1955 г. Ноябрь *Т. LVII, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ*)

Е. В. Гортер

СОДЕРЖАНИЕ

VI. Магнитный момент насыщения и кристаллохимия ферримагнитных шпинелей, содержащих титан 435
VII. Ферримагнитные окислы, содержащие хром: система $Li_{0,5}Fe^{III}_{2,5-a}Cr^{III}_{a}O_4$ ($Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2O_4$) 453
VIII. Ферримагнитные шпинели, содержащие алюминий 463
IX. Другие ферримагнитные окислы, содержащие хром: система $Mn^{II}Fe^{III}_{2-a}Cr_aO_4$ ($MnFe_2O_4 - MnCr_2O_4$) 475
Цитированная литература 481

VI. МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ НАСЫЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ШПИНЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН

VI.1. Введение к разделам VI—VIII

Исследования, которые будут изложены в разделах VI, VII и VIII, были начаты с целью получения серии смешанных кристаллов, в которых разность парциальных намагниченностей насыщения подрешёток при 0° К, $m_b - m_a$, меняет знак. Наше обсуждение теории Нееля (раздел II.2.1) показало, что у составов, близких к тем, при которых $m_b - m_a = 0$, можно ожидать появления аномальных кривых $\sigma = \sigma(T)$.

Путём замещения в обращённом феррите $Fe^{3+}[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4$ иона железа в подрешётке *B* полностью или частично немагнитным ионом или магнитным ионом с малым магнитным моментом момент насыщения понижается, и этим методом может быть в принципе осуществлено изменение знака разности $m_b - m_a$.

*) Начало см. УФН, т. LVII, вып. 2.

Если предполагать, что распределение других ионов остаётся неизменным и что все магнитные моменты в подрешётке B антипараллельны всем магнитным моментам в подрешётке A, то замещение иона железа в подрешётке B даёт изменение величины магнитного момента насыщения, которое может быть просто подсчитано. Ион железа в подрешётке B может быть замещён следующими путями:

1. Замещение $1Fe^{3+}$ на $1Al^{3+}$ могло бы при вышеуказанном предположении дать $m_b - m_a = m_{Me^{2+}} - 5$ и, таким образом, привести к изменению знака момента, если магнитный момент двухвалентного иона $m_{Me^{2+}} < 5$. Алюминий, однако, как известно, не обладает большей склонностью к шестикратной координации по сравнению с четырёхкратной (см. силикаты и $Al[Li_{0,5}Al_{1,5}]O_4$ *)). Более того, нам было известно, что в системе $MgFe_2O_4 - MgAl_2O_4$ наблюдается определённый интервал смесимости (раздел I.2, ссылка [7]). Ввиду большой разницы в величинах постоянных решёток ферритов и соответствующих алюминатов это может оказаться общим явлением. На этом основании указанное замещение не являлось единственным при исследовании.

Система $NiFe_2O_4 - NiAl_2O_4$, так же как системы $MgFe_2O_4 - MgAl_2O_4$ и $Fe^{II}Fe_2O_4 - Fe^{II}Al_2O_4$, исследована другими авторами и будет обсуждена в разделе VIII.

2. Замещение $1Fe^{3+}$ на $1Cr^{3+}$, который имеет сильную склонность к шестикратной координации, даёт $m_b - m_a = m_{Me^{2+}} - 2$ (если предположить $m_{Cr^{3+}} = 3$) и должно, таким образом, привести к изменению в знаке $m_b - m_a$, если $m_{Me^{2+}} < 2$. Поэтому замещением Fe^{3+} на Cr^{3+} в Mg-феррите или в Cu-феррите можно добиться такого изменения, однако эти ферриты являются частично уже нормальными. $Fe[Li_{0,5}Fe_{1,5}]O_4$ имеет полностью обращённую расстановку ионов, тем не менее с вышеприведёнными предположениями замещение указанным образом $1,25Fe^{3+}$ на $1,25Cr^{3+}$ даёт $m_b - m_a = 0$, а замещение $> 1,25Fe^{3+}$ на $> 1,25Cr^{3+}$ меняет знак $m_b - m_a$. Эта система будет описана в разделе VII.

3. Замещение Fe^{3+}_B на $0,5Me^{2+} + 0,5Ti^{4+}$ должно при вышеупомянутых предположениях дать $m_b - m_a = 1,5\, m_{Me^{2+}} - 5$ и, таким образом, изменить знак $m_b - m_a$ при $m_{Me^{2+}} \leqslant 3,33$, т. е. если $Me^{2+} = Ni^{2+}$ (или Cu^{2+}, или Mg^{2+}). Система с $Me^{2+} = Ni^{2+}$ является одной из систем, описанных в разделе VI.

Однако будет видно, что ни Al^{3+}, ни Ti^{4+} не занимают только октаэдрические узлы и что замещение Fe^{3+} на Cr^{3+} изменяет распределение других катионов.

В первой системе, которая будет описана в настоящем разделе, мы заменили $1Fe^{3+}$ в $Fe[NiFe]O_4$ на $(0,5Ni^{2+} + 0,5Ti^{4+})$.

*) Такую склонность имеет скандий, но он очень дорог для использования.

Никель, как известно, имеет сильную склонность к шестикратной координации: титанат никеля Ni_2TiO_4 не существует [81, 82] *). В другой серии, а именно $Zn_{2-a}Ni_aTiO_4$, исследованной Бирнбаумом и Скоттом [81], шпинельная фаза существует только вплоть до $a = 1{,}0$, что наводит на мысль о том, что Ni^{2+} и Ti^{4+} будут занимать только октаэдрические узлы, что соответствует формуле $Zn[NiTi]O_4$ при $a = 1$. По этой причине мы продолжили серию $Ni_{1+a}Fe_{2-2a}Ti_aO_4$ (феррит никеля — титанат никеля), только до $a = 0{,}5$, т. е. до состава $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$.

Были приготовлены материалы с $a = 0{,}60$, 0,70, 0,75 и 0,80: рентгенограммы этих препаратов обнаружили отражения от ильменитовой фазы ($NiTiO_3$) с интенсивностями, увеличивающимися в высших порядках, вблизи шпинельных линий и, вероятно, отражения от NiO, которые, однако, совпадают с сильными отражениями шпинели. Это поведение аналогично тому, которое найдено [81] в серии $Zn_{2-a}Ni_aTiO_4$ при $a > 1$ и которое показывает нестабильность Ni_2TiO_4 даже в смешанных кристаллах.

Были исследованы ещё две большие серии смешанных кристаллов, в которых, согласно вышеприведённым предположениям, $m_b - m_a$ должно было бы изменять знак. Эти системы $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ — —$NiZn_{0,5}FeTi_{0,5}O_4$ **) и $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$—$Mn_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ описаны в разделах VI.3 и VI.4 соответственно.

VI. 2. Система $Ni^{II}_{1+a}Fe^{III}_{2-2a}Ti^{IV}_aO_4$ ($NiFe_2O_4$ — $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$)

VI.2.1. Экспериментальные данные

Материалы с вышеприведённой общей формулой были изготовлены с $a = 0$, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5.

Эти материалы были приготовлены из

Fe (C 0,03%), Ni (Si 0,02%, Co 0,01%, Pb 0,01%).

TiO_2 (Si 0,13%, Fe 0,02%, Al 0,01%, Mg 0,01%) методом (B); предварительный обжиг вёлся при 600° C до полного разложения нитратов, затем производился размол, предварительный обжиг в течение 4 часов при 1000° C, снова размол и окончательное спекание в течение 4 часов при 1200° C в O_2.

Было приготовлено две серии:

1) охлаждённая медленно от 1200° C в O_2 и отожжённая в O_2 при низких температурах в течение 3 часов при 800° C, 7 часов при 700° C и 30 часов при 600° C;

2) закалённая от 1200° C быстрым опусканием в раствор хлористого натрия и обмытая затем кипящей дистиллированной водой.

*) Неопубликованные наблюдения автора при различных температурах спекания.

**) Здесь $m_b - m_a$ должно изменить знак, если сделать добавочное предположение, а именно, что атомы Zn^{2+} занимают только тетраэдрические узлы.

Химический анализ не установил присутствия ионов Fe^{2+} в обеих сериях.

Рентгенограммы, полученные на диффрактометре Норелко показали, что материалы являются чистыми шпинелями, однако благодаря малой разнице в интенсивностях рассеяния присутствующих ионов не были получены никакие данные относительно распределения

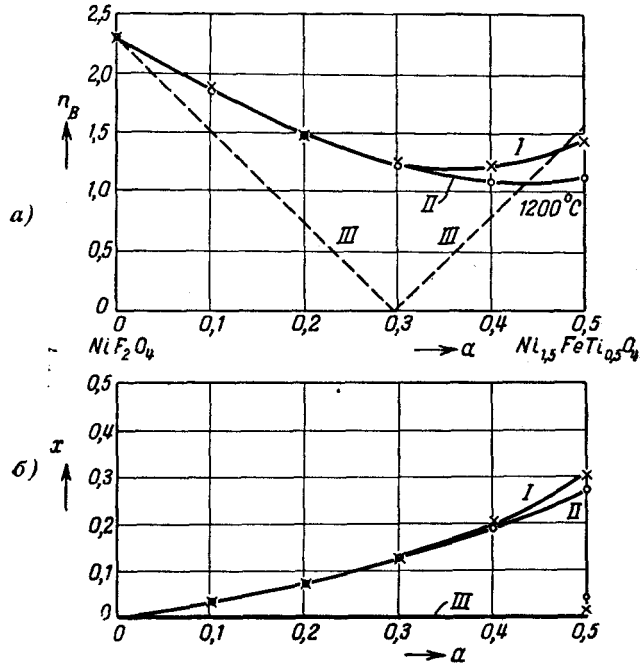

Рис. 16. *а*) Магнитные моменты насыщения серий смешанных кристаллов $Ni_{1+a}Fe_{2-2a}Ti_aO_4$ для $a = 0 - 0{,}5$. Кривая *I* — отожжёные образцы; кривая *II* — образцы, закалённые от 1200° С; линия *III* — магнитные моменты насыщения, вычисленные для случая, когда все ионы Ti^{4+} и Ni^{2+} находятся в октаэдрической подрешётке. *б*) Количество ионов Ti^{4+} в тетраэдрической подрешётке на молекулярную единицу (x), вычисленное из магнитных моментов насыщения, показанных на рис. 16, *а*, при допущении, что ионы Ni^{2+} занимают октаэдрические узлы во всей серии. Кривая *I* — отожжённые образцы; кривая *II* — образцы, закалённые от 1200° С; линия *III* — линия $x = 0$, для которой проведена линия *III* на рис. 16, *а*.

ионов. Кривые зависимости магнитного насыщения от температуры были измерены для всех материалов *). Магнитные моменты насыщения в магнетонах Бора приведены на рис. 16, *а* и в таблице X (стр. 441). Температуры Кюри (Θ) для всех образцов и пара-

*) При магнитных полях до 5900 эрстед и при 20° К.

метр решётки только для отожжённых материалов также указаны в таблице.

Кривые зависимости относительной намагниченности насыщения от приведённой температуры (то есть $\sigma_T/\sigma_{T=0} = f(T/\Theta)$) для отожжёных материалов показаны на рис. 17. Бельджерс провёл измере-

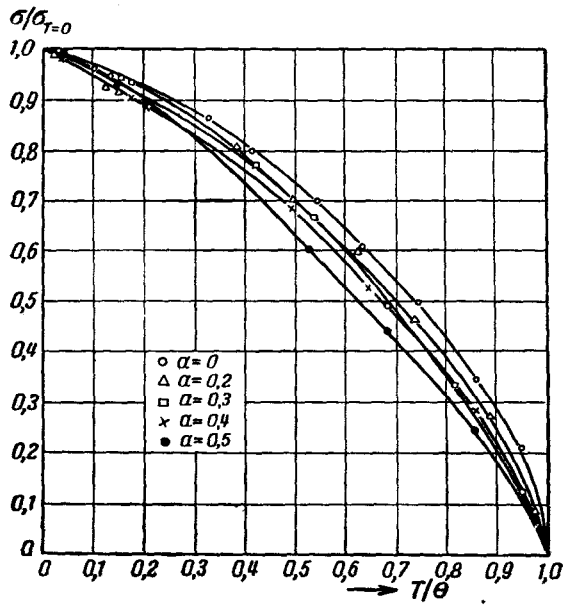

Рис. 17. Кривые зависимости относительной намагниченности от приведённой температуры (σ/σ_0 от T/Θ) для серии смешанных кристаллов $Ni_{1+a}Fe_{2-2a}Ti_aO_4$.

ние эффективного g-фактора ($g_{эфф}$) отожжённого $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ методом ферромагнитного резонанса на волнах 3,18 *см* и 1,24 *см* на сферических образцах диаметром около 0,5 *мм*. Были получены следующие результаты:

$Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$

(отожжённый)

Длина волны в *см*	Температура в °K	$g_{эфф}$
1,24	300	2,70—2,71
3,18	293	2,73
3,18	83	2,85
	(экстраполяция к 0° K)	2,90

VI.2.2. Обсуждение результатов для отожжённых образцов и данных нейтронной диффракции

Магнитные моменты насыщения, подсчитанные в предположении, что все ионы Ni^{2+} и Ti^{4+} занимают октаэдрические узлы и что магнитные моменты ионов в подрешётках A и B ориентированы полностью взаимно антипараллельно, указаны на рис. 16, *а* пунктирной кривой *III*. Из рисунка видно, что экспериментальные кривые значительно отклоняются от этой линии*). Кроме того, кривые $\sigma = \sigma(T)$ для исследованных составов не обнаруживают аномального поведения. Очевидно, что одно из предположений, сделанных при расчёте кривой *III*, является неправильным.

К. Ф. Ниссен [83], используя экспериментальные данные для другой серии смешанных кристаллов ($NiFe_2O_4$ — $ZnFe_2O_4$) и опираясь на теорию молекулярного поля Нееля, распространённую на случай наличия магнитных ионов двух различных сортов, показал, что случай непараллельности магнитных моментов ионов в подрешётке B (или A) является неправдоподобным для серии ($NiFe_2O_4$ — —$Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$). Поэтому мы будем придерживаться нашего предположения о том, что в исследуемой серии магнитные моменты ионов внутри каждой из подрешёток A и B параллельны.

Следовательно, отклонения экспериментальных значений магнитных моментов от кривой *III* должны быть объяснены переходом некоторых ионов Ni^{2+} или Ti^{4+}, или и тех и других вместе в тетраэдрическую подрешётку. Общая формула тогда будет иметь вид:

$$Ni_yTi_xFe_{1-x-y}\,[Ni_{1+a-y}Fe_{1-2a+x+y}Ti_{a-x}]\,O_4, \qquad (6.1)$$

где при антипараллельности магнитных моментов подрешёток A и B

$$n_B = |m_b - m_a|,$$

причём

$$m_b - m_a = 2{,}3 - 7{,}7a + 10x + (7{,}7 - p)\,y. \qquad (6.2)$$

В этом уравнении $p = (g_{Ni^{2+}})_A$ есть g-фактор для Ni^{2+} в подрешётке A**).

---

*) За исключением $a = 0{,}5$, где, кроме того, априори кажется вероятным следующее распределение катионов $Fe\,[Ni_{1,5}Ti_{0,5}]\,O_4$ вследствие возможности дальнего порядка типа $Fe\,[Li_{0,5}Fe_{1,5}]\,O_4$.

**) Ввиду разницы между кристаллическими электрическими полями в подрешётках A и B $(g_{Ni^{2+}})_A$ будет отлично от (и, повидимому, больше, чем) $(g_{Ni^{2+}})_B$. Д. С. Смарт (частное сообщение, которое будет опубликовано в Phys. Rev.) использует величину $(g_{Ni^{2+}})_A = 3{,}5$, полученную из измерений восприимчивости $NiAl_2O_4$.

Используя экспериментальные величины n_B из таблицы X мы получим на основании этой формулы для значений $a = 0{,}1$, 0,2, 0,3, 0,4 и $0{,}510x + (7{,}7 - p)\,y = 0{,}35$, 0,73, 1,26, 2,02 и 3,00 или 0,1 соответственно. (Для $a = 0{,}5$ имеется два решения: второе значение даёт $m_b - m_a < 0$.)

Таблица X

Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решёток серии $Ni^{II}_{1+a}Fe^{III}_{2-2a}Ti^{IV}_{a}O_4$

Содержание Ti (a)	Формула	n_B отожжён.	n_B закалён.	Θ отожжён. (°C)	Θ закалён. (°C)	Постоянная решётки отожжён. (Å)
0	$NiFe_2O_4$	2,29	2,29	585	585	8,337
0,1	$Ni_{1,1}Fe_{1,8}Ti_{0,1}O_4$	1,88	1,85	550	550	$8{,}337_5$
0,2	$Ni_{1,2}Fe_{1,6}Ti_{0,2}O_4$	1,49	1,48	500	500	8,338
0,3	$Ni_{1,3}Fe_{1,4}Ti_{0,3}O_4$	1,25	1,23	440	440	$8{,}338_5$
0,4	$Ni_{1,4}Fe_{1,2}Ti_{0,4}O_4$	1,24	1,10	375	356	8,339
0,5	$Ni_{1,5}Fe_{1,0}Ti_{0,5}O_4$	1,45	1,12	293	265	—

Является достаточно очевидным, что в тетраэдрическую подрешётку скорей переходят главным образом именно ионы Ti^{4+}, а не ионы Ni^{2+}:

1) Ниссен [34d] подсчитал по указанному выше способу, что температуры Кюри, приведённые в таблице X, могут быть объяснены лишь увеличением перехода ионов Ti^{4+} в узлы A при увеличении a *).

2) Величина $g_{эфф}$, экстраполированная к $T = 0°$ K, может быть использована наряду с n_B для определения распределения катионов; при этом для $g_{эфф}$ используется формула (4.6). Исходя из значений величин для $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ ($a = 0{,}5$), мы имеем:

$$n_B = |-1{,}55 + 10x + (7{,}7 - p)\,y| = 1{,}45$$

и

$$g_{эфф} = \left|\frac{n_B}{-1 + 5x + 3y}\right| = 2{,}90.$$

Эти уравнения дают только одно физически возможное решение:

$$x = 0{,}30, \quad y = 0.$$

*) Этот результат был получен до того, как были получены экспериментальные доказательства, изложенные в пунктах 2) и 3).

Это означает, что только (или, ввиду неуверенности в правильности экстраполяции $g_{эфф}$ к 0° К, практически только) ионы Ti^{4+} переходят в тетраэдрическую подрешётку и что $m_b - m_a > 0$.

Мы хотим привлечь внимание к тому факту, что вообще для ферримагнетиков, содержащих два различных сорта магнитных ионов, распределение катионов может быть подсчитано из $g_{эфф}$ и n_B, если только g-факторы ионов известны и достаточно различны и если моменты ионов внутри каждой из подрешёток являются параллельными [84] *).

Хотя теория ещё не может объяснить некоторые детали, как, например, частотную зависимость эффективного g-фактора, мы считаем оправданным использование $g_{эфф}$ по описанному выше методу для определения приблизительного распределения катионов.

3) Нейтронограммы, любезно выполненные для нас Шулом, для отожжённых материалов с $a = 0$, 0,3 и 0,5 показали регулярное уменьшение интенсивности отражения 220 (структурный фактор $= 8f_{тетр}$), которое указывает на увеличение числа Ti^{4+} в узлах A в этом расположении ввиду очень малого поперечного сечения рассеяния нейтронов у ядер Ti.

Сравнение экспериментальных интенсивностей нейтронограмм $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ с интенсивностями, вычисленными для распределения

$$Fe_{0,7}Ti_{0,3}\ [Ni_{1,5}Fe_{0,3}Ti_{0,2}]\ O_4 \qquad (6.3)$$

с учётом магнитных добавок, мы дадим в другом месте.

На основании вышеприведённого доказательства мы считаем оправданным допущение $y \approx 0$ и вычисление x из магнитных моментов насыщения для всей серии смешанных кристаллов. Полученные величины приведены на рис. 16, *б*. Распределение в отожжённых образцах является очень близким к тому распределению, в котором ионы Ni^{2+} занимают лишь узлы октаэдрической подрешётки, а Fe^{3+} и Ti^{4+} распределены беспорядочно в остальных узлах, т. е.

$$Fe_{0,667}\,Ti_{0,333}\ [Ni_{1,5}Fe_{0,333}\,Ti_{0,167}]\ O_4.$$

Присутствие ионов Ti^{4+} в тетраэдрической координации является несколько неожиданным. До сих пор по нашим сведениям единственным указанием на наличие ионов Ti^{4+} в тетраэдрической координации является включение ионов Ti^{4+} в качестве активатора в фосфоры SiO_2 и Zn_2SiO_4[85]: в структурах последних соединений катионы встречаются только в тетраэдрической координации.

---

*) Д. С. Смарт независимо использовал этот метод для нахождения распределения катионов в серии $NiFe_2O_4 - NiAl_2O_4$ (см. раздел VIII) (частное сообщение Смарта будет опубликовано в Phys. Rev.). Случай непараллельности ионных моментов внутри одной подрешётки см. в разделе VI.3.2.

Смарт *) показал для другой системы тройных шпинелей ($NiFe_2O_4$ — $NiAl_2O_4$), что в двух формулах больцмановского распределения типа уравнения (1.1) раздела I.2.6 величины энергий E обмена двух катионов между двумя кристаллографическими подрешётками могут быть определены так, что кривые теоретического распределения катионов совпадают с экспериментальными кривыми. Эти кривые такого же типа, что и кривые, найденные для отожжённых и закалённых образцов исследуемой нами системы (рис. 16, *б*).

Это наводит на мысль, что наши кривые распределения могут быть качественно объяснены без учёта наличия ближнего порядка. Мы увидим, однако, что уменьшение n_B при закалке не может быть объяснено без учёта влияния ближнего порядка.

VI.2.3. Обсуждение результатов для закалённых образцов

Магнитные моменты насыщения и температуры Кюри для закалённых образцов оказались меньше, чем соответствующие величины для отожжённых образцов вблизи $a = 0{,}5$.

Закаливание, вообще, приводит к сохранению значительно более беспорядочного распределения катионов по узлам A и B. Уравнение (6.2) показывает, что увеличение y даёт увеличение n_B и даже для расстановки, в которой ионы Fe^{3+} и Ti^{4+} стремятся распределиться почти беспорядочно по узлам, не занятым ионами Ni^{2+}, т. е. для случая $x \approx (1 - y)\, a/(2 - a)$ подсчитанные величины n_B выше, чем экспериментальные величины для отожжённых образцов. Поэтому исследование только одного магнитного момента насыщения приводит к заключению о том, что закаливание влечёт за собой прежде всего уменьшение x и ведёт, таким образом, к более сильным отклонениям от статистического распределения ионов Ti^{4+} и Fe^{3+} среди имеющихся в наличии узлов решётки. Этот парадокс устраняется только предположением о том, что ионы Ti^{4+} имеют некоторую предпочтительную склонность к занятию узлов B по сравнению с ионами Fe^{3+}, что обнаруживается в закалённом образце ($x = 0{,}27$). Во время медленного охлаждения изменение энтропии должно было бы вызвать переход большего количества ионов Ti^{4+} в узлы B, однако в действительности большее количество ионов Ti^{4+} перемещается в узлы A ($x = 0{,}30$) потому, что, повидимому, прирост энергии ближнего порядка ионов Ti^{4+} и Fe^{3+} в узлах A превосходит комбинированный эффект энтропии и некоторых потерь энергии ближнего порядка в узлах B.

Наши сведения о величине различных энергетических членов недостаточны для того, чтобы объяснить этот эффект.

---

*) Смотри сноску на предыдущей странице.

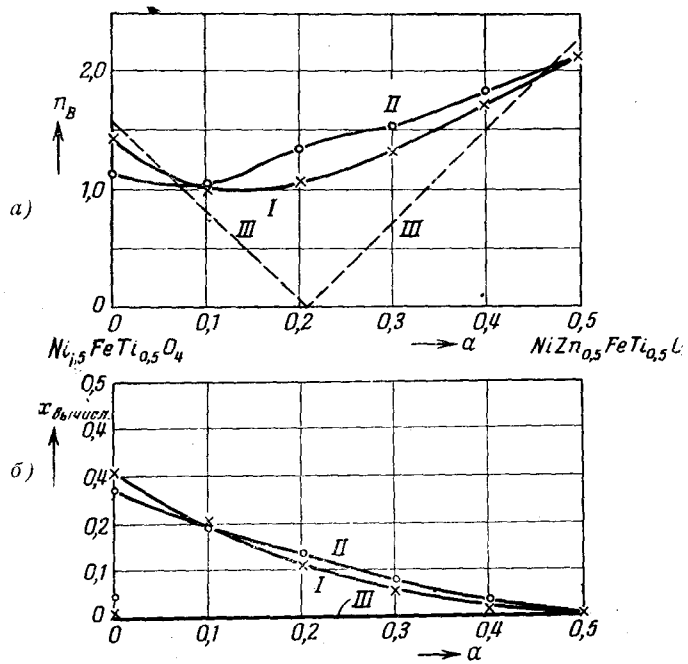

Рис. 18. *а*) Магнитные моменты насыщения серии смешанных кристаллов $Ni_{1,5-a}Zn_aFeTi_{0,5}O_4$ для $a = 0 - 0,5$. Кривая *I* — отожжённые образцы; кривая *II* — образцы, закалённые от 1200° С; линия *III* — магнитные моменты насыщения, вычисленные в случае, когда все ионы Ti^{4+} и Ni^{2+} находятся в октаэдрической подрешётке, а все ионы Zn^{2+} — в тетраэдрической подрешётке. *б*) Количество ионов Ti^{4+} в тетраэдрической подрешётке на молекулярную единицу (x), вычисленное из магнитных моментов насыщения, данных на рис. 18, *а*, при допущении, что ионы Zn^{2+} занимают тетраэдрические узлы, а ионы Ni^{2+} — октаэдрические узлы во всей серии. Кривая *I* — отожжённые образцы; кривая *II* — образцы, закалённые от 1200° С; линия *III* — $x = 0$, по ней вычерчена линия *III* на рис. 18, *а*.

VI.3. Система $Ni^{II}_{1,5-a}Zn^{II}_{a}Fe^{III}Ti^{IV}_{0,5}O_4$ ($Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ — $NiZn_{0,5}FeTi_{0,5}O_4$)

VI.3.1. Экспериментальные данные

Материалы с вышеприведённой общей формулой были изготовлены с $a = 0$ *), 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5.

Изготовление было проведено тем же самым методом, что и изготовление материалов, описанных в предыдущей системе (VI.2). Как добавочный сырой материал был использован ZnO. Было приготовлено две серии образцов: отожжённых при низких температурах и закалённых от 1200° С, аналогично тому, как описано в разделе VI.2. Химические анализы не обнаружили никаких заметных следов Fe^{2+} в обеих сериях.

Рентгенограммы, полученные на диффрактометре Норелко, показали, что материалы являются чистыми шпинелями; никаких данных относительно распределения иснов не было получено. Значения магнитных моментов насыщения **) в магнетонах Бора приведены на рис. 18, *а* и в таблице XI; температуры Кюри для всех образцов

Таблица XI

Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решёток серии $Ni^{II}_{1,5-a}Zn^{II}_{a}Fe^{III}Ti^{IV}_{0,5}O_4$

Содержание Zn (a)	Формула	n_B отожжён.	n_B закалён.	Θ отожжён. (°C)	Θ закалён. (°C)	Постоянная решётки отожжён. (Å)
0	$Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$	1,44	1,12	293	265	—
0,1	$Ni_{1,4}Zn_{0,1}FeTi_{0,5}O_4$	1,02	1,04	267	250	8,348
0,2	$Ni_{1,3}Zn_{0,2}FeTi_{0,5}O_4$	1,07	1,34	265	235	8,355
0,3	$Ni_{1,2}Zn_{0,3}FeTi_{0,5}O_4$	1,32	1,52	264	220	8,365
0,4	$Ni_{1,1}Zn_{0,4}FeTi_{0,5}O_4$	1,73	1,82	240	195	8,372
0,5	$NiZn_{0,5}FeTi_{0,5}O_4$	2,1	2,1	225	172	8,382

и параметры решётки только для отожжённых материалов также даны в таблице XI.

Кривые зависимости относительного насыщения от приведённой температуры ($\sigma_T/\sigma_{T=0} = f(T/\Theta)$) для отожжённых материалов

*) Это материал предыдущей серии с $a = 0,5$.
**) Были использованы поля вплоть до 5900 эрстед при 20° К.

показаны на рис. 19. Для отожжённого образца $NiZn_{0,5}FeTi_{0,5}O_4$ Бельджерсом был измерен эффективный g-фактор.

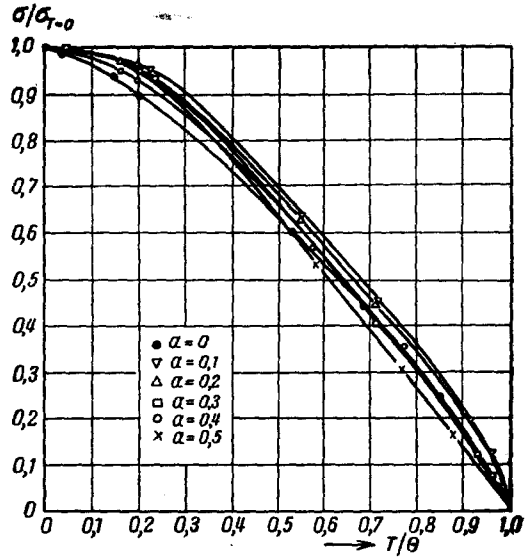

Рис. 19. Кривые зависимости относительной намагниченности насыщения от приведённой температуры (σ/σ_0 от T/Θ) для серии смешанных кристаллов $Ni_{1,5-a}Zn_aFeTi_{0,5}O_4$.

Результаты этих измерений таковы:

	$NiZn_{0,5}FeTi_{0,5}O_4$ (отожжённый)	
Длина волны в *см*	Температура в °K	$g_{эфф}$
3,18	301	2,33
3,24	90	2,44
1,24	298	2,19
1,24	143	2,19
	(экстраполяция к 0° K)	≈2,19

VI.3.2. Обсуждение результатов

Результаты, полученные для отожжённых образцов этой системы, являются весьма сходными с результатами, полученными в предыдущем разделе. Магнитные моменты насыщения не проходят через нуль вдоль пунктирной кривой *III*, которая подсчитана для случая, когда ионы Zn^{2+} расположены в тетраэдрических узлах,

а ионы Ni^{2+} и Ti^{4+} — в октаэдрических узлах. Ни один из исследованных материалов не обладает аномальной кривой $\sigma = \sigma(T)$ (см. рис. 19).

Этот результат понятен из того факта, что у $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$, как мы видели, $m_b > m_a$. Мы теперь попытаемся сделать из экспериментальных данных выводы о распределении катионов. Ввиду того, что количество ионов Fe^{3+} в узлах A при $a = 0,5$ равно приблизительно только 0,5, мы должны считаться с возможностью непараллельности магнитных моментов ионов внутри подрешётки B.

Общая формула $NiZn_{0,5}FeTi_{0,5}O_4$ ($a = 0,5$) представляется в виде

$$(Zn + Ti)_{x'}Ni_yFe_{1-x'-y}\,[Ni_{1-y}Fe_{x'+y}\,(Zn + Ti)_{1-x'}]\,O_4.$$

Обычные уравнения для n_B и $g_{эфф}$ при параллельных магнитных моментах ионов в подрешётке B дают одно физически возможное решение для отожжённого образца, а именно: $x' = 0,45$, $y = 0,07$ (для $(g_{Ni^{2+}})_A = 3,5$). Так как одновременное местонахождение заметного количества ионов Ni^{2+} в узлах A и ионов Zn^{2+} в узлах B в отожжённом образце может быть исключено, поскольку это неправдоподобно во всех отношениях с точки зрения кристаллохимии, другая расстановка с невполне параллельными ионными магнитными моментами в подрешётке B, именно $x' \approx 0,5$ и $y = 0$, кажется более вероятной*). Можно заметить, что, в отличие от магнитных моментов насыщения, температуры Кюри для закалённых и отожжённых образцов являются различными, так что распределения катионов в обоих образцах, вероятно, не вполне одинаковы.

Количество ионов Ti^{4+} в подрешётке A, которое мы пометим x, равно $x = 0,30$ при содержании Zn $a = 0$ и, вероятно, $x \approx 0$ при $a = 0,5$; оба случая при $y = 0$. Принимается, что для промежуточных составов также $y \approx 0$. Величины x, подсчитанные из значений n_B при $y = 0$, указаны на рис. 18, *б*.

---

*) Для случая, когда между направлениями магнитных моментов ионов внутри подрешётки B встречаются углы $180° - 2\psi$, мы видели по уравнению (4.5), что $(M_{полн})_B$ и $(M_{спин})_B$ являются результирующими моментами подрешётки B, т. е. мы используем выражения

$$n_B = \left| \sum_i (x_i g_i S_i)_A - \sum_i (x_i g_i S_i)_B \sin\psi \right|, \tag{6.3}$$

$$g_{эфф} = \left| \frac{n_B}{\sum_i (x_i S_i)_A - \sum_i (x_i S_i)_B \sin\psi} \right|. \tag{6.4'}$$

Значения n_B для закалённых образцов с $a = 0{,}2 - 0{,}4$ могут быть объяснены, в основном, статистическим распределением катионов, тогда как в случае материала с $a = 0{,}5$ снова может стать ощутимым влияние ближнего порядка.

Рассматриваемая система является слишком сложной для того, чтобы пытаться более глубоко понять её кристаллохимию.

VI.4. Система $Ni^{II}_{1,5-a}Mn^{II}_{a}Fe^{III}Ti^{IV}_{0,5}O_4$ ($Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4 - Mn_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$)

VI.4.1. Экспериментальные данные

Материалы с вышеприведённой общей формулой были приготовлены с $a = 0$ *), 0,2, 0,4, $0{,}57_5$, $0{,}67_5$, $0{,}77_5$, 0,95, 1,1 и 1,5.

Указанные материалы были приготовлены тем же самым путём, что и материалы, описанные в предыдущих разделах (VI.2 и VI.3); как добавочное сырьё использовался $MnCO_3$ (Na < приблизительно 0,1%; Mg 0,01%).

Образцы были спечены при 1200° С в атмосфере, содержащей N_2, H_2 и CO_2 в различных пропорциях: рентгенограммы и химический анализ показали, что материалы с различным a, т. е. различным отношением Mn^{2+}/Ni^{2+}, требуют для своего приготовления разного состава атмосфер спекания.

Регулировка содержания кислорода была проведена путём нагревания в течение трёх часов при 1100° С раскалённых стержней с известным недостатком кислорода в запечатанных эвакуированных кварцевых трубках, содержащих также определённое количество BaO_2, рассчитанное на то, чтобы дать именно столько O_2, сколько необходимо для окисления стержней до правильного состава.

Материалы, на которых были проведены измерения, указанные ниже, содержали следующие количества избыточного **) кислорода:

$a =$	0,2	0,4	0,575	0,675	0,775	0,95	1,1	1,3	1,5
Кислород (весовых %)	0,04	0,11	0,04	—0,04	0,06	0,05	$-0{,}01_5$	0,0	—0,1

Рентгенограммы, полученные на диффрактометре Норелко с K_α излучением Fe, указывают, что материалы являются чистыми шпинелями. Из этих рентгенограмм невозможно получить никаких данных о распределении катионов.

*) Это материал раздела VI.2 с $a = 0{,}5$.
**) Недостаток кислорода обозначается знаком минус.

Измерения намагниченности насыщения были проведены с использованием полей до 6000 эрстед вплоть до температуры 77° К; при 77 и 20° К измерения проводились Джонгенбургером в полях до 23 000 эрстед по методу, который будет описан им в другом месте.

Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решёток указаны на рис. 20, *а*, *б* и в таблице XII.

Таблица XII

Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решёток серии $Ni_{1,5-a}Mn_aFeTi_{0,5}O_4$

Содержание Mn (a)	Формула	n_B	Θ (°C)	Постоянная решётки (Å)
0	$Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$	1,45	293	—
0,2	$Ni_{1,3}Mn_{0,2}FeTi_{0,5}O_4$	0,32	277	8,3752±10
0,4	$Ni_{1,1}Mn_{0,4}FeTi_{0,5}O_4$	0,30	265	8,4033± 4
$0,57_5$	$Ni_{0,92_5}Mn_{0,57_5}FeTi_{0,5}O_4$	0,10	249	8,4456±10
$0,67_5$	$Ni_{0,82_5}Mn_{0,67_5}FeTi_{0,5}O_4$	$0,44_5$	192	8,4667±10
$0,77_5$	$Ni_{0,72_5}Mn_{0,77_5}FeTi_{0,5}O_4$	0,60	181	8,4834± 4
0,95	$Ni_{0,55}Mn_{0,95}FeTi_{0,5}O_4$	1,11	152	8,5096± 7
1,1	$Ni_{0,4}Mn_{1,1}FeTi_{0,5}O_4$	1,28	126	8,5412± 7
1,3	$Ni_{0,2}Mn_{1,3}FeTi_{0,5}O_4$	1,42	109	8,5691±10
1,5	$Mn_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$	1,68	89	8,6025±10

Измерения температурной зависимости намагниченности насыщения даны в виде кривых $\sigma = \sigma(T/\Theta)$ на рис. 21.

Для материала с $a = 0,77_5$ Бельджерсом был измерен эффективный g-фактор на образце в виде сферы диаметром около 0,5 *мм*. Результаты измерений таковы:

$Ni_{0,72_5}Mn_{0,77_5}FeTi_{0,5}O_4$

Длина волны в *см*	Температура в °К	$g_{эфф}$
$1,25_5$	293	2,58
$1,25_5$	209	2,68
$1,25_5$	143	2,75
	(экстраполяция к 0° К)	(2,80—2,88)

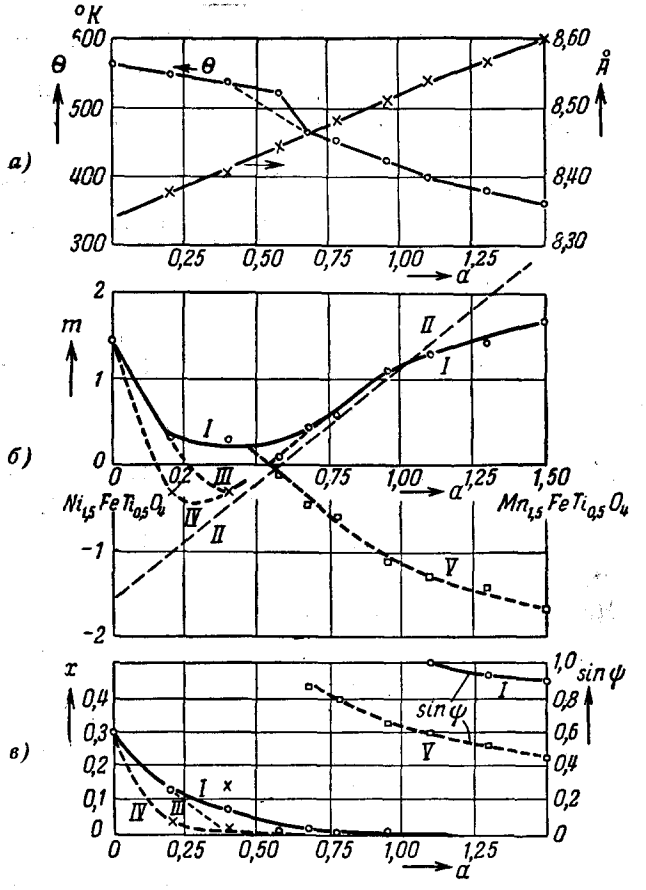

Рис. 20. Свойства серии смешанных кристаллов $Ni_{1,5-a}Mn_aFeTi_{0,5}O_4$. *а*) Температуры Кюри Θ (°K, шкала слева) и постоянные решёток (Å, шкала справа). *б*) Магнитные моменты насыщения *m*; знак *m* достоверно неизвестен. Кривая *I* — наиболее вероятная кривая; линия *II* — магнитные моменты насыщения, вычисленные для случая, когда все ионы Ti^{4+} и N^{2+} находятся в октаэдрических узлах и углов между ионными магнитными моментами внутри одной из подрешёток нет; кривые *III*, *IV*, *V* — другие возможные кривые. *в*) Количество ионов Ti^{4+} в тетраэдрической подрешётке на молекулярную единицу (*x*) для случаев *I*, *III*, *IV* (шкала слева). $\sin\psi$ для углов $180° - 2\psi$, встречающихся между направлениями ионных магнитных моментов в подрешётке *B* для случаев *I* и *V* (шкала справа).

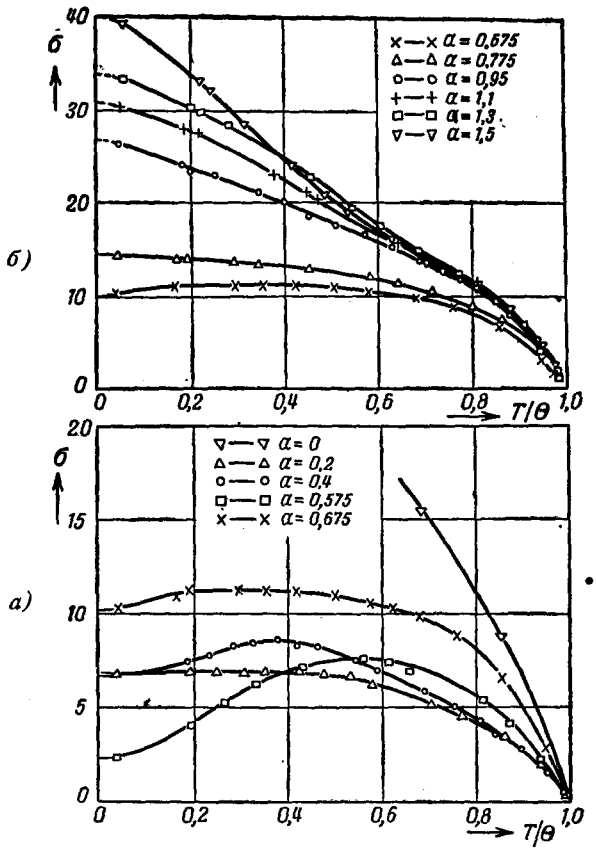

Рис. 21. *а*) и *б*) Кривые зависимости намагниченности насыщения от приведённой температуры для системы $Ni_{1,5-\alpha}Mn_{\alpha}FeTi_{0,5}O_4$.

VI.4.2. Обсуждение результатов

Общая формула указанной серии смешанных кристаллов такова:

$$Ti_xNi_y(Fe^{III}+Mn^{II})_{1-x-y}[Ni_{1,5-a-y}(Fe^{III}+Mn^{II})_{a+x+y}Ti_{0,5-x}]O_4{}^{*)}.$$

До тех пор, пока магнитные моменты ионов в подрешётках A и B взаимно антипараллельны, магнитный момент насыщения будет равен

$$n_B = |m_b - m_a|;$$

в рассматриваемом случае

$$m_b - m_a = -1{,}55 + 2{,}7a + 10x + (7{,}7 - \rho)\,y. \qquad (6.5)$$

При всех значениях a, за исключением $a=0$, знак $m_b - m_a$ неизвестен.

Значения $m_b - m_a$ при антипараллельных суммарных магнитных моментах ионов в подрешётках A и B для случая, когда все ионы Ni^{2+} и Ti^{4+} занимают узлы B, представлены пунктирной линией II (рис. 20,*в*).

При $a=0{,}77_5$ приведённое выше уравнение и уравнение для эффективного g-фактора (используется значение $g_{эфф}=2{,}88$) дают одно решение ($x=-0{,}02$; $y=0{,}02$), близкое к физически возможному расположению ($x\approx 0$; $y\approx 0$)**), в этом случае $m_b - m_a$ положительно и лежит на линии II.

Если предположить, что существуют углы между магнитными моментами ионов внутри подрешётки B, то, пользуясь уравнениями (6.3) и (6.4′), находим, что существуют решения, при которых $m_b - m_a$ отрицательны (линия V), но с более высокими значениями y, например, $y\approx 0{,}2$ при $x\approx 0$. Мы будем отбрасывать эти решения как маловероятные по сравнению с предыдущим решением ($x\approx 0$, $y\approx 0$, без углов в подрешётке B) на основании того факта, что $y=0$ при $a=0$ и что ионы Ni^{2+} безусловно не будут вытесняться из октаэдрических узлов ионами Mn^{2+} благодаря их большой индивидуальной склонности к шестикратной координации.

Из того факта, что у материалов с $a=0{,}4$, $0{,}57_5$ и $0{,}67_5$ обнаруживаются кривые типа c (см. рис. 8), а у материалов с $a=0{,}2$ и $0{,}77_5$ — кривые типа b (см. тот же рис. 8), мы заключаем, что у всех этих материалов разность $m_b - m_a$ имеет одинаковый

---

*) Так как $m_{Mn^{2+}} = m_{Fe^{3+}} = 5$, перестановка ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} из подрешётки A в подрешётку B и наоборот не влияет на величину n_B.

**) Тот факт, что не найдено физически возможное решение, не является неожиданным, если учесть чувствительность n_B к малым вариациям, например, x; измерения n_B и $g_{эфф}$ проводились на различных частях одного образца, так что очень небольшие неоднородности, т. е. отклонения в среднем значении x порядка $\pm 0{,}01$, могут обусловливать собой такой небольшой сдвиг значений.

знак, т. е. является положительной. Следовательно, m положительно для всей системы и кривые *III* и *IV* также можно отбросить.

Значения n_B вплоть до $a = 0{,}95$ могут быть объяснены непрерывным уменьшением количества ионов Ti^{4+} в тетраэдрической подрешётке (x) (см. рис. 20,*в*). Кривая зависимости x от содержания Ni^{2+} имеет ту же форму, что и в предыдущих разделах VI.2 и VI.3.

Тот факт, что экспериментальные значения n_B для $a = 1{,}1 - 1{,}5$ оказываются ниже линии *II*, должен, по нашему мнению, объясняться неполной антипараллельностью моментов подрешёток *A* и *B*.

Температуры Кюри обнаруживают спад вблизи $a = 0{,}57_5$, но из значений магнитного момента насыщения мы нашли, что этот материал имеет меньше ионов Ti^{4+} в тетраэдрической подрешётке, чем то количество, которое указано на плавной линии *I*, проведённой через другие точки; это могло бы объяснить более высокую для данного материала температуру Кюри, чем значение, лежащее на плавной пунктирной линии *I*, проходящей через другие точки.

Постоянные решёток изменяются практически линейно от $a = 0$ до $a = 1{,}5$, хотя количество Ti^{4+} в узлах *A* меняется в зависимости от a нелинейно. То же самое поведение можно было наблюдать в двух предыдущих системах смешанных кристаллов (разделы VI.2 и VI.3); повидимому, взаимные переходы ионов Ti^{4+} и Fe^{3+} из подрешётки *A* в подрешётку *B* и наоборот не влияют сколько-нибудь заметно на величину постоянной решётки.

Распределение $Mn^{2+} - Fe^{3+}$ между двумя подрешётками не может быть определено из имеющихся данных.

Несмотря на то, что в рассматриваемой системе встречается один тип аномальных кривых $\sigma = \sigma(T)$, изменения знака разности $m_b - m_a$ не было обнаружено.

VII. ФЕРРИМАГНИТНЫЕ ОКИСЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХРОМ: СИСТЕМА $Li_{0,5}Fe^{III}_{2,5-a}Cr^{III}_aO_4$, ($Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2O_4$)

VII. 1. Экспериментальные данные

Серия материалов с общим составом $Li_2O \cdot (5 - 2a)Fe_2O_3 \cdot 2aCr_2O_3$ была приготовлена с $a = 0$, 0,50, 0,75, 1,0, 1,25, 1,50, 1,60, 1,70, 2,00 и 2,50.

Материалы были приготовлены из

Fe (Ni $0{,}01_6$%),

CrO_3 ($Ca <$ приблизительно 0,2%, Cu 0,01%, Si 0,01%),

Li_2CO_3 (Mg и Ca 0,02%, Fe, Al и Si 0,01%).

Раствор Cr^{III}-нитрата был изготовлен путём растворения CrO_3 в воде и восстановления в этиловом спирте при 40° С; после оставления на ночь студенистая масса была растворена в концентрированной HNO_3. К смешанному раствору Fe^{III}- Cr^{III}-нитратов был добавлен в избытке нашатырный спирт; после кипячения осадок был

профильтрован, хорошо промыт до удаления NH_4NO_3, высушен в вакууме и медленно нагрет до 500° С. Смешанные кристаллы окислов, имеющие формулу $Fe_{2-0,8a}Cr_{0,8a}O_3$, были размолоты вместе с Li_2CO_3 в присутствии бензина в агатовой мельнице Блоха-Разетти. Смесь была высушена и прогрета в течение 2 часов при 700° С в атмосфере, содержащей равные объёмы CO_2 и O_2. После вторичного размола из полученного порошка были спрессованы стержни и диски, которые спекались в течение 2 часов при 1150° С в O_2 и затем были медленно охлаждены. С помощью этого метода приготовления удалось избежать чрезмерных потерь Li_2O при выпаривании.

$Li_{0,5}Fe_2Cr_{0,5}O_4$ ($a = 0,5$) был также приготовлен иным методом: $1Li_2CO_3$ и $1Cr_2O_3$ были размолоты в агатовой шаровой мельнице в присутствии бензина, затем смесь высушивалась и нагревалась в течение 2 часов при 1100° С в O_2. Рентгенограммы показали, что в полученном порошке не имеется Li_2O, Li_2CO_3, Cr_2O_3, или шпинельной фазы и, вероятно, он представляет собой смесь $LiCrO_2$. Этот порошок был смешан с Fe_2O_3 в требуемой пропорции и затем снова размолот, высушен и обожжён при 1150° С в O_2.

Изучение рентгенограмм, полученных на диффрактометре Норелко, показало, что шпинель $Li_{0,5}Cr_{2,5}O_4$ не образуется; препараты с $a = 2,5$ практически обнаружили только линии Cr_2O_3 *). Некоторые наблюдавшиеся добавочные слабые отражения происходили, вероятно, от $LiCrO_2$.

Другие материалы, приготовленные так, как описано выше, были чистыми шпинелями, исключая материал с $a = 2,00$, который проявил слабые отражения от Cr_2O_3.

Спрессованный диск из неспечённого материала с $a = 2,0$ был тогда помещён на плитку, спрессованную из того же материала (для того, чтобы поддержать необходимое давление паров Li_2O) и был спечён тем же самым методом, что указан выше. Благодаря этому линии Cr_2O_3 становятся значительно слабее (подробнее см. [14]).

Распределение ионов Li^+ в серии смешанных кристаллов

$$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 — Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2O_4$$

было определено Брауном [14]. Его результаты воспроизведены на рис. 22, *б*.

Продолжительный отжиг материалов при низких температурах (24 часа при 500° С, 96 часов при 450° С) совершенно не изменил диффракционной картины. Измерения магнитных свойств были проведены на образцах, которые были только медленно охлаждены.

Материал $Li_{0,5}Fe_2Cr_{0,5}O_4$ ($a = 0,5$) обнаружил такие же сверхструктурные линии, как и материал $Fe[Li_{0,5}Fe_{1,5}]O_4$; материал $Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2O_4$ ($a = 2$) обнаружил новую сверхструктуру

*) Замечание о том, что «$Li_{0,5}Cr_{2,5}O_4$ является некубическим соединением» [86], следовало бы читать: не имеется кубической структуры $Li_{0,5}Cr_{2,5}O_4$.

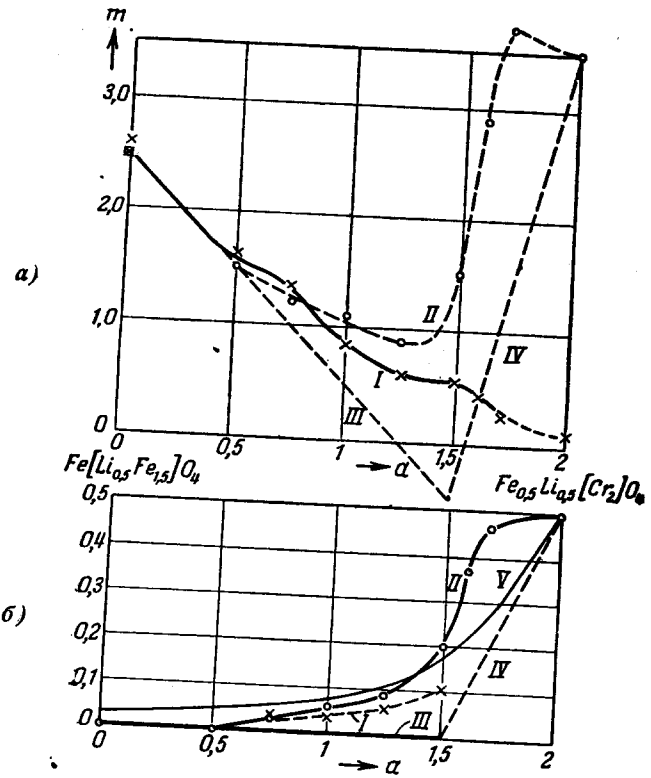

Рис. 22. *а*) Магнитные моменты насыщения системы $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Cr_aO_4$. Кривая *I* — экспериментальные значения; кривая *II* — значения, вычисленные из распределения катионов, определённого с помощью рентгеновской диффракции (рис. 22, *б*, кривая *II*); линия *III* — значения, вычисленные для случая, когда все ионы Li^+ и Cr^{3+} находятся в октаэдрических узлах. Линия *IV* — значения, вычисленные для случая, когда все ионы Fe^{3+} находятся в тетраэдрических узлах. *б*) Количество ионов Li^+ в тетраэдрических узлах на молекулярную единицу (x) для системы

$$Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Cr_aO_4\,(Fe_{1-x}Li_x\,[Li_{0,5-x}Fe_{1,5+x-a}Cr_a]\,O_4).$$

Кривая *II* — экспериментальные значения, полученные с помощью рентгеновской диффракции; кривая *I*—значения, вычисленные из магнитных моментов насыщения (рис. 22, *а*, кривая *I*); линии *III* и *IV* — значения, для которых были получены линии *III* и *IV* на рис. 22, *а*, для случая, когда все ионы Cr^{3+} находятся в октаэдрических узлах. Кривая *V* — теоретическая кривая распределения (см. текст).

($1Li^{+}:1Fe^{3+}$ в тетраэдрической подрешётке), уже описанную в разделе I.2.3 [14]. Возникновение такого дальнего порядка было обнаружено в материале с $a = 1{,}6$.

Относительное распределение ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} не может быть определено рентгенографически. Тот факт, что, несмотря на переход всех ионов Li^{+} в тетраэдрическую подрешётку, когда a возрастает до 2, не образуется шпинель $Li_{0,5}Cr_{2,5}O_4$, ясно указывает на присутствие ионов Cr^{3+} только в октаэдрических узлах.

Кривые зависимости намагниченности насыщения от температуры были измерены для всех материалов серии смешанных кристаллов.

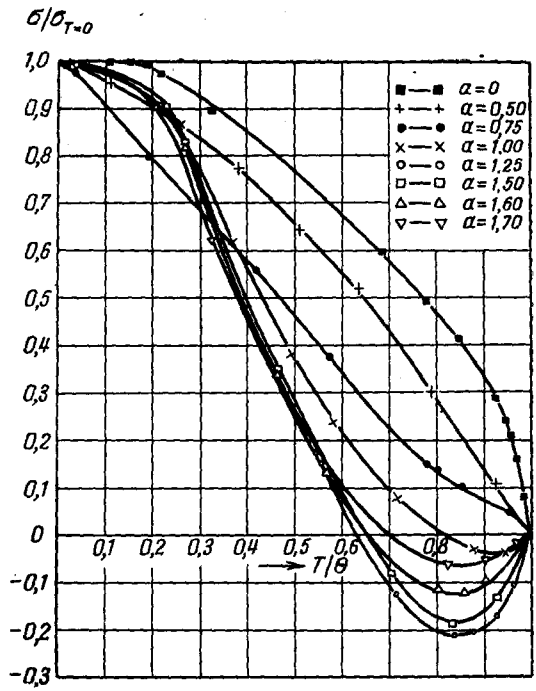

Рис. 23. Кривые зависимости относительной намагниченности от приведённой температуры (σ/σ_0 от T/Θ) для системы $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Cr_aO_4$. Ради ясности, значения σ/σ_0 ниже и выше температуры компенсации ($\sigma = 0$) отложены с различными знаками, хотя измерения определяют только абсолютные значения. Большинство измеренных точек указано в цитированной работе [88].

Рис. 23 показывает зависимость относительной намагниченности насыщения (σ/σ_0) от приведённой температуры (T/Θ). Видно, что для ряда материалов наблюдаются аномальные кривые $\sigma = \sigma(T)$ неелевского типа (N) (см. рис. 8, кривую e), обладающие температурой компенсации $T_{комп}$, при которой $\sigma = 0$ [87].

На рис. 23 намагниченность насыщения имеет различные знаки как ниже, так и выше температуры компенсации, хотя измерения намагниченности насыщения дают, конечно, лишь абсолютные значения спонтанной намагниченности. Чтобы показать, что спонтанная намагниченность действительно изменяет знак при $T_{комп}$, мы измерили остаточную индукцию (B_r) у $Li_{0,5}Fe_{1,25}Cr_{1,25}O_4$ в отсутствии магнитного поля, перпендикулярно земному магнитному полю. Рис. 25 показывает, что остаточная намагниченность действительно меняет знак при $T_{комп}$.

У $Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2O_4$ ($a = 2,0$) было найдено, что σ уменьшается почти линейно от значения $\sigma = 1 CGSM \cdot см^3/г$ приблизительно при 100° К до $\sigma \approx 0$ при температуре Кюри. Тем не менее измерения остаточной намагниченности ясно обнаруживали температуру компенсации. Причина этого кажущегося парадокса обсуждена в разделе VII.2.4 для смешанных кристаллов $NiFe_2O_4$ — $NiAl_2O_4$.

Магнитные моменты насыщения (в магнетонах Бора) приведены на рис. 22, *а* (кривая *I*) и в таблице XIII.

Таблица XIII

Распределения катионов, постоянные решёток, температуры Кюри, температуры компенсации и магнитные моменты насыщения для системы $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Cr_aO_4$

Содержание Cr (a)	Распределение ионов	Постоянная решётки (A)	Θ (°C)	$T_{комп}$ (°C)	n_B
0	$Fe_{1,00}[Li_{0,50}Fe_{1,50}]O_4$	8,331	680	—	2,47; 2,60 *)
0,50	$Fe_{1,00}[Li_{0,50}Fe_{1,00}Cr_{0,50}]O_4$ . .	8,306	500	—	1,62; 1,50 **)
0,75	$Fe_{0,98}Li_{0,02}[Li_{0,48}Fe_{0,77}Cr_{0,75}]O_4$	8,296	410	—	1,35
1,00	$Fe_{0,94}Li_{0,06}[Li_{0,44}Fe_{0,56}Cr_{1,00}]O_4$	8,292	315	205	0,84
1,25	$Fe_{0,91}Li_{0,09}[Li_{0,41}Fe_{0,34}Cr_{1,25}]O_4$	8,290	214	+38	0,61
1,50	$Fe_{0,80}L_{0,20}[Li_{0,30}Fe_{0,20}Cr_{1,50}]O_4$	8,287	119	—16	0,55
1,60	$Fe_{0,64}Li_{0,36}[Li_{0,14}Fe_{0,26}Cr_{1,60}]O_4$	8,288	167	+11	0,42
1,70	$Fe_{0,54}Li_{0,46}[Li_{0,04}Fe_{0,26}Cr_{1,70}]O_4$	8,290	155	+20	0,22
2,00	$Fe_{0,50}Li_{0,50}[Cr_{2,00}]O_4$	8,288	80±16	+37±15 ***)	0,10

*) Для материала, описанного в разделе IV.
**) Получено для материала, приготовленного из $LiCrO_2$ и Fe_2O_3.
***) Получено из измерений остаточной намагниченности.

Температуры Кюри (Θ) и температуры компенсации ($T_{комп}$) показаны на рис. 24 и в таблице XIII. Постоянные решётки, определённые Брауном, также даны в таблице XIII.

Эффективный g-фактор материала, обладающего температурой компенсации, обнаруживает аномальное поведение в зависимости от температуры. На рис. 25 показаны результаты измерений Ван Уирингена[59, 87] на $Li_{0,5}Fe_{1,25}Cr_{1,25}O_4$.

VII.2. Обсуждение результатов магнитных измерений

VII.2.1. Магнитные моменты насыщения

Зная распределение ионов Li^+ и полагая, что ионы Cr^{+3} занимают только октаэдрические узлы, можно подсчитать магнитные моменты насыщения для случая полного антипараллелизма между магнитными моментами ионов подрешёток A и B. Подсчитанные таким образом моменты (с $g = 2$ и $S = {}^3/_2$ для иона Cr^{3+}) представлены пунктирной кривой II на рис. 22, a.

Для $0 \leqslant a \leqslant 1{,}25$ экспериментальные и вычисленные значения магнитных моментов практически одинаковы. Мы видели, что имеется косвенное рентгенографическое доказательство того, что ионы Cr^{3+} занимают только октаэдрические узлы. Величина магнитного момента $Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_4$ ($a = 0{,}5$), где наличие углов между ионными магнитными моментами внутри подрешётки B очень маловероятно ввиду высокой температуры Кюри (500° С), которая указывает на очень большое и потому пресбладающее взаимодействие AB, показывает, что ион Cr^{3+} действительно вносит 3 магнетона Бора в ферримагнетизм. Неплохое согласие между наблюдаемым и подсчитанным магнитными моментами насыщения для $0 \leqslant a \leqslant 1{,}25$ показывает, что во всей этой области магнитные моменты ионов в узлах A и B практически все антипараллельны друг другу. Расхождение между наблюдаемой и подсчитанной величинами для материалов с $a > 1{,}25$ должно быть объяснено предположением о том, что здесь ионные магнитные моменты внутри одной кристаллографической подрешётки не являются больше параллельными друг другу: тот факт, что m ниже, чем вычисленная величина, показывает, что при 0° К встречаются углы в подрешётке B (см. уравнения (2.18) и (2.19)).

Если бы это расположение было сохранено и при высоких температурах, то, согласно простейшей теории (см. раздел II.2.2) никаких аномальных кривых $\sigma = \sigma(T)$ не должно было бы получаться. Тот факт, что при $a = 1{,}6 - 2{,}0$ аномальные кривые в действительности имеют место, может быть обусловлен либо исчезновением углов при высоких температурах, что возможно по теории Яфета и Киттеля, либо температурной зависимостью γ_2, благодаря чему $\gamma_2 = -1$ при $T_{комп}$. Температурная зависимость отношения взаимодействий пока введена в теорию только Смартом[90].

VII.2.2. Температуры Кюри

Кривая температур Кюри (рис. 24) обнаруживает практически линейный спад между $a = 0$ и $a = 1{,}50$, затем наблюдается подъём, и после прохождения через максимум при $a = 1{,}6$ снова начинается спад. Постоянные решётки уменьшаются между $a = 0$ и $a = 1{,}50$ и снова немного увеличиваются вблизи $a = 2{,}00$ (таблица XIII). Аномалия в изменении температуры Кюри при изменении a не может быть приписана аномалии в изменении постоянной решётки, так как при уменьшении постоянной решётки следовало бы ожидать увеличения температуры Кюри и наоборот.

Если взаимодействие AB велико по сравнению со взаимодействием BB, т. е. пока не встречается никаких углов между магнитными моментами ионов в узлах B, температура Кюри определяется главным образом силой взаимодействий между ионами железа в узлах A и ионами железа или хрома в узлах B и количеством соответствующих соседей. Количества соседей пропорциональны произведениям количеств ионов в каждой из подрешёток, приходящихся на молекулярную единицу. Эти произведения, взятые из колонки 2 таблицы XIII, даны в таблице XIV.

Таблица XIV

Содержание Cr (a)	Произведение		
	$Fe_A \cdot Fe_B$ (1)	$Fe_A \cdot Cr_B$ (2)	$Fe_A \cdot (Fe_B + Cr_B)$ (3)
0	1,50	0,00	1,50
0,50	1,00	0,50	1,50
0,75	$0{,}75_5$	$0{,}73_5$	1,49
1,00	$0{,}52_5$	0,94	$1{,}46_5$
1,25	0,31	$1{,}13_5$	$1{,}44_5$
1,50	0,16	1,20	1,36
1,60	$0{,}16_5$	$1{,}02_5$	1,19
1,70	0,14	0,92	1,06
2,00	0,00	1,00	1,00

Материал с $a = 0{,}5$ имеет заметно более низкую температуру Кюри, чем материал с $a = 0$, несмотря на несколько меньшую величину постоянной решётки. Из того факта, что в обоих случаях произведения $Fe_A \cdot (Fe_B + Cr_B)$ равны, следует, что взаимодействие $Fe_A - Fe_B$ значительно сильнее, чем взаимодействие $Fe_A - Cr_B$.

Это может только частично объяснить внезапный рост температуры Кюри при $a > 1{,}5$ (рис. 24), поскольку цифры в таблице XIV

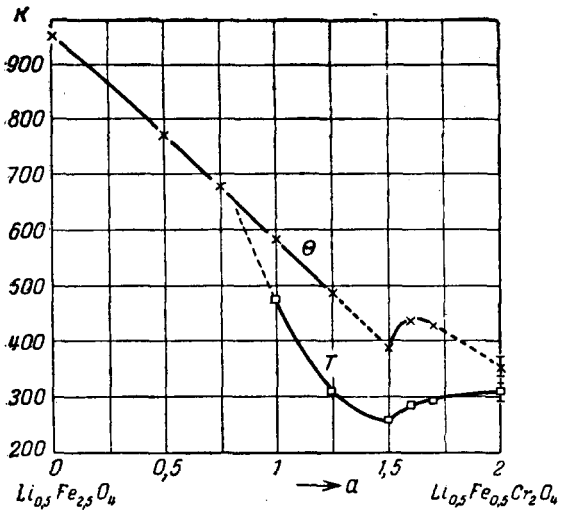

Рис. 24. Температуры Кюри (Θ) и температуры компенсации ($T_{комп}$) для системы $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Cr_aO_4$.

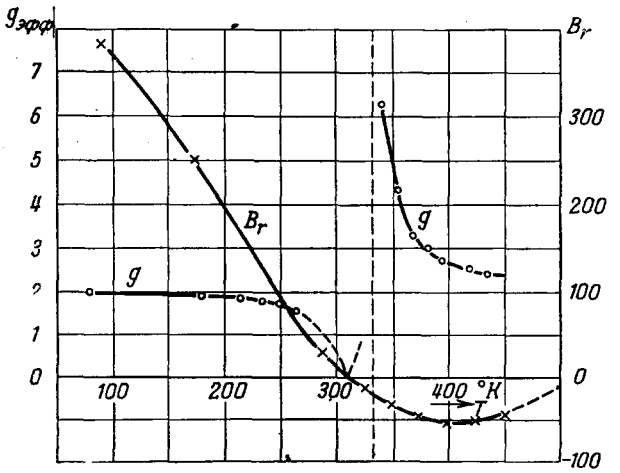

Рис. 25. Остаточная индукция ($B_r=4\pi I_r$, шкала справа) $Li_{0,5}Fe_{1,25}Cr_{1,25}O_4$ в зависимости от температуры: показано изменение знака. Эффективный g-фактор ($g_{эфф}$, шкала слева) $Li_{0,5}Fe_{1,25}Cr_{1,25}O_4$, измеренный Ван Уирингеном [87]. Показана гиперболическая кривая, соответствующая уравнению (4.5).

(столбец 1) обнаруживают нерегулярность, но не рост при $a > 1{,}5$. Более того, температура Кюри при $a = 2{,}00$ несколько больше, чем одна треть температуры Кюри при $a = 0$, тогда как пренебрежение всеми взаимодействиями, исключая взаимодействие $Fe_A - Fe_B$, должно было бы дать $\Theta = 0°$ K.

Цифры столбца 3 таблицы XIV обнаруживают резкий спад при значениях $a > 1{,}5$; это указывает на то, что принятие в расчёт всех взаимодействий AB ещё меньше объясняет рост температуры Кюри. Следовательно, здесь важную роль будут играть взаимодействия BB; из значений n_B для $a > 1{,}25$ уже было ясно, что указанные взаимодействия BB нельзя отбрасывать. Только теория молекулярного поля, обобщённая на случай наличия магнитных ионов двух родов, подобно тому, как Ниссен развил её для других случаев, будет в состоянии более правильно объяснить все эти аномалии количественно.

Температуры компенсации также обнаруживают минимум вблизи значения $a = 1{,}5$. Обсуждение поведения $T_{комп}/\Theta$ в зависимости от a будет проведено в разделе VII.2.3.

VII.2.3. Аномальная температурная зависимость намагниченности насыщения и эффективный g-фактор

Мы видели в разделе II.2, что у ферримагнитной шпинели, содержащей магнитные ионы только одного рода, кривая $\sigma = \sigma(T)$ неелевского типа N (рис. 8, тип e) встречается при значениях x_a/x_b, лежащих между 1 и $(1+\beta)/(1+\alpha)$. Так как в этом случае $|\alpha|$ и $|\beta|$ малы, по сравнению с 1, то ввиду геометрии решётки шпинели местонахождение этого типа кривой, так же как и других аномальных кривых, ограничено узкой областью составов. Это означает, что $T_{комп}$ будет изменяться от 0° K до температуры Кюри при малом изменении состава.

В настоящей системе $T_{комп}$ не сильно зависит от состава выше $a \approx 1{,}25$, где она проходит через минимум. Это связано, во-первых, с аномалией на кривой температуры Кюри, которая была обсуждена в разделе VII.2.2 и, во-вторых, с минимумом величины отношения $T_{комп}/\Theta$.

Рис. 8 указывал, что, в общем, кривая неелевского типа N (рис. 8, кривая e) будет встречаться в ряде смешанных кристаллов, образованных из двух материалов, характеризующихся соответственно кривыми $\sigma = \sigma(T)$ типа d и f, т. е. отношение $T_{комп}/\Theta$ будет в этом случае колебаться в пределах от 0 до 1. Рис. 23 показывает, что в настоящей системе отношение $T_{комп}/\Theta = 1$ при значении a (содержание Cr), немного большем, чем 0,75, уменьшается вплоть до состава с $a = 1{,}25$, а затем вновь возрастает.

Это характерное поведение обусловлено прежде всего внезапным переходом Li^+ в тетраэдрическую подрешётку, который мешает переходу магнитного момента насыщения через нуль при движении

вдоль пунктирной линии *III* на рис. 22,*а*, рассчитанной в предположении, что оба иона Li^+ и Cr^{3+} должны были бы располагаться в октаэдрических узлах. Теория температуры компенсации, обобщённая на случай материала, содержащего магнитные ионы двух родов, была дана К. Ф. Ниссеном [34c].

Намагниченный стержень из материала, имеющего температуру компенсации, подвешенный в слабом горизонтальном поле (меньшем, чем коэрцитивная сила), например, над постоянным магнитом из «феррокдюра» *), будет поворачиваться при переходе через температуру компенсации (при нагревании). Этот очень простой эксперимент является первой наглядной демонстрацией существования нескомпенсированного антиферромагнетизма, или ферримагнетизма.

Практический результат того факта, что $T_{комп}$ в системе не изменяется сильно с изменением состава, заключается в возможности сделать величину $T_{комп}$ менее чувствительной к точному составу и к однородности материала, чем это должно было бы быть в случае, когда явление имело бы место только в узкой области составов. Следовательно, легко приготовить материал для указанного выше эксперимента с удобной $T_{комп}$, т. е. с $T_{комп}$, незначительно превышающей комнатную температуру (например, $Li_{0,5}F_{1,25}Cr_{1,25}O_4$).

Эффективный g-фактор для исследованного типа материала, измеренный в зависимости от температуры, обнаруживает гиперболическое поведение; что находится в согласии с формулой

$$g_{эфф} = 2\,\frac{(M_{полн})_A - (M_{полн})_B}{(M_{спин})_A - (M_{спин})_B}. \qquad (4.5)$$

Эта формула даёт $g_{эфф} = 0$ при $T_{комп}$, но знаменатель обращается в нуль при незначительно отличающейся температуре, приводя к значениям $g_{эфф} = \pm\infty$.

VII.3. Обсуждение распределения катионов

Три серии смешанных кристаллов раздела VI дали кривые $x = x(a)$ (рис. 16,*б*, 18,*б* и 20,*в*) типа, который следует рассматривать как нормальный для тройных или сложных шпинелей. Это означает, что в простых больцмановских выражениях, вроде тех, которые использованы Неелем и Смартом, энергии обмена двух катионов между двумя подрешётками кристалла обычно не очень велики и поэтому мы должны иметь в виду, что распределения ионов, найденные на практике, являются зафиксированными определённым образом в зависимости от скорости охлаждения.

---

*) Материал для постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой, имеющий следующий приблизительный состав: $BaFe_{12}O_{19}$ [78].

В настоящей системе присутствие всех ионов Li^+ в тетраэдрической подрешётке в $Li_{0,5}Fe_{0,5}[Cr_2]O_4$ легко понять, исходя из очень сильной склонности ионов Cr^{3+} к шестикратной координации.

Если мы предположим, что для $Li_A^+ - Cr_B^{3+}$ обменная энергия весьма велика, а для $Li_B^+ - Fe_A^{3+}$ мала, то тогда устойчивость обращённой расстановки в $Fe[Li_{0,5}Fe_{1,5}]O_4$ обусловливается порядком 1 : 3 в октаэдрической подрешётке. Нельзя ожидать, что замещение ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} в этом материале изменит в сколько-нибудь значительной степени факторы, определяющие наиболее устойчивое $Me^+ - Me^{3+}$ распределение (a, u, энергию упорядочения и т. д.), так что наиболее устойчивым распределением при $a = 1,5$ является ещё $Fe[Li_{0,5}Cr_{1,5}]O_4$.

Тот факт, что в этом материале 0,20 Li^+ найдено в тетраэдрических узлах, обусловлен сильной склонностью ионов Cr^{3+} к узлам B, что изменяет $Li^+ - Fe^{3+}$-распределение, замороженное в оставшихся узлах.

Если энергию обмена $Li_A^+ - Cr_B^{3+}$ принять равной $E = \infty$, а другую обменную энергию $Li_A^+ - Fe_B^{3+}$ определить так, чтобы сделать теоретическую кривую распределения совпадающей с брауновской экспериментальной кривой при $a = 1 \div 1,5$ (рис. 22), то получается кривая, подобная кривой V*). Тот факт, что при $a = 0 \div 0,75$ и $a = 1,6 \div 1,7$ экспериментальные величины x ближе к 0 и 0,5 соответственно, чем теоретические величины, ясно указывает на влияние ближнего порядка в подрешётках A и B соответственно. Ясно, что в области $a = 1 \div 1,5$ ближним порядком нельзя пренебречь, однако здесь энергии упорядочения, достигаемые в обеих подрешётках, вероятно, компенсируют одна другую [14].

VIII. ФЕРРИМАГНИТНЫЕ ШПИНЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМИНИЙ

VIII.1. Обсуждение опубликованных данных о системах $Fe^{II}Fe^{III}_{2-a}Al_aO_4$ и $MgFe^{III}_{2-a}Al_aO_4$

Небольшая часть системы феррит железа — алюминат железа ($Fe^{II}Fe^{III}_{2-a}Al_aO_4$) была изучена Гийо и Мишелем [55, 91] в случаях, когда $a = 0 \div 0,2$.

Магнитные моменты насыщения, определённые у четырёх материалов, уменьшались линейно с увеличением a и были очень близки к значениям $n_B = 4 - 3a$.

---

*) Автор благодарит Д. С. Смарта за дискуссию по этому вопросу и за выполнение указанных расчётов.

Гийо [55] предполагает, что имеет место какое-либо одно из следующих двух ионных распределений: 1) Al^{3+} постепенно замещает Fe^{3+} в октаэдрической подрешётке; 2) Al^{3+} постепенно замещает Fe^{2+} в октаэдрической подрешётке, при этом равное количество ионов Fe^{3+} в тетраэдрической подрешётке превращается в ионы Fe^{2+}.

Он констатирует, что результаты опытов согласуются с теорией Нееля, т. е. могут быть объяснены на основе этих ионных распределений, если сделано дополнительное предположение о том, что ионные магнитные моменты подрешёток A и B полностью антипараллельны; последнее предположение в данном случае несомненно оправдано.

Общая формула рассматриваемой системы такова:

$$Fe^{II}_{y}Al_{x}Fe^{III}_{1-x-y}\left[Fe^{II}_{1-y}Fe^{III}_{1-a+x+y}Al_{a-x}\right]O_4. \qquad (8.1)$$

Отсюда, беря $g_{Fe^{2+}} = 2$, мы находим магнитный момент насыщения:

$$n_B = |m_b - m_a| \text{ и } m_b - m_a = 4 - 5a + 10x + 2y. \qquad (8.2)$$

Первое предположение Гийо, т. е. $x = 0$, $y = 0$, дало бы $n_B = 4 - 5a$, следовательно, оно неправильное.

Это не означает, однако, что его второе предположение ($x = 0$; $y = a$) является единственно правильным предположением, потому что имеется ещё одно распределение катионов, которое может объяснить экспериментальные данные, а именно: $x = 0{,}2a$; $y = 0$. Последнее распределение кажется более вероятным по следующим причинам.

1) Если все ионы Al^{3+} занимают узлы B и обменная энергия $Fe^{3+}_{A} - Fe^{2+}_{B}$ не исключительно мала, можно ожидать, что обмен такого рода, который является лишь электронным переходом, столь лёгок, что при низких температурах практически наиболее устойчивым распределением является распределение с ионами Fe^{2+} в узлах B, аналогично тому, что имеет место в Fe_3O_4.

2) У $Fe^{II}Fe^{III}AlO_4$ ($a = 1$) большое уменьшение проводимости при отжиге [22], так же как и вид рентгенограмм [9], указывают на то, что это соединение имеет формулу

$$Fe^{III}_{1-x}Al_{x}\left[Fe^{II}Fe^{III}_{x}Al_{1-x}\right]O_4$$

с $x \leqslant 0{,}1$.

Поэтому мы ожидаем, что также и при $0{,}04 < a < 0{,}2$ в тетраэдрических узлах мы скорее найдём небольшую часть ионов Al^{3+}, чем ионов Fe^{2+}.

Система $MgFe_{2-a}Al_aO_4$ была исследована Джонсом и Робертсом [57]; в противоположность Джонкеру [92] они не обнаружили здесь

интервала смесимости. Мы можем объяснить это расхождение только предположением о том, что их материалы *) были охлаждены

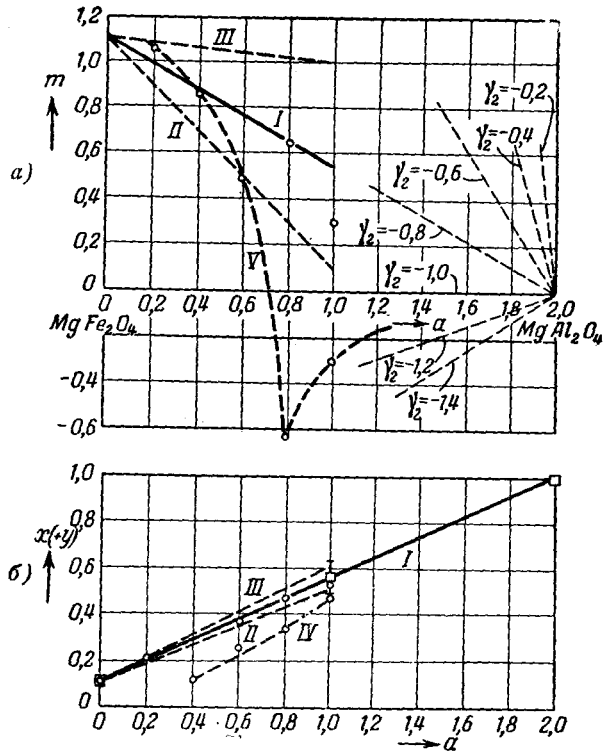

Рис. 26. *а*) Магнитные моменты насыщения системы $MgFe_{2-a}Al_aO_4$ (Джонс и Робертс). Эспериментальные точки лежат вокруг линии *I* и между линиями *II* и *III*. Кривая *V* — гипотетическая кривая, идущая через экспериментальные точки, у которой *m* меняет знак в результате наличия углов в подрешётке *B*. Линии, обозначенные индексами от $\gamma_2 = -0,2$ до $\gamma_2 = -1,4$, рассчитаны из (2.19) для распределения катионов линии *I* рис. 26, *б*. *б*) Значения $x+y$ и в некоторых случаях только x в формуле

$$Mg_xAl_yFe_{1-x-y}[Mg_{1-x}Al_{a-y}Fe_{1-a+x+y}]O_4,$$

вычисленные по значениям магнитных моментов насыщения. Линии *I*, *II* и *III* соответствуют тем же линиям рис. 26, *а*. Кривая *IV* — значения при полностью антипараллельных магнитных моментах подрешёток *A* и *B*. □ — значения, определённые с помощью нейтронной диффракции (Бэкон и Робертс).

после спекания значительно быстрее. Магнитные моменты насыщения (значения при 20° К) показаны на рис. 26, *а*.

*) Метод приготовления до сих пор не опубликован. (См. [57].)

Общая формула этих материалов такова:

$$Mg_xAl_yFe_{1-x-y}[Mg_{1-x}Al_{a-y}Fe_{1-a+x+y}]O_4. \qquad (8.3)$$

Предполагая вместе с названными выше авторами наличие полного антипараллелизма ионных магнитных моментов в подрешётках A и B, получим:

$$\left.\begin{aligned} n_B &= |m_b - m_a| \\ \text{и} \quad m_b - m_a &= 10(x+y) - 5a. \end{aligned}\right\} \qquad (8.4)$$

Величины $x+y$, подсчитанные таким путём по экспериментальным значениям n_B, приведены на рис. 26, *б*. Полученные точки разбросаны вокруг прямой линии *I*, проходящей через ($x+y=1$; $a=2$) и изменяющейся по закону $x+y=0{,}11+0{,}44_5a$, и лежат между линиями *II* и *III*, для которых $x+y=0{,}11+(0{,}44_5 \pm \pm 0{,}04_5)a$.

Величины x при $a=0$ и $a=2$ были определены Бэконом и Робертсом нейтронографически [58, 93], подобно тому как и величина $x+y$ при $a=1$ *); авторы предположили, что в последнем случае $y=0$ и что ионы Al^{3+} остаются в октаэдрической подрешётке во всей серии, т. е., что переход ионов Mg^{2+} в тетраэдрическую подрешётку происходит почти линейно в зависимости от a, т. е. от содержания Al (рис. 26, *б*, линия *I*).

Разброс точек вокруг линии *I* (рис. 26, *а* и *б*) происходит, по предположению авторов [57], благодаря различной термической обработке отдельных материалов серии.

Кратко обсудим вероятность того, что у некоторых материалов величина m отрицательна. Такая возможность могла бы встретиться в двух случаях.

1) При полностью антипараллельных магнитных моментах подрешёток A и B и при $a=0{,}4-1{,}0$ уравнение (8.4) даёт второе решение для $x+y$, при котором величина m_b-m_a отрицательна; эти величины представлены линией *IV* на рис. 26, *б*. Ввиду однозначности величин $x+y$ при $a=0$, 0,2 и 2,0 это решение может быть, однако, исключено.

2) При значениях $x+y$, отложенных на линии *I* (рис. 26, *б*), m могло бы уменьшаться вдоль линии *V* (рис. 26, *а*), проходя через нуль вблизи $a=0{,}7$, в результате появления углов между магнитными моментами в подрешётке B. Когда такие углы имеют место

$$m = -m_a\left(1+\frac{1}{\gamma_2}\right) \qquad (2.19)$$

*) Последние данные были недавно подтверждены рентгенографически [94].

и это выражение изменяет знак при $\gamma_2 = -1$. В рассматриваемом случае, когда в материалах имеется только один тип магнитного иона, мы можем ожидать, что $|\gamma_2|$ остаётся по величине значительно меньше единицы (например, $<0{,}3$) ввиду геометрии решётки шпинели, так что m никоим образом не будет изменять знак.

Действительно, согласно уравнению (2.19) углы между ионными магнитными моментами в подрешётке B вообще не будут встречаться во всей системе $MgFe_2O_4 - MgAl_2O_4$, пока $|\gamma_2| < 0{,}8$.

VIII.2. Система $Ni^{II}Fe^{III}_{2-a}Al_aO_4$ ($NiFe_2O_4 - NiFeAlO_4$)

VIII.2.1. Экспериментальные данные

Была приготовлена серия смешанных кристаллов $NiFe_{2-a}Al_aO_4$ с $a = 0$, 0,25, 0,45, 0,50, $0{,}62_5$, 0,66, 0,68, $0{,}68_6$, $0{,}68_8$, 0,70, 0,75 и 1,00.

Эти материалы были приготовлены из

Ni (Si 0,02%, Co $0{,}01_8$%, Pb 0,01%),

Fe (C 0,03%),

Al (Si $0{,}01_3$%, Cr $0{,}01_5$%, Pb $\sim$0,01%, Ti $0{,}01_3$%) методом (B). Предварительный обжиг производился в течение 2 часов при 700° C в O_2, спекание — в течение 2 часов при 1350° C в O_2.

Было приготовлено три серии образцов:

1) медленно охлаждённых от 1350° C (только с $a = 0{,}66 - 0{,}75$);

2) отожжённых в течение 16 часов при 1250° C, 16 часов при 1150° C, 16 часов при 1000° C, 45 часов при 600° C при скорости охлаждения между этими температурами и ниже их около $\frac{1}{4}$° C в минуту;

3) закалённых от 1350° C (только при $a = 0 - 0{,}62_5$ и 0,75 — 1,00). По данным анализа содержание $Fe^{2+} < 0{,}1$%.

Рентгенограммы, полученные на диффрактометре Норелко, показали, что все материалы являются чистыми шпинелями. Никаких попыток получить информацию о распределении катионов из рентгенограмм не было сделано.

Намагниченность насыщения была измерена в полях вплоть до 9000 эрстед до 77° K, а в интервале температур от 77 до 20° K измерения были проведены Джонгенбургером в полях вплоть до 23 000 эрстед. Магнитные моменты насыщения для

отожжённых и закалённых образцов показаны на рис. 27 и в таблице XV.

Таблица XV

Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решётки в системе $NiFe_{2-a}Al_aO_4$ ($NiFe_2O_4$ — $NiFeAlO_4$)

Содержание Al (a)	Формула	Постоянная решётки отожжён. (Å)	Θ (°C)	n_B отожжён.	n_B закалён. от 1350° C
0	$NiFe_2O_4$	8,3370±4	580	2,29	2,29
0,25	$NiFe_{1,75}Al_{0,25}O_4$	8,3062±7	506	1,30	1,59
0,45	$NiFe_{1,55}Al_{0,45}O_4$	8,2769±4	465	0,61	1,19
0,50	$NiFe_{1,50}Al_{0,50}O_4$	8,2705±6	430	0,44	0,99
$0,62_5$	$NiFe_{1,37_5}Al_{0,62_5}O_4$	8,2521±7	360	0—0,045	—
0,66	$NiFe_{1,34}Al_{0,66}O_4$	8,2420±20	368	*)	—
0,68	$NiFe_{1,32}Al_{0,68}O_4$	8,2485±1	356	*)	—
$0,68_6$	$NiFe_{1,31_4}Al_{0,68_6}O_4$	8,2388±4		*)	—
$0,68_8$	$NiFe_{1,31_2}Al_{0,68_8}O_4$	8,2387±2	≈340	*)	—
0,70	$NiFe_{1,30}Al_{0,70}O_4$	8,2385±7		*)	—
0,75	$NiFe_{1,25}Al_{0,75}O_4$	8,2329±7	294	0,38	0,58
1,0	$NiFeAlO_4$ . . .	8,1951±7	198	0,64	0,42

*) Интерполяция либо слишком ненадёжна, либо вообще измерения при температуре жидкого водорода не проводились.

Кривые $\sigma/\sigma_{T=0}=f(T/\Theta)$ отожжённых образцов при $a=0-0,62_5$ и 0,75 — 1,00 даны на рис. 28 *). При $a=0,66-0,75$ кривые $\sigma=\sigma(T)$ показаны на рис. 29 *а* — *д* **). Температуры Кюри и постоянные решёток отожжённых образцов приведены в таблице XV.

Материал с $a=1$, $NiFeAlO_4$ был закалён от различных температур: магнитные моменты насыщения его даны в таблице XVI **).

*) Эти эксперименты были проведены Ф. Хершлебом.
**) Эти эксперименты были проведены Дж. Шулкесом.

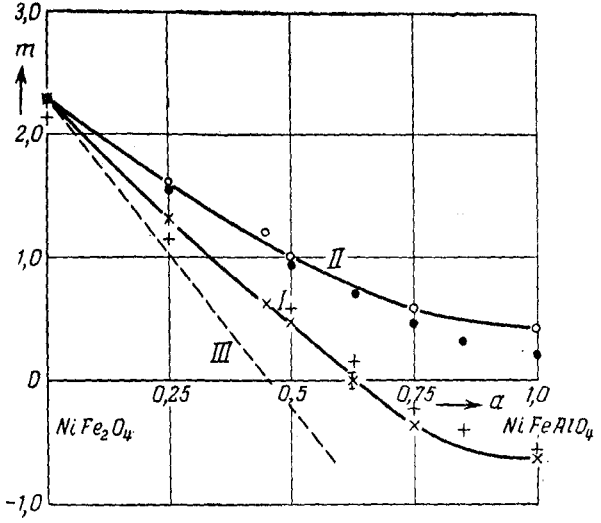

Рис. 27. Магнитные моменты насыщения (m) серии смешанных кристаллов $NiFe_{2-a}Al_aO_4$ в пределах от $a=0$ до $a=1$. Кривая I — экспериментальные значения для отожжённых образцов; $\times$ — наши измерения; $+$ измерения Максвелла и Пиккара. Кривая II—экспериментальные значения для закалённых образцов; $\bigcirc$ — наши измерения на образцах, закалённых от 1350° С; $\bullet$ — измерения Максвелла и Пиккара на образцах, закалённых от 1420° С. Линия III — значения, вычисленные для случая, когда все ионы Ni^{2+} и Al^{3+} находятся в октаэдрической подрешётке.

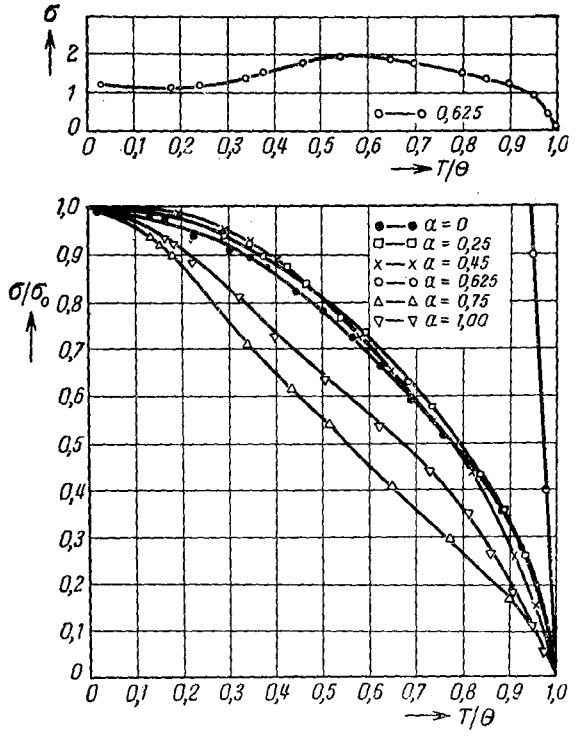

Рис. 28. *а*) Кривые зависимости относительной намагниченности от приведённой температуры (σ/σ_0 от T/Θ) для системы $NiFe_{2-a}Al_aO_4$ при $a=0-0{,}62_5$ и $a=0{,}75-1{,}00$. *б*) Кривая зависимости намагниченности насыщения от приведённой температуры (σ от T/Θ) для $NiFe_{1,375}Al_{0,625}O_4$.

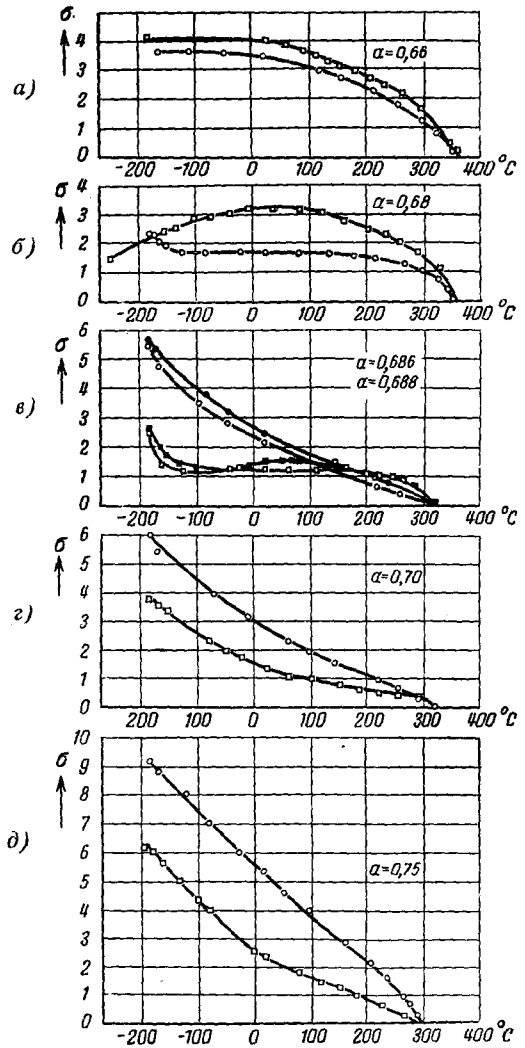

Рис. 29. Кривые зависимости намагниченности насыщения от температуры (σ от T) для системы $NiFe_{2-a}Al_aO_4$ при $a = 0{,}66 - 0{,}75$. □ — до отжига (раздел VIII.2.1, пункт (1)); ○ — после отжига (раздел VIII.2.1, пункт (2)).

Максвелл, Пиккар и Холл [95, 96] исследовали ту же самую систему вплоть до $a = 2{,}0$. Их наиболее поздние данные при

Таблица XVI

Магнитные моменты насыщения $NiFeAlO_4$ в зависимости от температуры закалки

Температура закалки (°C)	Магнитный момент насыщения
1350	0,42
1120	0,08
1020	0,05
1000	0,02
700	0,52
отожжён.	0,64

$a = 0$, 0,25, 0,50, 0,63, 0,75, 0,85 и 1,00 находятся в весьма хорошем согласии с нашими (см. рис. 27). Мак-Гуайр [97] измерял эффективный g-фактор их отожжённых образцов и привёл следующие значения *) :

$a = 0$	0,25	0,50	0,63	0,75	
$g_{эфф} = 2{,}3$	2,7	6,9	3,8	1,5	

VIII.2.2. Обсуждение магнитных моментов насыщения

Наши результаты при $a = 0{,}25$, 0,45, 0,50, $0{,}62_5$, 0,75 и 1,00 были получены впервые. Таблица XV показывает, что величины магнитных моментов насыщения отожжённых образцов имеют минимум вблизи $a = 0{,}62_5$. Если предположить, что при a, равном 0,75 и 1,00, значение m отрицательно, то кривая $m = m(a)$ будет плавной (рис. 27, кривая I). Среди кривых зависимости намагниченности насыщения от температуры, приведённых на рис. 28, имеется одна кривая, имеющая аномальную форму типа кривой c на рис. 8. Можно отметить, что форма кривой изменяется скачкообразно между $a = 0{,}62_5$ и 0,75, что указывает на то, что m изменяет знак между этими составами. Дальнейшее обсуждение кривых $\sigma = \sigma(T)$ проводится в разделе VIII.2.4.

Магнитные моменты насыщения закалённых образцов не обнаруживают минимума и лежат на плавной кривой II, из чего мы выводим, что у закалённых образцов m остаётся положительным во всей серии смешанных кристаллов. Кривые $\sigma = \sigma(T)$ этих материа-

*) Подробности см. в работе [98].

лов, не воспроизведённые здесь, все неелевского типа (Q) и вогнуты по отношению к оси T.

Чтобы доказать, что у отожжённых образцов с $a \geqslant 0{,}75\ m$ является отрицательным, материал с $a = 1{,}0$ был закалён от различных промежуточных температур. Таблица XVI показывает, что минимум в значениях магнитных моментов насыщения встречается при температуре закалки, близкой примерно к 1000° С. Так как скачкообразное изменение распределения катионов в зависимости от температуры может быть исключено как весьма мало вероятное, то это подтверждает, что у отожжённого образца, а, следовательно, также и у материала с $a = 0{,}75\ m$ является отрицательным. Дальнейшее доказательство того, что m изменяет знак вблизи $a = 0{,}62_5$, следует из измерений $g_{эфф}$, проведённых Мак-Гуайром и показавших гиперболическую зависимость $g_{эфф}$ от состава, подобную полученной в описанных выше измерениях $g_{эфф}$ в зависимости от температуры [87].

VIII.2.3. Обсуждение распределения катионов

Общая формула указанных смешанных кристаллов имеет вид

$$Ni_yAl_xFe_{1-x-y}\,[Ni_{1-y}Fe_{1-a+x+y}\,Al_{a-x}]\,O_4, \qquad (8.5)$$

откуда при антипараллельных ионных магнитных моментах подрешёток A и B, предполагая $(g_{Ni^{2+}})_B = 2{,}3$; $(g_{Ni^{2+}})_A = p$ *), мы имеем:

$$n_B = |m_b - m_a| \text{ и } m_b - m_a = 2{,}3 - 5a + 10x + (7{,}7 - p)\,y. \qquad (8.6)$$

Поэтому при $x = 0$, $y = 0$ магнитные моменты насыщения должны были бы следовать пунктирной линии *III* на рис. 27. Опыт показывает, что у отожжённых образцов (кривая *I*) и в ещё большей степени у закалённых образцов (кривая *II*) некоторое количество ионов Ni^{2+} или Al^{3+}, или и тех и других вместе, должно находиться в тетраэдрической подрешётке.

Так как переход ионов Ni^{2+} в узлы A значительно менее способствует росту m, чем переход ионов Al^{3+}, и ввиду недавно найденного рентгенографически распределения ионов у $NiAl_2O_4$ (а именно $Al_{0,76}Ni_{0,24}Ni_{0,76}Al_{1,24}O_4$)[6], кажется несомненным, что в тетраэдрических узлах частично размещаются скорее ионы Al^{3+}, нежели ионы Ni^{2+}.

Распределения катионов могут быть подсчитаны по значениям n_B и эффективных g-факторов методом, описанным в разделе VI. 2. 2. Это было сделано независимо от нас Смартом [99] для системы $NiFe_2O_4 - NiAl_2O_4$ по данным, полученным в Военно-морской

*) См. сноску в разделе VI.2.2.

артиллерийской лаборатории США [96, 97, 98]; результаты показывают, что действительно ионы Al^{3+} скорее, нежели ионы Ni^{2+}, находятся в тетраэдрических узлах.

Максвеллом и Пиккаром недавно было проведено исследование системы $NiFe_{2-a}Ga_aO_4$ ($NiFe_2O_4$ — $NiGa_2O_4$).

Общая формула соединений этой системы эквивалентна формуле (8.5) с заменой иона Al^{3+} на ион Ga^{3+}, и до тех пор, пока никаких углов между ионными магнитными моментами в подрешётке B не возникает, магнитные моменты насыщения n_B определяются формулой (8.6). Известно, что галлий имеет сильную склонность к тетраэдрическим узлам (т. е. $a \geqslant x \gg 0{,}5a$), так что предполагается, что n_B растёт вместе с ростом a, начиная с $NiFe_2O_4$.

Такое поведение было действительно обнаружено: при $a = 0{,}25$ из (8.6) можно вывести, полагая, что все ионы Ni^{2+} занимают узлы B, что узлы B занимают также 32% ионов Ga^{3+} в отожжённых образцах и 38% — в закалённых образцах, при условии, что вышеуказанные предположения являются правильными.

VIII.2.4. Обсуждение формы кривых $\sigma = \sigma(T)$

Чтобы обнаружить материалы, для которых имеют место аномальные кривые $\sigma = \sigma(T)$ типов $b - f$ (см. рис. 8), были приготовлены материалы с $a = 0{,}66$, $0{,}68$, $0{,}68_6$, $0{,}68_8$, $0{,}70$; кривые $\sigma = \sigma(T)$ были измерены как перед отжигом, т. е. после процесса медленного охлаждения, так и после отжига, специально указанного в разделе VIII.2.1. Получены также результаты для $a = 0{,}75$. Рис. 29, $a - д$ показывают, что при $a = 0{,}66$ до и после отжига получается кривая типа b. При $a = 0{,}68$ до отжига появляется кривая типа c (неелевского типа (P)); отжиг переводит эту кривую в кривую аномального типа, которая совершенно не похожа ни на одну кривую, предсказанную Неелем. Последний тип кривой обнаруживается также у материалов с $a = 0{,}68_6$ и с $a = 0{,}68_8$ до отжига; после отжига получаются кривые, похожие на кривые типа f. Кривая последнего типа снова появляется при $a = 0{,}70$ до отжига и изменяется при отжиге, становясь кривой неелевского типа (Q), которая, однако, ещё выпукла по направлению к оси T. Мы получили кривую этого последнего типа и при $a = 0{,}75$ до отжига. Отжиг превращает эту кривую в линейную кривую, также типа (Q). Если мы включим в общее рассмотрение кривые, полученные при других значениях a (рис. 28), то будет видно, что с увеличением a происходит изменение кривых типов a, b и c в кривые типов f и g *).

*) Тот факт, что у отожжённого образца с $a = 0{,}62_5$ получена кривая типа c, а с $a = 0{,}66$ — кривая типа b является, вероятно, следствием того, что скорости охлаждения в течение обработки отжигом у материалов с $a = 0{,}66 - 0{,}75$ были несколько отличны от скоростей охлаждения, применённых при обработке других материалов.

Кривые типа *d* (неелевский тип (*L*)) и *e* (неелевский тип (*N*)) не найдены, но примерные кривые такого типа показаны на рис. 28, *б* и *в*.

Мы покажем, что это явление можно понять, учитывая неоднородность материалов.

Из уравнения (8.2) легко выводится, что изменение величины x на 0,01 ведёт к изменению n_B на 0,1, т. е. к изменению $\sigma_{T=0}$ на 2,6. Из того факта, что наша обработка отжигом ведёт к изменению $\sigma_{T=0}$ на величину порядка 3, мы можем заключить, что это обусловлено изменением — именно уменьшением — x, чуть превышающим 0,01. Рис. 29, *а* — *д* показывает, что этого достаточно, чтобы вызвать заметную разницу в типе кривой $\sigma = \sigma(T)$. Изменение вида кривой от типа *d* (неелевский тип (*L*)) к типу *f*, между которыми должны встречаться кривые типа *e* (неелевский тип (*N*)) с температурами компенсации, колеблющимися от 0° К до температуры Кюри, будет вызывать изменение x самое большее на несколько сотых.

Неоднородность материала, вызываемая местными изменениями x менее, чем на 0,01, следовательно, будет уже приводить к суперпозиции кривых типа *d* с изменяющимися в широких пределах температурами компенсации. Так как измерения магнитного насыщения дают только абсолютное значение спонтанной намагниченности, то такая суперпозиция в результате приводит как раз к появлению кривых типа «гибридных» кривых, обнаруженных при $a = 0{,}68$ (отожжённый материал) и при $a = 0{,}68_6$ и $0{,}68_8$ (медленно охлаждённый материал).

Чтобы показать, что это объяснение является правильным, мы измеряли остаточную намагниченность рассматриваемых материалов при нескольких температурах. Остаточная намагниченность действительно изменяет знак с температурой.

Образцы $FeNiAlO_4$, закалённые от 1020° С и 1000° С, также обнаруживают «гибридные» кривые $\sigma = \sigma(T)$ указанного выше типа; здесь также остаточная намагниченность изменяет с температурой знак.

Небольшой рост σ при приближении к $T = 0°$ К у отожжённого образца с $a = 0{,}62$ (рис. 28, *б*) указывает, что эта кривая $\sigma = \sigma(T)$ является также «гибридной» со средним значением $m_b - m_a$, очень близким к нулю.

Вышеуказанные небольшие местные изменения x будут, конечно, существовать по всей серии смешанных кристаллов и, действительно, во всех ферримагнитных шпинелях имеющееся распределение катионов изменяется с температурой. Кривая $\sigma = \sigma(T)$, следовательно, во всех этих случаях является усреднённой кривой, однако, только у материалов, у которых $m_b - m_a$ меняет знак с температурой, неоднородность может быть обнаружена из кривых зависимости намагниченности насыщения от температуры.

IX. ДРУГИЕ ФЕРРИМАГНИТНЫЕ ОКИСЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХРОМ: СИСТЕМА $Mn^{II}Fe_{2-a}^{III}Cr_aO_4$ ($MnFe_2O_4$ — $MnCr_2O_4$)

IX.1. Введение

На рис. 30 приведены свойства серии смешанных кристаллов $MnFe_{2-a}Cr_aO_4$. *а*) Температуры Кюри (Θ в °К, шкала слева) и постоянные решёток (в Å, шкала справа). *б*) Магнитные моменты насыщения. Кривая *I* — магнитные моменты насыщения (наиболее вероятная кривая); кривые *I* — *III* — магнитные моменты насыщения (другие возможные кривые); линия *II* — значения, вычисленные для случая, когда все ионы Cr^{3+} находятся в октаэдрической подрешётке и между ионными моментами внутри одной из подрешёток нет углов; линия *IV* — магнитные моменты насыщения, вычисленные в тех же предположениях, что и линия *II*, но с моментами ионов Cr^{3+} (в подрешётке *B*), параллельными моментам ионов в подрешётке *A*. *в*) $\sin\psi$ для углов $180°-2\psi$, встречающихся между направлениями ионных магнитных моментов в подрешётке *B* для случаев *I* и *III* рис. 30,*б*. На кривой *III* выше $a = 1{,}8$

$$\sin\psi = 1, \quad \text{но} \quad \sin\varphi < 1.$$

Общая формула серии смешанных кристаллов $MnFe_2O_4$ — $MnCr_2O_4$ имеет вид

$$Cr_x(Fe^{III} + Mn^{II})_{1-x}[(Fe^{III} + Mn^{II})_{2-a+x}Cr_{a-x}]O_4, \qquad (9.1)$$

откуда при полностью антипараллельных ионных магнитных моментах подрешёток *A* и *B* получаем:

$$n_B = |m| = |m_b - m_a|$$

и

$$m = m_b - m_a = 5 - 2a + 4x.$$

Мы видели, что ионы Cr^{3+} имеют сильную склонность к шестикратной координации: при $x = 0$, $m_b - m_a = 5 - 2a$ (рис. 30, линия *I'*).

Для $MnCr_2O_4$ ($a = 2$) из имеющейся литературы известно значение[100] $n_B = 1{,}5$, измеренное при температуре жидкого гелия. Мы предполагаем, что расхождение со значением $5 - 2a = 1{,}0$ должно объясняться не предположением $x = 0{,}12_5$, а существованием углов между ионными магнитными моментами внутри подрешётки *A* или *B*.

При наличии углов в подрешётке *A* уравнение (2.18) даёт $\alpha_2 = -1{,}33$, но такое значение является очень маловероятным по геометрическим соображениям. Было предположено, что величина взаимодействия Mn — O — Mn обычно не намного превосходит

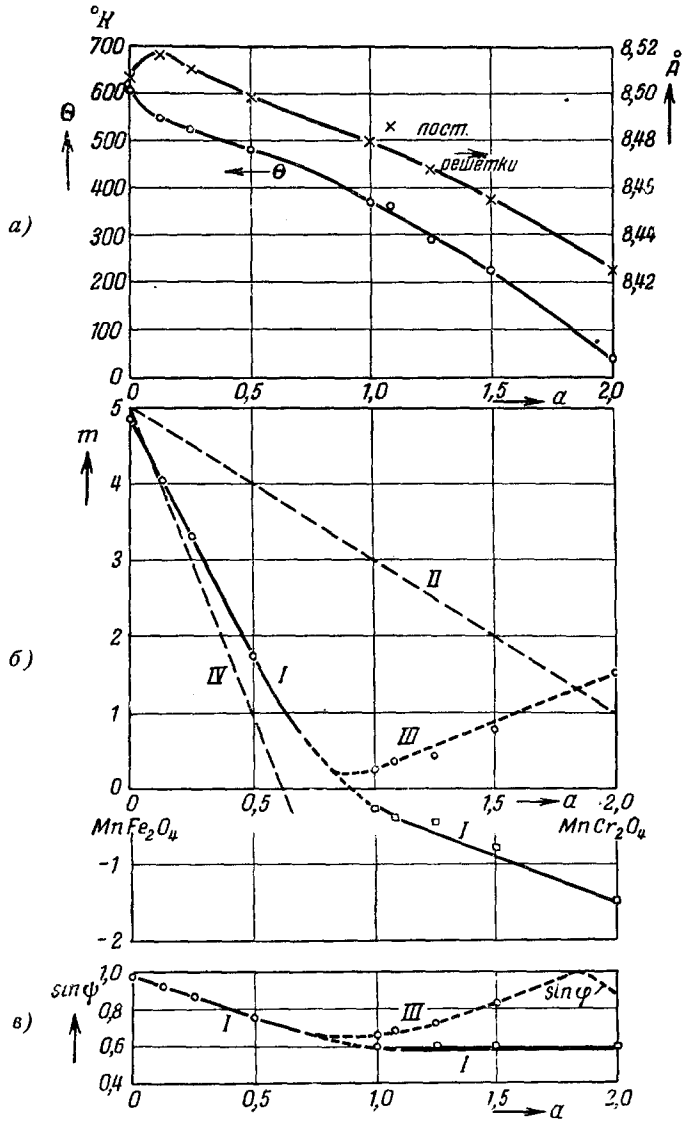

Рис. 30. Свойства серии смешанных кристаллов $MnFe_{2-a}Cr_aO_4$.

взаимодействие Mn — O — Cr, что равносильно указанному геометрическому аргументу.

Если углы между магнитными моментами встречаются в подрешётке B, то m будет меньше 1, т. е. — 1,5. В этом случае в системе $MnFe_2O_4$ — $MnCr_2O_4$ в результате существования этих углов m будет проходить через нуль.

IX.2. Экспериментальные данные

Была изготовлена серия смешанных кристаллов состава $MnFe_{2-a}Cr_aO_4$ с $a = 0$, 0,12; 0,25; 0,50; 1,00; $1{,}08_5$; 1,25 и 1,50.

Были использованы следующие материалы:

$MnCO_3$ (Na < приблизительно 0,1%, Mg 0,01%),

Fe (Ni $0{,}01_6$ %),

CrO_3 (Ca < приблизительно 0,2%, Cu $0{,}01_2$%, Si 0,01%).

Раствор азотнокислого хрома был приготовлен так, как это описано в разделе VII.1. Требуемое весовое количество этого раствора добавляется к раствору определённых весовых количеств Fe и $MnCO_3$ в разбавленной HNO_3. В дальнейшем приготовление материала велось по методу (C); предварительный обжиг проводился в течение 2 часов при 700° C, а спекание — в течение 2 часов при 1250° C.

Спекание проводилось в атмосфере, содержащей N_2, H_2 и CO_2 в различных пропорциях. Для всех образцов были получены рентгенограммы; содержание кислорода было определено для тех образцов, рентгенограммы которых обнаруживали только шпинельные линии. Окончательное установление содержания кислорода было выполнено так, как описано в разделе VI.4.

Магнитные исследования были проведены на образцах, которые имели следующий избыток содержания кислорода:

a	0	0,12	0,25	0,50	1,00	$1{,}08_5$	1,25	1,50
Весовых % кислорода	+0,007	—0,075	—0,025	+0,05	—0,015	+0,05	+0,03	+0,01

(Знак минус указывает на недостаток кислорода.)

Рентгенограммы, полученные на диффрактометре Норелко с использованием K_α излучения Mo, показали для всех составов только отражения от структуры шпинели. Никаких данных о распределении катионов из этих рентгенограмм не было получено.

Были измерены намагниченности насыщения в зависимости от температуры. Кривые $\sigma = \sigma(T/\Theta)$ показаны на рис. 31, *а* и *б*.

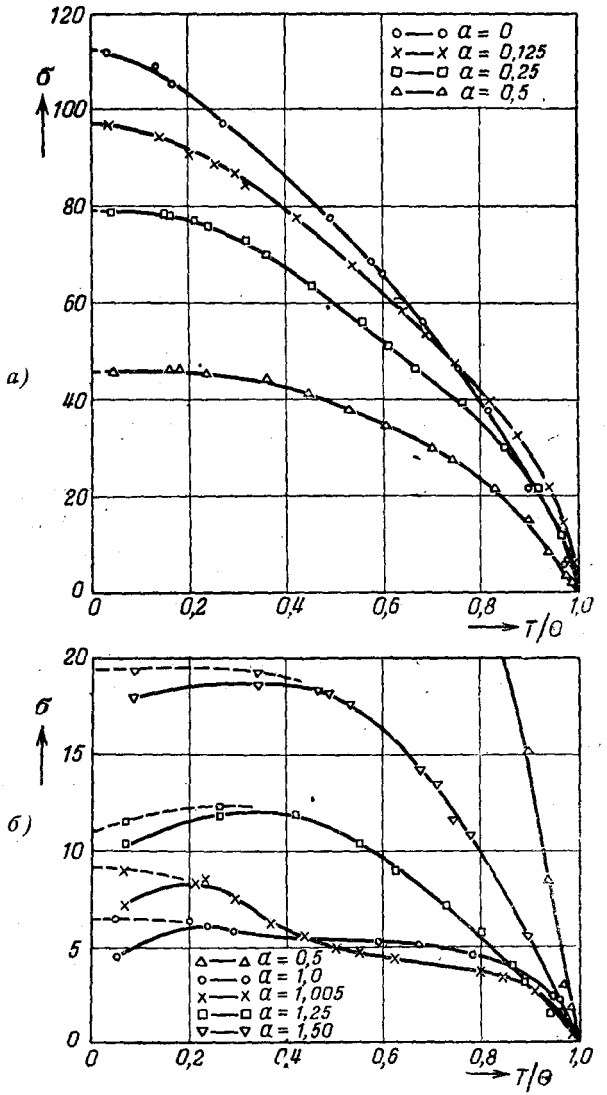

Рис. 31. *а*) и *б*) Кривые зависимости намагниченности насыщения от приведённой температуры для системы $MnFe_{2-a}Cr_aO_4$. Значения вплоть до 77° К были измерены в полях до 6000 эрстед, а значения при 77° и 20° К — в полях вплоть до 2300 эрстед. При $a = 1 - 1{,}5$ сплошные кривые представляют собой измерения при 6000 эрстед, пунктирные линии — измерения при 23 000 эрстед.

Магнитные моменты насыщения приведены на рис. 30, *б* и в таблице XVII; температуры Кюри и постоянные решёток указаны на рис. 30, *а*.

Таблица XVII

Температуры Кюри, постоянные решётки и магнитные моменты насыщения в системе $MnFe_{2-a}Cr_aO_4$

Содержание Cr_a	Формула	Температура Кюри Θ (°C)	Постоянная решётки (Å)	Магнитный момент насыщения n_B
0	$MnFe_2O_4$	330	8,5074±2	4,85
$0,12_5$	$MnFe_{1,87_5}Cr_{0,12_5}O_4$	272	8,5185±1	4,04
0,25	$MnFe_{1,75}Cr_{0,25}O_4$	247	8,5107±3	3,28
0,50	$MnFe_{1,50}Cr_{0,50}O_4$	210	8,4977±2	1,73
1,00	$MnFeCrO_4$	97	8,4809±2	0,25
$1,08_5$	$MnFe_{0,91_5}Cr_{1,08_5}O_4$	88	8,4869±2	0,37
1,25	$MnFe_{0,75}Cr_{1,25}O_4$	15	8,4680±2	(>) 0,45
1,50	$MnFe_{0,50}Cr_{1,50}O_4$	—49	8,4567±1	$0,77_5$
2,00	$MnCr_2O_4$	—233 *)	8,426 **)	1,5 *)

*) См. [106].
**) См. раздел I.2.5.1.

IX.3. Обсуждение результатов

Таблица XVII показывает, что магнитные моменты насыщения m в системе $MnFe_2O_4$ — $MnCr_2O_4$ проходят через минимум и, вероятно, через нуль, подобно тому как это изображено на рис. 30, *б* (кривая *I*): в любом случае все величины, исключая величину для $a = 2$, лежат ниже линии *II*, так что предположение $x \neq 0$ не является существенным для того, чтобы объяснить их.

Максимум в значениях постоянных решёток при $a = 0,12$, вероятно, обусловлен переходом довольно большого количества ионов Mn^{2+} в тетраэдрическую подрешётку в результате введения небольшого количества ионов Cr^{3+} в подрешётку *B*. Линейное уменьшение постоянных решёток при $a > 0,12_5$ показывает, что переход Mn^{2+} в узлы *A* происходит в этой области более плавно.

Возможно, что крутой спад m при $a < 0{,}5$ должен быть приписан возникновению углов между магнитными моментами в узлах B. Тем не менее кажется довольно неожиданным, что даже введение только $0{,}12_5$ Cr понижает магнитный момент насыщения на $0{,}8n_B$. Это явление можно объяснить, подобно максимуму в значениях постоянных решёток, переходом определённого количества Mn^{2+} в узлы A и, таким образом, дальнейшим уменьшением числа взаимодействий $Fe_A - Fe_B$, которое вносит наибольший вклад в суммарное взаимодействие AB.

Если магнитный момент насыщения m изменяет знак (линия I), то из (2.19) следует, что $\gamma_2 = -1$ для $m = 0$ и $\gamma_2 = -1{,}43$ для $m = -1{,}5$ ($a = 2{,}0$). Это вполне возможно, если взаимодействие $Cr^{2+} - Cr^{3+}$ намного сильнее, чем взаимодействие $Mn^{2+} - Cr^{3+}$, так что геометрические аргументы в пользу столь малых значений γ_2 теряют силу.

Если бы m не изменяло знака (линии $I - III$), то это означало бы, что γ_2 сначала уменьшается почти до -1, т. е. $\sin\psi$ уменьшается до 0,6, затем $\sin\psi$ увеличивается до 1 при $a = 1{,}8$, после чего должны были бы возникать углы $180° - 2\varphi$ между магнитными моментами ионов в подрешётке A и $\sin\varphi$ должен был бы уменьшаться до 0,9, т. е. α_2 стремилось бы к $-1{,}33$; такое поведение чрезвычайно мало вероятно.

В конце концов всё это наводит на мысль о том, что возможность существования положительного взаимодействия $Fe_A - Cr_B$, которое было бы положительным, не может быть исключена.

В разделе II.3.3 мы видели, что сверхобменное взаимодействие между ионом, имеющим менее пяти $3d$-электронов, и ионом, имеющим пять $3d$-электронов, может быть либо положительным, либо отрицательным: в системе $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2O_4$ (постоянные решёток равны приблизительно 8,3 Å) взаимодействия $Fe_A - Cr_B$ отрицательны, однако возможно, что в рассматриваемой нами системе, где при $a < 0{,}5$ постоянные решёток порядка 8,5 Å, это взаимодействие является положительным.

Линия IV изображает магнитные моменты насыщения для случая, когда ионы Cr_B^{3+} должны были бы иметь магнитные моменты, параллельные магнитным моментам ионов в подрешётке A. Как мы видели, весьма вероятно, что ионы Mn^{2+} переходят в подрешётку A, когда a растёт, так что в этом случае число положительных взаимодействий $Fe_A - Cr_B$ может быстро уменьшаться с увеличением a, т. е. магнитные моменты насыщения будут, как можно предполагать, отклоняться от линии IV при увеличении a.

Среди кривых зависимости намагниченности насыщения от температуры не имеется ни одной из аномальных кривых, предсказанных Неелем: при $a = 1{,}25$ σ уменьшается с уменьшением температуры, но это, вероятно, является только результатом того, что насыщающее поле величиной в 23 000 эрстед уже недостаточно.

Изменение знака m без появления аномальных кривых типов, показанных на рис. 8, ожидалось у серии смешанных кристаллов, у которых имеются углы между магнитными моментами ионов в одной из подрешёток (например, B) при всех температурах (раздел II.2.2).

Возможно, что настоящая серия является примером такого случая.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Bragg, Nature **95**, 561 (1915); Phil. Mag. **30**, 305—315 (1915).
2. S. Nishikawa, Proc. Tokyo math.-phys. Soc. **8**, 199—209 (1915).
3. International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham **1**, 340 (1952).
4. P. P. Ewald and C. Hermann, Strukturberichte, 350 (1913—1926).
5. J. Robin and J. Bénard, Gomptes Rendus **234**, 734—735 (1952).
6. F. C. Romeijn, Philips. Res. Rep. **8**, 304—342 (1953).
7. G. H. Jonker, в печати.
8. T. F. W. Barth and E. Posnjak, Zeits. Krystallogr. **82**, 325—341 (1932).
9. E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann, J. chem. Phys. **15**, 174—180 (1947).
10. F. Bertaut, J. Phys. et Rad. **12**, 252—255 (1951).
11. W. Rüdorff and B. Reuter, Zeits. anorg. Chem. **253**, 194—208 (1947).
12. P. B. Braun, Nature **170**, 1123 (1952).
13. E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, Physica **8**, 979—987 (1941), E. J. W. Verwey, Nature **144**, 327 (1939).
14. P. B. Braun, Physica, в печати.
15. G. Aminoff, Zeits. Krystallogr. **64**, 475—490 (1926).
16. L. Weil, F. Bertaut and L. Bochirol, J. Phys. et Rad. **11**, 208—212 (1950).
17. T. R. Mc Guire, L. N. Howard and J. S. Smart, Ceramic Age **60** (1), 22—24 (1952).
18. Результаты, ещё не опубликованные автором.
19. B. Mason, Amer. Min. **32**, 426—441 (1947).
20. E. J. W. Verwey, F. de Boer and J. H. van Santen, J. chem. Phys. **16**, 1091—1092 (1948).
21. J. H. van Santen, частное сообщение.
22. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman and F. C. Romeijn, J. chem. Phys. **15**, 181—187 (1947).
23. E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 531—540 (1936).
24. J. H. de Boer, J. H. van Santen and E. J. W. Verwey, J. chem. Phys. **18**, 1032—1034 (1950).
25. L. Néel, Comptes Rendus **230**, 190—192 (1950).
26. R. Pauthenet and L. Bochirol, J. Phys. et Rad. **12**, 249—251 (1951).
27. J. H. van Vleck, Rev. Mod. Phys. **17**, 27—47 (1945); Physica **15**, 197—206 (1949).
28. P. Weiss, J. Phys. **(4) 6**, 661—690 (1907).
29. P. Weiss and R. Forrer, Ann. de Phys. **10** (12), 279—374 (1929).
30. G. Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2248 (1909); H. Forestier, Ann. Chim. **10**, 9, 57 (1925); J. L. Snoek, Philips Tech. Rev. **8**, 353—360 (1946).

31. L. Néel, Ann. de Phys. **3**, 137—198 (1948).
32. J. Phys. et Rad. **12**, 160 (1951).
33. Y. Yafet and C. Kittel, Phys. Rev. **87**, 290—294 (1952).
34a. K. F. Niessen, Physica **17**, 1033—1047 (1951).
34b. K. F. Niessen, Physica **18**, 449—468 (1952).
34c. K. F. Niessen, Physica **19**, 445—450 (1953).
34d. K. F. Niessen, Physica **19**, 1127—1132 (1953).
34e. K. F. Niessen, Physica **19**, 1035—1045 (1953).
35. C. G. Shull and J. S. Smart, Phys. Rev. **76**, 1256—1257 (1949).
36. P. W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 350—356, 705—710 (1950).
37. J. H. Van Vleck, J. Phys. et Rad. **12**, 262—274 (1951).
38. G. H. Jonker and J. H. van Santen, Physica **16**, 337—349 (1950).
39. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403—405 (1951).
40. J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. **49A**, 59—71 (1937).
41. A. Fairweather, F. F. Roberts and A. J. E. Welch, Ferrites, Rep. Progr. Phys. **15**, 142—172 (1952); C. Zener and R. R. Heikes, Rev. Mod. Phys. **25**, 191—198 (1953).
42. R. S. Weisz, Ceramic Age **59**, 35—38 (1952).
43. G. W. Rathenau and J. L. Snoek, Philips Res. Rep. **1**, 239 (1946).
44. J. Smiltens, J. chem. Phys. **20**, 990—994 (1952).
45. J. L. Snoek, New Developments in Ferromagnetic Materials, Elsevier Publ. Comp., New York — Amsterdam, 1947 (русский перевод: Я. Сноек, Исследования в области новых ферромагнитных материалов, ИЛ, М., 1949).
46. A. Claassen, Analyt. chim. Acta **2**, 602—605 (1948).
47. G. H. Walden, L. P. Hamett and S. M. Edmunds, J. Amer. chem. Soc. **56**, 350—353 (1934).
48. D. Polder, J. Inst. elect. Engrs. **97**, 246—256 (1950).
49. E. W. Gorter, Comptes Rendus **230**, 192—194 (1950).
50. E. W. Gorter, Nature **165**, 798—800 (1950).
51. R. Pauthenet, Comptes Rendus **230**, 1842—1843 (1950).
52. R. Pauthenet, Ann. de Phys. **7**, 710—747 (1952).
53. C. Guillaud and M. Roux, Comptes Rendus **229**, 1133—1135 (1949).
54a. C. Guillaud and H. Creveaux, Comptes Rendus **230**, 1256—1258 (1950).
54b. C. Guillaud and H. Creveaux, Comptes Rendus **230**, 1458—1460 (1950).
54c. C. Guillaud and M. Sage, Comptes Rendus **232**, 944—946 (1951).
55. C. Guillaud, J. Phys. et Rad. **12**, 239—248 (1951).
56. M. Fallot, неопубликованные данные, цитированные по 31.
57. G. O. Jones and F. F. Roberts, Proc. Phys. Soc., London **B65**, 390 (1952).
58. G. E. Bacon and F. F. Roberts, Acta Cryst. **6**, 57—62 (1953).
59. H. G. Beljers and J. S. van Wieringen, Physica, в печати.
60. H. G. Beljers and J. L. Snoek, Philips Tech. Res. **11**, 313—322 (1950).
61. C. Kittel, Phys. Rev. **76**, 743—748 (1949).
62. H. G. Beljers and D. Polder, Nature **165**, 800 (1950).
63. W. L. Bond, Rev. Sci. Instrum. **22**, 344—345 (1951).
64. L. Néel, Comptes Rendus **230**, 375—377 (1950).
65. L. Néel and P. Brochet, Comptes Rendus **230**, 280—282 (1950).
66. M. Sage and C. Guillaud, Comptes Rendus **230**, 1751—1753 (1950).
67. F. G. Brockmann, Phys. Rev. **77**, 841—842 (1950).

68. C. G. Shull, E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **84**, 912—921 (1951).
69. J. M. Hastings and L. M. Corliss, Rev. Mod. Phys. **25**, 114—121 (1953).
70. L. M. Corliss, J. M. Hastings and F. G. Brockmann, Phys. Rev. **90**, 1013—1018 (1953).
71. H. A. Kramers, Physica **1**, 182—192 (1934).
72. A. Burdese, Ric. Sci. **22**, 259—264 (1952).
73. J. Phys. et Rad. **12**, 237—238 (1951).
74. E. J. W. Verwey, P. B. Braun, E. W. Gorter, F. C. Romeijn and J. H. van Santen, Zeits. phys. Chem. **198**, 6—22 (1951).
75. V. Adelsköld, Arkiv kemi, Min. Geol., **12A**, N29, 1—9 (1938).
76. L. G. Berry, Amer. Min. **36**, 512—514 (1951).
77. C. A. Beevers and M. A. S. Ross, Zeits. Krystallogr. **97**, 57—66 (1937).
78. J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. van Oosterhout, Phil ps Tech. Res. **13**, 194—208 (1952).
79. P. B. Braun, Nature **170**, 708 (1952).
80. H. P. J. Wijn, Nature **170**, 707 (1952).
81. H. Birnbaum and R. K. Scott, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1398—1399 (1950).
82. N. W. Taylor, Zeits. phys. chem. **9B**, 241—246 (1930).
83. K. F. Niessen, частное сообщение.
84. E. W. Gorter, Nature **173**, 123—124 (1954).
85. F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids, Elsevier Publishing Co., Amsterdam — New York, 158—160 (1948).
86. E. Kordes and E. Röttig, Zeits. anorg. chem. **264**, 34—47 (1951).
87. J. S. van Wieringen, Phys. Rev. **90**, 488 (1953).
88. E. W. Gorter and H. A. Shulkes, Physica, в печати.
89. E. W. Gorter and H. A. Shulkes, Phys. Rev. **90**, 487—488 (1953).
90. J. S. Smart, Phys. Rev. **90**, 55—58 (1953).
91. C. Guillaud and A. Michel, J. Phys. et Rad. **12**, 65 (1951).
92. G. H. Jonker, в печати.
93. G. E. Bacon, Acta Cryst. **5**, 684—686 (1952).
94. G. E. Bacon and A. J. E. Welch, Acta Cryst. **7**, 361—363 (1954).
95. L. R. Maxwell, S. J. Pickart and R. W. Hall, Phys. Rev. **91**, 206 (1953).
96. L. R. Maxwell and S. J. Pickart, Phys. Rev. **92**, 1120—1126 (1953).
97. T. R. Mc Guire, Phys. Rev. **91**, 206 (1953).
98. T. R. Mc Guire, Phys. Rev. **93**, 682—636 (1954).
99. J. S. Smart, частное сообщение.
100. W. G. Schindler, T. R. McGuire, L. N. Howard and J. S. Smart, Phys. Rev. **86**, 599 (1952).