \quad \alpha = 0.8^\circ,$$

$$H_e = J/4M_0 = 1400 \text{ кОе}, \quad H_d = d/2M_0 = 21 \text{ кОе}.$$

Оценки показывают, что обменное взаимодействие внутри цепочки $J_1 \sim 5 \text{ К}$. Трехмерный антиферромагнетизм есть результат межцепочечных обменных взаимодействий J_2 , которые осуществляются по протяженным косвенным связям Fe—O—Pb—O—Fe и Fe—O—Ge—O—Fe, и потому $|J_2| \ll |J_1|$. ЭПР-измерения подтверждают, что магнетизм соединения определяется ионами Fe^{3+} с g -факторами $g_\perp = 2.208$, $g_\parallel = 2.194$. Температурно-независимая ЭПР-линия, видимо, связана с неконтролируемой примесью.

8. Заключение

Соединение $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ является цепочечным орторомбическим слабым ферромагнетиком с температурой упорядочения 46 К. Слабый ферромагнитный момент возникает как результат неколлинеарности осей одноионных анизотропий для магнитных моментов, принадлежащих различным магнитным подрешеткам. Он направлен только по оси b кристалла. Ось антиферромагнетизма совпадает с осью c кристалла. В магнитном поле вдоль этой оси наблюдается спин-флоп-переход с критическим полем $H_{sf} \sim 50 \text{ кОе}$. Нейтронографическое исследование подтверждает установление дальнего антиферромагнитного порядка при $T < T_N = 46 \text{ К}$. Для установления детальной картины магнитного порядка, который по данным нейтронографии нетривиален, нужны дополнительные нейтронографические исследования на монокристалле.

Список литературы

- [1] G. Petrakovskii. Itinerant electron magnetism. Klumer Academic Publ., Netherland (1998). P. 437.
- [2] B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaternikh. Phys. Rev. Lett. **86**, 1885 (2000).
- [3] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
- [4] Т.В. Дрокина, О.А. Баюков, Г.А. Петраковский, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина, Г.Н. Степанов, Д.А. Иванов. ФТТ **50**, 2050 (2008).
- [5] S. Jodlauk, P. Becker, J. Mydosh, J. Khomskii, D. Lorenz, S. Streltsov, D. Hezel, L. Bohaty. J. Phys.: Cond. Matter. **19**, 432 201 (2007).
- [6] J. Barbier, D. Levy. Acta Cryst. C **54**, 2 (1998).
- [7] D.I. Khomskii. J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
- [8] S. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N. Thomas, S. Ananta. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 2393 (2000).
- [9] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лопатин, Н.Н. Курцева. Диаграмма состояния силикатных систем. Наука, М. (1965). 252 с.
- [10] Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. Физматлит, М. (2001). 560 с.