

Магнитные свойства синглетного антиферромагнетика $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$

А.А. Логинов, Е.Н. Хацько, А.С. Черный, В.Н. Баумер*,
А.И. Рыкова, П.С. Калинин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua*

**Институт монокристаллов, пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина*

А. Сульпис

*Центр исследований при сверхнизких температурах, CNRS, BP 166
38042 Гренобль, Cedex 9, Франция*

Статья поступила в редакцию 23 июня 2005 г.

Рентгеновские исследования магнетика $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ показали, что данное соединение относится к моноклинному классу $C2/c$ с цепочечной структурой. Экспериментально исследованы восприимчивость и намагниченность монокристалла $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ в области температур 0,4–100 К и магнитных полей до 2 Тл. Угловая зависимость восприимчивости показывает, что в данном соединении при низких температурах реализуется чисто изинговская анизотропия — существует только одна компонента момента вдоль оси **b**. Температурная зависимость восприимчивости имеет максимум при $T = 1,2$ К, а зависимость $M(H)$, полученная при 0,5 К, характеризуется существенной нелинейностью в малых полях, характерной для упорядоченного состояния. Анализ экспериментальных данных в приближении среднего поля позволяет считать данное соединение синглетным изинговским антиферромагнетиком с $T_N \approx 0,7$ К, определенной из данных по восприимчивости. При предельно низких температурах, по оценкам данной работы, реализуется коллинеарная антиферромагнитная структура с эквивалентными подрешетками. Высокотемпературное поведение восприимчивости свидетельствует о наличии возбужденного квазидублета в окрестности 35 К.

Рентгеновські дослідження магнетика $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ показали, що дана сполука відноситься до моноклінного класу $C2/c$ з ланцюжковою структурою. Експериментально досліджено сприйнятливість та намагніченість монокристалу $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ в області температур 0,4–100 К та магнітних полів до 2 Тл. Кутова залежність сприйнятливості показує, що в даній сполуці при низьких температурах реалізується чисто ізінгівська анізотропія — існує тільки одна компонента моменту вздовж вісі **b**. Температурна залежність сприйнятливості має максимум при $T = 1,2$ К, а залежність $M(H)$, яку отримано при 0,5 К, характеризується суттєвою нелінійністю в малих полях, яка характерна для упорядкованого стану. Аналіз експериментальних даних в наближенні середнього поля дозволяє вважати дану сполуку синглетним ізінгівським антиферромагнетиком з $T_N \approx 0,7$ К, встановленою із даних по сприйнятливості. При гранично низьких температурах, по оцінках даної роботи, реалізується колінеарна антиферромагнітна структура з еквівалентними підґратками. Високотемпературна поведінка сприйнятливості свідчить про наявність збудженого квазидублету поблизу 35 К.

PACS: 71.70.Ch; 75.30-m; 75.50.Ee; 76.30.Kg

Ключевые слова: антиферромагнетик, синглетное основное состояние, магнитное упорядочение

1. Введение

В настоящей работе продолжено начатое в [1] исследование магнитных свойств синглетного магнети-

ка $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$. По результатам резонансных исследований в $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$, некрамерсовый магнитный ион Tb^{3+} (основной терм 7F_6 , фактор Ланде

$g_J = 3/2$) в нижней части электронного спектра имеет квазидублет состояний, разделенных энергетической щелью $\delta \approx 1$ К. В предположении, что остальная часть спектра отделена достаточно большой энергией, при низких температурах и при не слишком больших магнитных полях рассматриваемый магнетик можно считать системой двухуровневых магнитных ионов. Значения найденных в [1] параметров магнитных взаимодействий ближайших ионов позволяют предположить возможность существования в этом соединении магнитного упорядочения, однако в [1] этот вопрос не обсуждался. Исследование статических магнитных свойств $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$, которое представлено в настоящей работе, в частности, должно помочь решению этой задачи. Такие измерения могут дать дополнительную информацию о расположении и свойствах энергетических уровней магнитного иона в кристаллическом поле, подтвердить корректность использования двухуровневой модели. Кроме того, сопоставление результатов статических и резонансных исследований повышает достоверность интерпретации и оценок параметров.

Редкоземельные соединения с некрамерсовыми магнитными ионами часто относят к классу так называемых синглетных магнетиков, в которых из-за наличия достаточно большой энергетической щели между состояниями квазидублета могут наблюдаться необычные магнитные свойства. При изменении соотношения величин щели δ и магнитных взаимодействий I происходят радикальные изменения магнитных свойств таких соединений. В частности, существует критическое значение соотношения δ/I , выше которого спонтанный магнетизм становится невозможным даже при нулевой температуре. Однако это критическое значение существенно зависит от свойств взаимодействий и, в первую очередь, от характера их пространственной анизотропии. Поэтому на своеобразное поведение синглетных магнетиков накладываются особенности, связанные с проявлением низкой размерности. В соединениях данного типа принципиальная роль в определении температуры магнитного упорядочения принадлежит дипольным взаимодействиям, которые можно рассчитать, если известна кристаллическая структура. Поскольку в литературе нет надежных и достаточно полных результатов структурного анализа $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$, в настоящей работе были проведены структурные исследования, расчет дипольных взаимодействий и построена наиболее вероятная магнитная структура данного соединения в пределе низких температур с учетом обменного взаимодействия ближайших соседей в цепочках, величина которого была оценена по резонансным измерениям в [1].

2. Приготовление образцов и кристаллическая структура

Монокристаллы $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Шихта для синтеза готовилась из смеси карбоната калия KCO_3 , оксида тербия Tb_2O_3 и оксида вольфрама WO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. Смесь, нагретая выше температуры плавления и выдержанная для выравнивания концентраций компонентов, программным образом медленно охлаждалась до температуры кристаллизации основного вещества.

Полученные таким образом монокристаллы $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ прозрачны, имеют светло-бурую окраску. Отдельные кристаллы обладают всесторонней огранкой.

Микроскопический анализ кристаллов показал, что их огранка соответствует атомной структуре: большинство кристаллов содержат пинакоиды семейства $\{010\}$ и призмы $\{110\}$ и $\{111\}$.

Имеющиеся в литературе данные о кристаллической структуре калий-тербиевого вольфрамата [2–5] достаточно противоречивы. Кроме того, полные данные о структуре отсутствуют (приводится только структурный тип и параметры ячейки, определенные недостаточно точно). Поэтому была определена структура этого вещества и все ее параметры.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ выполнено на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Siemens P3/PC» с графитовым монохроматором. Измерение интенсивностей выполнено методом $2\theta/\theta$ -сканирования со скоростью от 3 до 30 град/мин в интервале углов $3,0^\circ \leq 2\theta \leq 35,0^\circ$. Первичная обработка массива отражений и пересчет в структурные факторы выполнены с использованием программного обеспечения дифрактометра, введена эмпирическая поправка на поглощение излучения образцом [6]. Для уточнения координат атомов использованы литературные данные по структуре калий-иттриевого аналога [7].

Уточнение проведено полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 по программе «SHELX-97» [8]. Для анализа структуры и изготовления иллюстраций использованы программы «WinGX» и «Ball&Stick» [9]. Полученные кристаллографические данные и показатели достоверности структуры приведены в табл. 1. Остальные структурные данные — координаты атомов и анизотропные тепловые поправки — содержатся в табл. 2. На рис. 1 показан вид структуры в направлении $[101]$.

Таблица 1. Кристаллографические данные калий-тербиевого вольфрамата

Формула	$\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$
M_r , ат.ед.	693,72
Температура измерения, К	293(2)
$\text{MoK}\alpha$, Å	0,71073
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $C2/c$
Параметры решетки, Å	$a = 10,653(2)$
	$b = 10,4020(10)$
	$c = 7,5730(10)$
	$\beta = 130,76(2)^\circ$
Объем ячейки V_c , Å ³	635,64(16)
Z ; $\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4; 7,249
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	47,769
$F(000)$	1184
Размеры кристалла, мм	0,15 × 0,15 × 0,15
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	0,525/0,076
Пределы индексов	$-17 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 16,$
	$-12 \leq l \leq 12$
Число отражений измеренных/независимых	5250/1344 ($R_{\text{int}} = 0,108$)
	Полнота охвата по 2θ , %
Число данных/параметров	1344/58
S по F^2	0,98
R -факторы по наблюдаемым отражениям [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,042, wR_2 = 0,094$
	R -факторы по всему массиву отражений

Как видно на рис. 1, структура $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ содержит слои октаэдров WO_6 , соединенных общими вершинами, расположенными в плоскостях (020), между которыми расположены слои, состоящие из цепочек Тб- и К-полиэдров, вытянутых вдоль направления [101]. Ионы тербия расположены в частных положениях на поворотных осях второго порядка, параллельных **b**, и образуют цепочки, вытянутые вдоль диагонали грани *ac*, т.е. направления [101]. Расстояние между ближайшими ионами тербия в цепочке составляет 4,071 Å, соседние ионы тербия в таких цепочках связаны между собой центрами симметрии. Расстояния Тб–Тб из разных

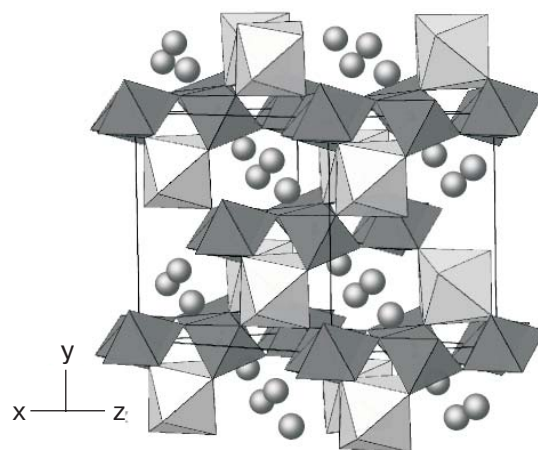


Рис. 1. Вид структуры $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ вдоль направления [101]: W-полиэдры – темные, Тб-полиэдры – светлые, вместо К-полиэдров показаны положения центральных атомов в виде сфер. Оси X, Y, Z соответствуют кристаллографическим осям **a**, **b**, **c**.

цепочек существенно больше. Так, кратчайшее расстояние Тб–Тб из цепочек, расположенных на одной высоте по оси **b**, равно 7,573 Å, а для Тб–Тб из разных базисных плоскостей *ac*, отстоящих в направлении **b** на $b/2$, оно равно 6,075 Å. Отметим, что примитивная ячейка **a**, $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2, \mathbf{c}$ содержит два иона Tb^{3+} , являющихся соседними в цепочке. Цепочки немного изогнуты, так что ее узлы (ионы Tb^{3+}) слегка смещены из скользящей плоскости симметрии в чередующихся направлениях на $\pm 0,021\mathbf{b}$, что соответствует наклону звеньев цепи к плоскости *ac* на угол $\approx 6,3^\circ$.

3. Измерение восприимчивости и намагниченности

Измерения восприимчивости (при $H \rightarrow 0$) и намагниченности монокристаллов $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ проведены при помощи SQUID-магнитометра в области температур 2–100 К и при помощи вибрационного магнитометра в области температур 0,5–100 К. Конструкция вибрационного магнитометра позволяла проводить измерения угловых зависимостей магнитной восприимчивости в заданной плоскости. Температуры ниже 2 К получали при помощи откачки паров ^3He . Измерения проводили в магнитных полях до 2 Тл.

Поскольку исследованный кристалл относится к моноклинной сингонии, не все его магнитные оси должны совпадать с кристаллографическими. Поэтому для нахождения главных осей тензора магнитной восприимчивости были исследованы ее угловые зависимости в разных плоскостях. В результате установлено, что главная магнитная ось совпадает с осью вто-

Таблица 2. Координаты атомов ($\times 10^{-4}$) и тепловые поправки атомов ($\text{Å}^2 \times 10^3$) для $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$

Атом	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W	1955(1)	1(1)	2358(1)	8(1)	12(1)	16(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Tb	0	2716(1)	7500	10(1)	11(1)	16(1)	0	8(1)	0
K	0	7003(2)	7500	19(1)	19(1)	29(1)	0	15(1)	0
O(1)	1268(3)	5789(4)	1878(5)	11(1)	17(1)	21(1)	3(1)	9(1)	-1(1)
O(2)	245(3)	1073(4)	9717(5)	9(1)	13(1)	21(1)	-1(1)	9(1)	4(1)
O(3)	2272(4)	3426(4)	1287(6)	13(1)	12(1)	23(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)
O(4)	1895(4)	9243(4)	9411(5)	16(1)	20(1)	21(1)	0(1)	13(1)	1(1)

рого порядка C_2 , направленной вдоль оси **b** кристалла (что соответствует результатам резонансных измерений). В плоскости ac восприимчивость с точностью эксперимента равна нулю. Результаты измерений в плоскости ab , проведенные при температуре 4,2 К в магнитном поле 0,1 Тл, приведены на рис. 2. Они свидетельствуют о том, что только одна компонента магнитного момента направлена вдоль оси **b**. Следовательно, в $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ в достаточно слабых полях при низких температурах реализуется практически чистый случай изинговской анизотропии.

Результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ вдоль оси **b** в интервале температур 0,45–100 К приведены на рис. 3. Видно, что при сравнительно высоких температурах поведение кривой $\chi(T)$ носит парамаг-

нитный характер. При температуре $T_{\text{max}} = 1,2$ К (это хорошо видно на вставке) наблюдается максимум восприимчивости и при дальнейшем понижении температуры восприимчивость быстро падает. Причины такого поведения обсудим в следующем разделе.

Полевую зависимость намагниченности монокристалла $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ измеряли вдоль оси **b** в полях до 2 Тл в интервале температур 4,2–0,5 К. Результаты представлены на рис. 4. Гистерезис намагниченности при всех исследованных температурах не наблюдается. Если при температуре 2 К и выше начальный участок кривой намагничивания линейный с точностью до ошибок эксперимента, то при 0,5 К наблюдается явная нелинейность начального участка, характерная для упорядоченного состояния в трехмерных антиферромагнетиках (АФМ).

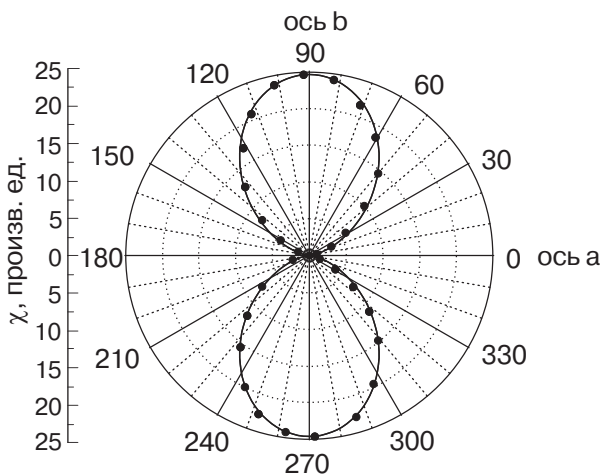


Рис. 2. Угловая зависимость магнитной восприимчивости χ в плоскости ab , измеренная при температуре 4,2 К в магнитном поле 1000 Э: точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (16).

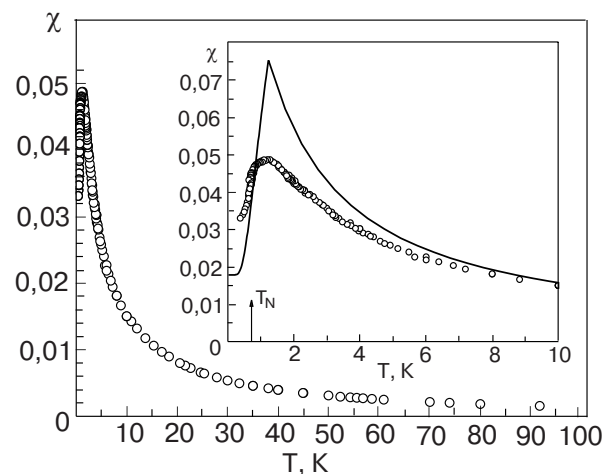


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ вдоль оси **b**. На вставке — низкотемпературная область; сплошная линия соответствует расчету в приближении среднего поля.

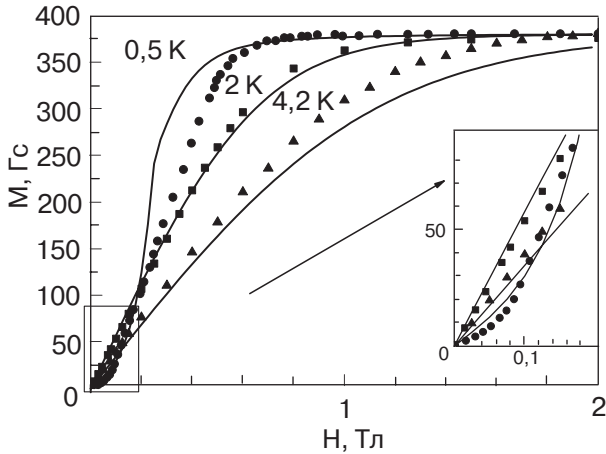


Рис. 4. Полевая зависимость намагниченности $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$. На вставке показана область малых полей. Точки — эксперимент, кривые — расчет в приближении среднего поля.

4. Обсуждение результатов

Объяснение наблюдавшихся магнитных статических свойств должно опираться на решение вопросов о возможности дальнего магнитного порядка, что требует знания величин и характера межцепочечных взаимодействий. Поэтому в первую очередь будет рассмотрен этот вопрос. Затем обсуждаются наблюдавшиеся зависимости магнитного момента от поля и восприимчивости от температуры и возможные следствия из полученных результатов.

4.1. Дальний магнитный порядок

Как отмечалось во Введении, для обсуждения свойств данного соединения при достаточно низкой температуре и не слишком больших магнитных полях \mathbf{H} можно использовать модельную систему ионов с двумя электронными состояниями. Пространство состояний магнитного иона порождается состояниями Φ_0, Φ_1 двух нижайших синглетных кристаллических термов, разделенных щелью δ . Соответствующая модель часто называется синглет-синглетной (а также моделью Изинга в «поперечном поле») и описывается гамильтонианом [10]

$$\mathcal{H} = \sum \mathcal{H}_f + V, \quad (1)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum I_{fg} S_{fz} S_{gz}, \quad I = I_d + I_{\text{ex}},$$

$$\mathcal{H}_f = \delta S_{fx} + \mu_B \mathbf{H} g S_{fz}, \quad (2)$$

$$\mathbf{g} = -2ig_J(\Phi_0, \mathbf{J}\Phi_1), \quad \mathbf{m}_f = -\mu_B \mathbf{g} S_{fz}.$$

Здесь узельные операторы «фиктивного спина» S_{fx}, S_{fz} , по определению, имеют стандартные матричные элементы обычных спиновых операторов с $s = 1/2$ между состояниями $\Phi_{\pm 1/2} = (i\Phi_1 \pm \Phi_0)/\sqrt{2}$,

для которых средние значения полного углового и магнитного момента \mathbf{J} иона максимальны по величине; \mathbf{m}_f — оператор магнитного момента иона. Результаты резонансных измерений [1] показали, что вектор \mathbf{g} направлен вдоль оси \mathbf{b} кристалла и $|\mathbf{g}| \equiv g \approx 13,3$. Отсюда следует, в частности, что магнитный момент $\langle \mathbf{m}_f \rangle$ в данной модели всегда параллелен оси \mathbf{b} кристалла, что согласуется с найденной в данной работе ориентацией главной магнитной оси (рис. 2). Параметр щели δ по результатам измерений [1] принимаем равным $\delta/k_B \approx 1$ К.

Параметры I_d получаются подстановкой \mathbf{m}_f из (2) в выражение для дипольной энергии

$$W_d = (\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2)/r^3 - 3(\mathbf{m}_1 \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \mathbf{r})/r^5, \quad (3)$$

так что

$$I_{d,fg} = g^2 \mu_B^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{fg})/r_{fg}^3, \quad (4)$$

где θ_{fg} — угол между вектором \mathbf{r}_{fg} , соединяющим узлы f и g , и осью C_2 кристалла. В работе [1] получена оценка для параметра взаимодействия только ближайших ионов Tb в цепочках, который в обозначениях модели (1) равен $I/k_B \approx 2,5$ К и имеет антиферромагнитный характер. Дипольное взаимодействие между такими ионами тоже антиферромагнитно и равно $I_d/k_B \approx 1,6$ К. Предполагается, что разница между полным и дипольным параметрами взаимодействий связана с обменным АФМ взаимодействием I_{ex} , равным $I_{\text{ex}}/k_B \approx 0,9$ К, и обменное взаимодействие не равно нулю только для этих ближайших магнитных ионов.

Возможность существования дальнего магнитного порядка в синглетном магнетике с гамильтонианом (1) в приближении среднего поля определяется двумя конкурирующими факторами: величиной щели δ , которая подавляет магнитный момент («замораживание» момента кристаллическим полем), и полным средним (молекулярным) полем, которое действует на магнитный ион при заданной структуре порядка и стремится, наоборот, поляризовать его. При этом важно знать, насколько данная система далека от квазиодномерной, требующей более тонких методов оценки критической температуры, чем приближение среднего поля. Поэтому необходим анализ дипольных взаимодействий между цепочками, так как полное среднее поле, действующее на ион, может оказаться существенно меньше, чем поле от ближайших соседей из-за наличия неизбежных в данном случае фрустрированных связей.

На рис. 5 показана кристаллическая структура только магнитных ионов Tb. Расчет параметров дипольного взаимодействия (4) показал, что наиболее сильными после АФМ взаимодействий ближайших

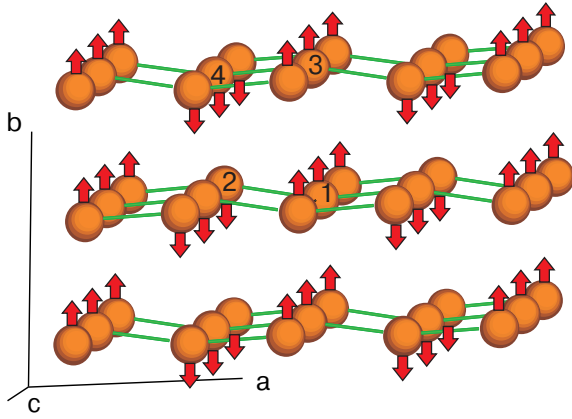


Рис. 5. Магнитная структура $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$. Числами обозначены ионы, принадлежащие разным подрешеткам. Видны ферромагнитные плоскости bc .

соседей в цепочке ($I = 2,5$ К) являются ферромагнитные взаимодействия между ближайшими ионами во всех кристаллических плоскостях bc с соответствующим значением параметра $I_{fg} \approx -0,4$ К. Эти взаимодействия стремятся формировать ферромагнитную структуру во всех плоскостях bc , не конкурируя с сильными АФМ взаимодействиями ближайших соседей внутри цепочек.

Имеются и конкурирующие взаимодействия, например АФМ взаимодействия ближайших ионов в направлении оси c ($\approx 0,25$ К) и вторых соседей в цепочке ($\approx 0,2$ К). Кроме того, каждый ион имеет восемь ферромагнитных связей ($\approx -0,1$ К каждая) с ионами соседних bc -плоскостей. Однако по набору всех параметров взаимодействия ионов внутри сферы достаточно большого радиуса трудно с уверенностью выделить наиболее выгодное относительное упорядочение цепочек.

Задача состоит в выборе типа магнитной структуры, в рамках которой будут проводиться вычисления в приближении среднего поля. Такой выбор будет сделан исходя из анализа основного состояния системы ($T = 0$) в этом приближении.

Гамильтониан среднего поля \mathcal{H}_{mf} иона f для модели (1), (2) имеет вид

$$\mathcal{H}_{mf} = \delta S_{fx} + h_f S_{fz}, \quad (5)$$

где h_f — произвольное в неравновесном состоянии среднее поле. Спектр гамильтониана (5)

$$E_{f,\pm} = \pm \frac{1}{2} \omega_f, \quad \omega_f = \sqrt{\delta^2 + h_f^2}. \quad (6)$$

Из (1), (2), (5), (6) при $T = 0$, $H = 0$ получаем следующее выражение для свободной энергии как функции произвольных (неравновесных) средних значений s_f «спиновых» операторов S_{fz} :

$$F_0 = \frac{1}{2} \sum_{fg} I_{fg} s_f s_g - \sum_f \frac{\delta}{2} \sqrt{1 - 4s_f^2}, \quad (7)$$

где использованы следующие из (6) соотношения

$$s_f = \frac{\partial E_{f,-}}{\partial h_f}, \quad \langle S_{fx} \rangle = \frac{\partial E_{f,-}}{\partial \delta} = \left(\frac{\delta}{h_f} \right) s_f. \quad (8)$$

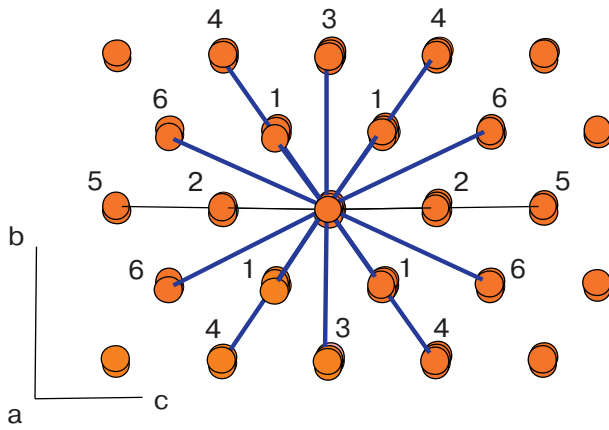
Найдем упорядоченное состояние, считая, что существенное превосходство взаимодействий ближайших соседей в цепочках обеспечивает АФМ упорядочение внутри каждой из них с некоторым постоянным значением $|s_f| = s$, которое определяется в главном приближении взаимодействиями внутри цепочки. Тогда остается определить наиболее выгодное упорядочение цепочек относительно друг друга. В данном случае (АФМ цепочки, $H = 0$) удельную свободную энергию можно рассчитать как сумму энергий взаимодействия цепочек между собой и «внутренних» энергий E_0 каждой из них, приходящихся на один ион цепочки:

$$\frac{F_0}{N_c} = -\frac{1}{2} \sum_{nk} \tilde{I}_{nk} s_n s_k - E_0, \quad (9)$$

$$E_0 = -\frac{1}{2} (\delta \sqrt{1 - 4s^2} + \tilde{I}_{00} s^2),$$

где N_c — число ионов в цепочке, n, k — индексы магнитных ионов, находящихся в некоторой раз и навсегда фиксированной bc -плоскости C_0 (они взаимнооднозначно соответствуют содержащим их цепочкам), параметры $\tilde{I}_{kn}, \tilde{I}_{00}$ — суммы величин I_{fg} (с учетом знакопеременности s_g) по ионам бесконечной цепочки, эффективный параметр $\tilde{I}_{00}/k_B \approx 2,3$ К. В соответствии со сказанным выше, величина s определяется из условия минимума внутренней энергии цепочки E_0 и далее считается константой, а $s_n = \pm s$.

Таким образом, модель (9) становится плоской моделью Изинга, в которой параметры взаимодействия достаточно быстро убывают на больших расстояниях r (как $1/r^3$). Значения этих параметров приведены на рис. 6, на котором представлена проекция решетки магнитных ионов на плоскость bc вдоль направления цепочек $[101]$ (сдвоенные ионы соответствуют узлам эффективной модели Изинга). Для фиксированной цепочки параметры ее взаимодействия с четырьмя ближайшими цепочками (имеющими на рис. 6 номер 1) положительны и $\tilde{I}_1/k_B \approx 0,17$ К. Следующая по величине группа взаимодействий (с ионами 2, 3 на рисунке) уже почти на порядок меньше. В нее входят две отрицательные связи с $\tilde{I}_2/k_B \approx -0,02$ К и две положительные с $\tilde{I}_3/k_B \approx 0,01$ К. Следующие связи (4, 5, 6) еще на порядок меньше, причем с явным перевесом положительных. При дальнейшем увеличении координа-



$$I_1 = 0,1664, \quad I_2 = -0,0205, \quad I_3 = 0,0090, \\ I_4 = 0,0012, \quad I_5 = -0,0003, \quad I_6 = 0,0003$$

Рис. 6. Проекция решетки магнитных ионов на плоскость bc вдоль направления цепочек $[101]$. Жирные линии обозначают ферромагнитные связи между цепочками, тонкие — антиферромагнитные. Внизу приведены величины взаимодействия с выбранной цепочкой.

ционной сферы соотношение положительных и отрицательных параметров выравнивается, однако они становятся настолько малыми, что их можно уже не учитывать.

Из этих результатов видно (рис. 6), что изинговская модель (9) является ферромагнитной, у которой только небольшое число слабых связей фрустрированные и они вряд ли могут заметно повлиять на структуру основного состояния такой модели. Но ФМ конфигурация параметров s_n , по определению, является и конфигурацией магнитных моментов во всех bc -плоскостях, что и определяет наш выбор относительного расположения цепочек при $T = 0$. Подчеркнем, что переход к эффективной двумерной модели имел смысл только для анализа вопроса об основном состоянии. Повышение температуры и введение магнитного поля могут разрушить условия, необходимые для такого рассмотрения.

Таким образом, при достаточно низких температурах должна реализоваться АФМ структура, в которой ФМ плоскости bc формируются слабыми межцепочечными взаимодействиями, а главные внутрицепочечные взаимодействия ближайших соседей антиферромагнитно упорядочивают эти плоскости относительно друг друга (рис. 5). По поводу полученной магнитной структуры необходимо сделать несколько замечаний.

Относительно исходной кристаллографической структуры происходит удвоение ячейки, так что образуется четырехподрешеточная магнитная структура с эквивалентными коллинеарными подрешетками (на рис. 5 цифрами обозначены ионы, принадлежа-

щие разным подрешеткам). При этом исходная элементарная ячейка становится примитивной магнитной. Отметим, что этот факт обусловлен не только сильным АФМ взаимодействием внутри цепочек, которое связывает неконгруэнтные ионы, и поэтому не приводит само по себе к удвоению примитивной ячейки. Важную роль здесь играют наиболее сильные ФМ взаимодействия между АФМ упорядоченными цепочками, которые выстраивают их так, что происходит удвоение ячейки в направлении оси b . Следует также отметить, что имеется значительное число отмеченных выше (и других) фрустрированных связей. Этот факт может быть существенным вблизи критических значений поля и (или) температуры. В [10, гл. 9, §2] обращается внимание на то, что магнитные переходы в изинговских АФМ в такой ситуации могут происходить через последовательность промежуточных фаз с большим числом подрешеток. В данной работе не будем проводить соответствующего анализа и ограничимся рассмотрением в рамках описанной выше четырехподрешеточной магнитной структуры, обращая внимание на возможные изменения. Поскольку две ФМ подрешетки с одинаковым направлением магнитного момента эквивалентны, в приближении среднего поля не возникает необходимости их отдельного выделения. Поэтому в дальнейшем будем говорить только о двух ФМ «подрешетках», «двухподрешеточном» АФМ и т.д., обозначая кавычками тот факт, что соответствующие «подрешетки» двойные.

Если пренебречь изгибами цепочек, то ФМ «подрешетка» становится простой по отношению к модельному гамильтониану (1), так как все магнитные ионы в bc -плоскостях становятся для этого гамильтониана конгруэнтными. Однако необходимо иметь в виду наличие двух ориентаций кислородных октаэдров около ионов в плоскости bc , относящихся к разным истинным подрешеткам. Поэтому в случае выхода за рамки модели (1) может оказаться важным учет неконгруэнтности этих ионов, например, при учете в больших полях высоколежащих состояний (из-за анизотропии поперечной ван-Флековской восприимчивости) или при анализе взаимодействий с оптическими фононами. В наших расчетах точно учтена реальная структура с изгибом цепочек.

Переходя к обсуждению основных свойств модели (1) при наложении магнитного поля и повышении температуры в приближении среднего поля, запишем основные уравнения этого приближения для выбранной «двухподрешеточной» структуры в удобном для вычислений виде.

Свободная энергия с учетом уравнений самосогласования (см. ниже (13)) имеет вид

$$F = -I_0 s_1 s_2 + \frac{1}{2} I'_0 (s_1^2 + s_2^2) - k_B T \ln \left(4 \operatorname{ch} \frac{\omega_1}{2k_B T} \operatorname{ch} \frac{\omega_2}{2k_B T} \right), \quad (10)$$

где $\omega_{1,2}$ — заданные функции параметров $s_{1,2}$, относящихся к 1- и 2-й «подрешеткам»:

$$\omega_p = \sqrt{\delta^2 + h_p^2}, \quad p = 1, 2, \quad (11)$$

$$h_1 = I_0 s_2 - I'_0 s_1 + \mu_B g H, \quad (12)$$

$$h_2 = I_0 s_1 - I'_0 s_2 + \mu_B g H.$$

Параметры s_1, s_2 находятся из уравнений самосогласования

$$s_p = -\frac{h_p}{2\omega_p} \operatorname{th} \frac{\omega_p}{2k_B T}, \quad p = 1, 2. \quad (13)$$

Среди решений системы (13) выбирается то, которое минимизирует энергию (10).

Величины I_0, I'_0 получаются, как обычно, суммированием параметров взаимодействия I_{fg} между ионами разных «подрешеток» и внутри «подрешетки» соответственно по индексу g в объеме шара достаточно большого радиуса $R \gg a$ с центром на фиксированном f -ионе. С учетом оценки, принятой для обменного взаимодействия, они равны (три значащие цифры результата суммирования стабилизируются при $R > 100 \text{ \AA}$)

$$I_0/k_B = 4,6 \text{ К}, \quad I'_0/k_B = 0,6 \text{ К}. \quad (14)$$

Критическая температура T_N сразу определяется при $H = 0$ из условия обращения в нуль параметров $s_1 = -s_2 = s \rightarrow 0$ в уравнениях (13). Соответствующая формула аналогична случаю синглетного ферромагнетика [10, гл.10] и имеет вид

$$T_N = \frac{\delta}{2k_B} \left[\operatorname{arctg} \frac{2\delta}{I_0 + I'_0} \right]^{-1}. \quad (15)$$

Для параметров (14) и принятого нами значения $\delta/k_B = 1 \text{ К}$ получается оценка $T_N \approx 1,2 \text{ К}$. Из (15) видно, что критерий возможности упорядочения имеет вид неравенства $I_0 + I'_0 > 2\delta$. Поскольку $(I_0 + I'_0)/k_B = 5,2 \text{ К}$, условие выполняется с большим запасом. Заметим, что дипольные взаимодействия между цепочками усилили это неравенство — при учете взаимодействий только внутри цепочек $I_0 + I'_0 = 4,6 \text{ К}$ (ближайшие соседи дают 5 К , но фрустрированные связи уменьшают это значение). Полезно сопоставить данное условие с точным результатом для одномерной системы. В случае взаимодействия только ближайших соседей ($I = 2,5 \text{ К}$) применимы критерии возможности упо-

рядочения при нулевой температуре для ферромагнитной цепочки. В приближении среднего поля этим условием является неравенство $I > \delta$, а строгое решение для цепочки дает $I > 2\delta$ [11]. Наши параметры достаточно хорошо удовлетворяют даже этому жесткому критерию для одномерной системы.

Полученные оценки позволяют с достаточной уверенностью утверждать, что в данном кристалле магнитное упорядочение возможно. Однако вопрос о температуре упорядочения гораздо более тонкий, так как приближение среднего поля существенно завышает ее значение. Вместе с тем следует сделать вывод о том, что межцепочечные взаимодействия не настолько малы, чтобы квазиодномерность взаимодействий могла проявиться очень заметно. Даже суммарный вклад межцепочечных взаимодействий составляет 13% от внутрицепочечного вклада в определяющий параметр $I_0 + I'_0$, а вклад только четырех ближайших соседей из соседних цепочек — 35% ($4 \cdot 0,4 = 1,6 \text{ К}$). Такие «локальные» свойства межцепочечных взаимодействий должны существенно препятствовать развитию специфических флуктуаций, определяющих особые свойства квазиодномерных систем. Вернемся к этому при обсуждении результатов статических измерений, а здесь заметим, что наличие достаточно большого числа фрустрированных связей, возможно, проявляется в заметной нерегулярности положения максимумов поглощения СВЧ поля на частотно-полевых зависимостях в резонансных измерениях [1]. Это может быть связано с проявлением таких фрустраций в плотности возбужденных состояний.

4.2. Зависимость намагниченности от поля

Предыдущее обсуждение позволяет надеяться, что наблюдаемые в эксперименте зависимости можно качественно правильно объяснить на основе представлений стандартной теории среднего поля, ограничившись классом «двухподрешеточных» конфигураций. Начнем с поведения намагниченности при увеличении поля вдоль магнитной оси (ось C_2).

Магнитный момент $m(H, T)$ некрамерсова иона подавляется кристаллическим полем (щель δ), воздействие которого подобно температуре. Даже при $T = 0$ здесь получается такая же монотонно растущая от нуля выпуклая зависимость магнитного момента от поля H , как в крамерсовом дублете при некоторой температуре. Соответствующая дифференциальная восприимчивость $\chi_0(H, T)$ имеет конечный максимум при $H = 0$ и монотонно убывает с ростом поля. Антиферромагнитные взаимодействия в парамагнитном состоянии не меняют такого характера зависимости m от поля, так как приводят только к некоторому подавлению восприимчивости χ_0 ,

сохраняя монотонный характер ее убывания. Это связано с тем, что в парафазе одинаковое на всех ионах молекулярное поле индуцировано внешним полем \mathbf{H} и направлено против \mathbf{H} из-за преимущественно АФМ характера взаимодействий. В упорядоченной же фазе имеется спонтанное молекулярное поле, имеющее противоположное направление на разных «подрешетках». При увеличении внешнего поля от нуля суммарное поле на одной из «подрешеток» будет сначала убывать до точки полной компенсации, а затем увеличиваться в другом направлении. Следовательно, в силу отмеченной выше монотонной зависимости восприимчивости иона от величины поля, скорость изменения момента будет сначала возрастать (приблизительно до точки компенсации), а затем обычным образом убывать.

Именно такое поведение магнитного момента, с перегибом в области малых полей, обнаруживается в эксперименте при $T = 0,5$ К (см. рис. 4), которое мы поэтому связываем с наличием дальнего порядка. При более высоких температурах наблюдается характерная для парафазы выпуклая зависимость.

Характерная особенность изинговских антиферромагнетиков — наличие метамагнитного фазового перехода, происходящего в достаточно больших полях. При $\delta = 0$ соответствующая фазовая H - T -диаграмма изучена в работе [12]. В частности, в ней рассматривалось реализующееся в нашем случае соотношение параметров взаимодействия. В соответствии с результатами этой работы при достаточно низкой температуре увеличение поля должно приводить к фазовому переходу 1-го рода либо в парамагнитное состояние с одинаковыми магнитными моментами на всех узлах, либо в ферромагнитную фазу. С повышением температуры линия фазового перехода 1-го рода заканчивается в критической точке, и при более высоких температурах фазовый переход становится непрерывным. На основании этих результатов возникает вопрос, существует ли для данного значения щели температурная область фазового перехода 1-го рода. При наиболее низкой температуре эксперимента (0,5 К) зависимость $M(H)$ не обнаруживает признаков такого перехода (отсутствие гистерезиса). Численный же анализ уравнений (13) и свободной энергии (10) приводит к выводу, что для принятых нами значений параметров фазовый переход является непрерывным и при $T = 0$. Дело в том, что область и само существование фазового перехода 1-го рода решающим образом зависят от величины внутривузельного взаимодействия, которое в нашем случае мало. Поэтому уже небольшая щель (действуя подобно увеличению температуры) сдвигает критическую точку в нефизическую область отрицательных температур, что делает возможным только не-

прерывный фазовый переход. Для параметров взаимодействия (14) фазовый переход 1-го рода (хотя бы при $T = 0$) возможен только при значениях щели меньше 0,5 К. На рассчитанной при $T = 0,5$ К кривой $M(H)$ (рис. 4) заметна точка, где происходит фазовый переход 2-го рода. Тот факт, что на экспериментальной кривой такой точки нет, не должен удивлять. Помимо существенной роли корреляционных взаимодействий в окрестности фазового перехода 2-го рода, как отмечалось выше, важную роль могут играть фрустрации. Последние могут привести к тому, что реальный переход происходит через последовательность фаз с большим числом подрешеток (или несоизмеримых), что существенно сглаживает наблюдаемую зависимость и «затягивает» выход на насыщение в область больших полей. Это видно на рис. 4 для $T = 0,5$ К. При более высоких температурах (в парафазе) экспериментальные полевые зависимости момента удовлетворительно описываются приближением среднего поля. Намагниченность насыщения, непосредственно полученная по этим измерениям, составила 380 Гс, что хорошо согласуется с данными резонансных исследований (388 Гс).

Обсудим роль макроскопической части дипольных взаимодействий. Это означает, что, кроме средних полей (12), учитывается поле Лоренц — Лорентца и размагничивающее поле для каждой «подрешетки». Если образец имеет форму шара, эти поля компенсируются. В нашем случае исследуемый образец имел форму неправильного параллелепипеда, слегка вытянутого в направлении оси C_2 , с характерными размерами $\approx 1,2 \times 1,2 \times 1,4$ мм. Для оценки можно использовать эллипсоид с соответствующим соотношением осей, размагничивающий фактор которого в направлении C_2 -оси $N_{zz} \equiv N \approx 0,28$. Даже в режиме насыщения ($m = g\mu_B/2 \equiv \mu$) это дает дополнительное поле $-4\pi(0,28 - 1/3)\mu/V_0 \approx 0,2$ кЭ (V_0 — объем, приходящийся на один магнитный ион), и поэтому его учет (который производился при всех расчетах) слабо влияет на результаты.

Таким образом, мы считаем, что наиболее вероятная причина имеющегося расхождения теоретической и экспериментальной кривых для $T = 0,5$ К заключена в пренебрежении корреляционными взаимодействиями и в более сложной структуре магнитного порядка в критической области из-за имеющихся фрустраций.

Угловая зависимость намагниченности $\tilde{M}(\varphi)$ в ситуации изинговской анизотропии получается из зависимости $M(H)$ от продольного поля с помощью соотношения

$$\tilde{M}(\varphi) = M(H \cos \varphi) \cos \varphi. \quad (16)$$

Заметим, что в отсутствие щели, межюнных взаимодействий и при нулевой температуре эта зависимость должна иметь вид двух сопряженных окружностей. Экспериментально наблюдаемое отклонение от окружности связано с наличием всех указанных факторов. Соответствующие рассчитанные кривые качественно хорошо описывают наблюдаемую картину (см. рис. 2) ($H = 1$ кЭ при $T = 4,2$ К). Аналогичная зависимость была получена при высокой температуре ($T \approx 70$ К), когда восприимчивость была уже малой и практически изотропной. Это свидетельствует о наличии возбужденных состояний, отделенных энергией порядка нескольких десятков градусов и приводящих к появлению поперечного магнитного момента. Систематические измерения этого эффекта могут дать полезную и более точную информацию, но в данной работе их не проводили.

4.3. Температурная зависимость восприимчивости $\chi_{zz} \equiv \chi (H \rightarrow 0)$

Самое характерное свойство наблюдавшейся зависимости восприимчивости ($z||C_2$) от температуры в области низких температур — наличие ярко выраженного максимума на соответствующей кривой (см. рис. 3). С точки зрения приближения среднего поля это возможно, если выполнено условие возможности упорядочения (рассчитанные для разных значений щели кривые восприимчивости становятся монотонно убывающими для $\delta > 2,6$ К). Таким образом, данный факт также подтверждает вывод о наличии дальнего порядка в системе. Необходимо отметить, что для антиферромагнитных соединений, относящихся к квазиодномерным, при температурах, заметно превышающих критическую, характерно наличие максимума восприимчивости, крайнее проявление которого в теории — это восприимчивость одномерной АФМ цепочки Изинга, для которой Фишер получил точное выражение [13]. Несмотря на отсутствие в такой цепочке упорядочения, формула Фишера демонстрирует не только максимум восприимчивости, но и перегиб на соответствующей кривой в низкотемпературной области. Это связано, с одной стороны, с наличием хорошо развитого ближнего порядка в цепочке, а с другой — с особым сильно вырожденным низкоэнергетическим спектром флуктуаций, характерным именно для одномерных систем. Однако это проявление одномерности сильно подавляется реально имеющимися межцепочечными взаимодействиями, которые снимают это вырождение и не дают возможности развиваться таким разрушающим порядок флуктуациям. Оценки межцепочечных дипольных взаимодействий, которые приведены в разд. 4.1, позволяют считать, что в дан-

ной системе не должно быть сильного проявления квазиодномерности, и принять приведенную выше интерпретацию. Наличие сильно сглаженного протяженного максимума мы в большей мере связываем с более сложной структурой ближнего порядка (помимо очевидных эффектов корреляции).

Критическую температуру T_N трехмерного антиферромагнетика принято оценивать как низкотемпературную точку перегиба на графике $\chi(T)$. Зависимость, представленная на рис. 3, дает в качестве такой оценки $T_N \approx 0,7$ К. Поскольку приближение среднего поля для трехмерных кристаллов почти на 30% завышает правильное значение T_N и в данной системе в какой-то степени должна проявляться квазиодномерность, то полученная из эксперимента оценка не противоречит результатам приближения среднего поля. Однако ее доверительный интервал неясен. Поэтому нельзя однозначно утверждать, что при наиболее низкой температуре эксперимента ($T = 0,5$ К) уже реализуется состояние с дальним магнитным порядком, который очень трудно отличить от сильно развитого ближнего.

На рис. 7 восприимчивость при высоких температурах (в парамагнитной фазе) представлена в виде зависимости от температуры величины $T\chi$. Наиболее интересная особенность здесь — слабое монотонное убывание этой величины в интервале от 20 до 100 К, что должно быть связано с проявлением высоколежащих возбужденных состояний. Для оценки их вклада в восприимчивость необходимо выйти за рамки двухуровневой модели и записать гамильтониан взаимодействия с учетом всех состояний J -мультиплета магнитного иона. Не вдаваясь в детали (их можно найти в [10, гл. 8, §1]), отметим, что в приближении среднего поля учет взаимодействий при вычислении восприимчивости в парафазном состоянии сводится к замене внешнего поля H на $H(1 - \tilde{I}\chi)$, где параметр \tilde{I} связан с уже опреде-

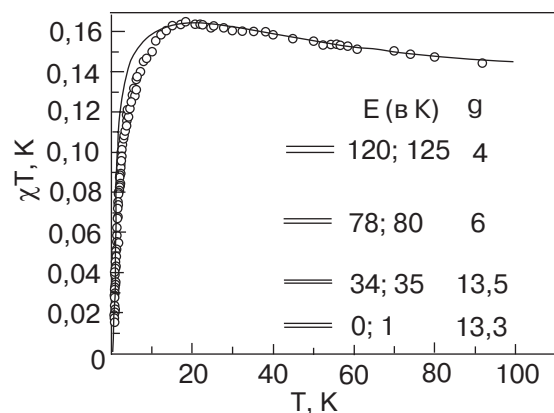


Рис. 7. Зависимость χT как функция температуры для монокристалла $K\text{Tb}(\text{WO}_4)_2$: точки — эксперимент, кривая — расчет.

ленными величинами (14) и размагничивающим фактором $N \approx 0,28$ соотношением

$$\tilde{I} = V_0(I_0 - I'_0)/\mu_B^2 g^2 + 4\pi(N - 1/3), \quad \tilde{I} \approx 5,2; \quad (17)$$

здесь V_0 — объем, приходящийся на один магнитный ион (разность параметров возникает из-за того, что в парафазе сколь угодно малое внешнее поле индуцирует ФМ конфигурацию моментов). Отмеченный факт сводит вычисление восприимчивости в парафазном состоянии к вычислению восприимчивости χ_0 невзаимодействующих ионов в кристаллическом поле:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + \tilde{I}\chi_0}, \quad \chi_0 = \frac{\mu_B^2}{V_0} \sum_{n,m} \frac{w_n - w_m}{E_m - E_n} |g_{nm}^z|^2, \quad (18)$$

где E_n — это $2J + 1$ уровней энергии магнитного иона в кристаллическом поле, w_n — обычные Больцмановские вероятности состояний $\sim \exp(-E_n/T)$, векторы \mathbf{g}_{nm} определены, как в (2), но между состояниями, соответствующими индексам n, m . Последние в данном случае либо параллельны оси C_2 (одинаковая четность состояний), либо перпендикулярны (противоположная четность состояний), причем диагональные для некрамерсовых ионов можно всегда считать равными нулю. В [1] было сделано предположение о наличии состояний с противоположной основному дублету четностью, находящихся выше него приблизительно на 35 К. Поэтому, предположив, что расположение уровней имеет квазидублетную структуру, выберем следующий простейший их набор E_n ($n = 0, 1, \dots, 7$), моделирующий данное кристаллическое поле: (0; 1), (34; 35), (78; 80), (120; 125) (в градусах К). Считаем, что остальные уровни не вносят заметного вклада (вклад не дает уже последний квазидублет, взятый для контроля). Соответствующие значения z -компонент \mathbf{g} -векторов приняты равными: $g_{0,1} = 13,3$, $g_{2,3} = 13,5$, $g_{4,5} = 6$, $g_{6,7} = 4$. Отсутствие g -векторов между первым и вторым дублетами соответствует предполагаемой различной их четности. Учет других допустимых g_{nm} не вносил качественных изменений. Результат расчета, представленный на рис. 7, хорошо описывает экспериментальную зависимость. Он слабо чувствителен ко многим возможным модификациям параметров, но более критичны положение второго квазидублета и его \mathbf{g} -вектор, а также расстояние до следующего квазидублета (его приближение заметно искажает форму линии). Поэтому можно сделать вывод, что сделанное в работе [1] предположение о наличии возбужденных состояний в районе 35 К согласуется с данными по измерению восприимчивости. При этом остальные возбужденные состояния лежат не ближе 60 К. Эти предварительные результаты можно существенно уточнить в дальнейших измерениях и

расчетах, поскольку информативность их видна уже из представленных здесь ограниченных данных и простых оценок.

Выводы

1. Рентгеновские исследования монокристалла $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ показали, что данное соединение относится к моноклинному классу с центрированной элементарной ячейкой и имеет пространственную группу $C2/c$ (C_{2h}^6) с хорошо выраженной цепочечной структурой расположения магнитных ионов. Получены полные данные о структуре соединения.

2. Проведенный на основе экспериментальных данных анализ в приближении среднего поля позволяет считать данное соединение синглетным изинговским антиферромагнетиком с определенной из данных по восприимчивости $T_N \approx 0,7$ К.

3. В пределе низких температур, по оценкам данной работы, реализуется коллинеарная антиферромагнитная структура с эквивалентными подрешетками, состоящая из антиферромагнитно-упорядоченных цепочек, ферромагнитно взаимодействующих между собой. При этом плоскости, параллельные bc , оказываются ферромагнитно-упорядоченными.

4. В приближении среднего поля на фазовой H - T -диаграмме отсутствует линия фазового перехода 1-го рода, характерная для изинговского антиферромагнетика с ферромагнитным внутривузловым взаимодействием. Это обусловлено наличием начального расщепления в данном синглетном магнетике и подтверждается отсутствием гистерезиса в экспериментальных зависимостях $M(H)$.

5. Высокотемпературное поведение восприимчивости согласуется с предположением о наличии возбужденного квазидублета в окрестности 35 К над основным состоянием. Этот вывод соответствует данным резонансных исследований.

6. Анализ дипольных взаимодействий, характер отличий экспериментальных зависимостей от результатов расчета в приближении среднего поля, наряду с особенностями резонансных свойств, приводят к предположению о существенной роли фрустраций в данном соединении и об отсутствии критического проявления квазиодномерности, связанной с цепочечной структурой.

1. К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, А.А. Логинов, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **31**, 1130 (2005).
2. L.G. Van Uitert and R.R. Soden, *J. Chem. Phys.* **36**, 517 (1962).
3. П.В. Клевцов, Л.П. Козеева, *Докл. АН СССР* **185**, 571 (1969).
4. З.Я. Польщикова, В.К. Трунов, *Журн. неорган. химии* **15**, 1148 (1970).

5. В.И. Спицын, В.К. Трунов, *Докл. АН СССР* **183**, 129 (1968).
6. P3, XDISK, XPREP, Siemens Analytical x-ray Instruments, Inc., Karlsruhe, Germany (1991).
7. С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова, *Кристаллография* **13**, 517 (1968).
8. G.M. Sheldrick, *SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, Göttingen, Germany (1998).
9. L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 837 (1999).
10. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
11. P. Pfeuty, *Ann. Phys. (N.Y.)* **57**, 79 (1970).
12. В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, Д.А. Яблонский, *ФТТ* **19**, 2135 (1977).
13. М.Е. Fisher, *J. Math. Phys.* **4**, 124 (1963).

Magnetic properties of the singlet antiferromagnet KTb(WO₄)₂

A.A. Loginov, E.N. Khatsko, A.S. Cherny, B.N. Baumer,
A.I. Rykova, P.S. Kalinin, and A. Sulpis

The x-ray investigation of the KTb(WO₄)₂ shows that this compound belongs to monoclinic class *C2/c* with a chain structure. Susceptibility and magnetization of the KTb(WO₄)₂ single crystal was investigated in the temperature range 0.4–100 K at magnetic fields up to 2 T. The angular dependences of susceptibility show that in this compound at low temperatures a pure Ising type anisotropy is realized — there is only one component of the moment along the **b** axis. The temperature dependence of susceptibility has a maximum at $T = 1,2$ K, and the $M(H)$ dependence at 0,5 K features an essential nonlinearity typical of the ordered state. Analysis of the experimental data in the mean field approximation suggests that this compound is a singlet Ising antiferromagnet with $T_N \approx 0.7$ K found experimentally. According to the estimated data in the low-temperature limit a collinear magnetic structure with equivalent sublattices is realized. The high-temperature behavior of susceptibility testifies that there occurs an excited state in the vicinity of 35 K.

Keywords: antiferromagnet, singlet ground state, magnetic ordering