

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ
И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ОКСИДОВ

Е. В. Гортер*)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	279
I. Структура шпинели	282
II. Теория ферримагнетизма	300
III. Экспериментальные методы	315
IV. Экспериментальное доказательство правильности гипотезы Нееля: ферриты	322
V. Эксперименты по угловой зависимости сверхобменного взаимодей- ствия	335
VI. Магнитный момент насыщения и кристаллохимия ферримагнитных шпинелей, содержащих титан. VII. Ферримагнитные окислы, содержащие хром: система $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-a}\text{Cr}_a^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$). VIII. Фер- римагнитные шпинели, содержащие алюминий. IX. Другие ферримагнитные окислы, содержащие хром: система $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}_{2-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$ ($\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnCr}_2\text{O}_4$).	

ВВЕДЕНИЕ

В значительной степени благодаря работам Сноэка «ферриты», т. е. окислы с формулой $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{Me}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, становятся всё более и более важными как материалы для высокочастотных сердечников, потому что они сочетают в себе полезные ферромагнитные свойства с высоким электросопротивлением. В вышеуказанной формуле Me^{II} представляет собой либо двухвалентный ион Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg ($0,5\text{Li} + 0,5\text{Fe}^{\text{III}}$), либо два или более ионов этих металлов в случае смешанных кристаллов. В последние годы были подробно исследованы основные ферромагнитные свойства ферритов. В дальнейшем мы будем иметь дело с намагниченностью насыщения этих ферритов и подобных им материалов.

*) E. W. Gorter, Philips Research Reports 9, № 4, 295—320; № 5, 321—365; № 6, 403—443 (1954). Перевод с английского А. С. Пахомова и Н. А. Смолькова.

Практически все эти материалы имеют ту же кристаллическую структуру, что и минеральная шпинель, структура которой (Брэгг, 1915) может рассматриваться как кубическая почти плотная упаковка ионов кислорода ($r = 1,32 \text{ \AA}$) с металлическими ионами, имеющими радиусы $0,4-1,0 \text{ \AA}$, распределёнными по междоузлиям двух родов (A и B), которые окружены 4 и 6 кислородными ионами соответственно. (Указанные междоузлия мы будем в дальнейшем называть узлами подрешёток A и B .) Структура шпинели описана во всех деталях в разделе I.1.

Рентгеновские и теоретические исследования, главным образом Вервея и его сотрудников, показали, что распределение различных металлических ионов между узлами A и B определяется, главным образом, кулоновской энергией, включая также энергию упорядочения внутри каждой подрешётки A и B и индивидуальной склонностью определённых ионов к четырёх- или шестикратной координации. Часто в обоих типах узлов решётки встречаются одинаковые ионы. Указанные исследования суммированы в разделе I.2.

Ферромагнитный момент на молекулярную единицу, полученный из измерений намагничённости насыщения σ при низких температурах, не является просто суммой магнитных моментов отдельных ионов, но значительно меньше её; $ZnFe_2O_4$ и $CdFe_2O_4$ не являются даже ферромагнетиками. Неель в 1948 г. дал теорию этих материалов, используя основное допущение о том, что в них преобладает отрицательное взаимодействие AB между магнитными моментами подрешёток A и B , обуславливающее антипараллельную ориентацию этих моментов, так что результирующий магнитный момент m равен разности между магнитными моментами подрешёток A и B . Этот нескомпенсированный антиферромагнетизм Неель называет ферримагнетизмом*). С помощью этой теории он смог объяснить те данные о восприимчивости и насыщении, которые имелись в его распоряжении к тому времени, и предсказал обнаружение нескольких типов аномальных кривых температурной зависимости намагничённости, которые он ожидал встретить в случае, когда парциальные магнитные моменты подрешёток A и B не сильно отличаются друг от друга. Такое аномальное поведение может иметь место только в случае ферримагнетизма.

Одинаково отрицательные взаимодействия AA и BB могут быть либо незначительными по сравнению со взаимодействием AB , так что магнитный момент каждой подрешётки является суммой моментов ионов, входящих в эту подрешётку, либо они могут быть

*) Мы сохраняем в переводе применяемый Гортером термин «ферримагнетизм», но считаем необходимым заметить, что этот термин не получил в научной литературе общего признания (см. по этому вопросу статью Я. Г. Дорфмана в Изв. АН СССР, сер. физич. **16**, 4, 412 (1952)). (Примечание переводчиков.)

сравнимы со взаимодействием AB , и в этом случае магнитный момент одной из подрешёток меньше, чем сумма магнитных моментов составляющих её ионов. Яфет и Киттель (1952) показали теоретически, что в этом случае указанная подрешётка расщепляется на 2 или 4 различные части: в каждой из этих частей ионные магнитные моменты параллельны друг другу, но моменты разных частей образуют между собой углы.

Природа обменной связи заключается в косвенном обменном взаимодействии, включающем в себя диамагнитные ионы кислорода; теория этого обмена была изложена Крамерсом в 1934 г. Теория Андерсона (1950 г.) указывает, что сила этого сверхобменного взаимодействия зависит от угла (ион металла) — (ион кислорода) — (ион металла). Обе теории рассмотрены в разделе II.

Целью настоящего исследования было прежде всего получение экспериментальных доказательств теории Нееля. Результаты наших измерений намагниченности насыщения ряда серий смешанных кристаллов со структурой шпиннели почти все могут быть объяснены теорией Нееля. Для группы материалов, которые по большей части имеют относительно высокие температуры Кюри, результирующие магнитные моменты находятся в согласии с теорией, развитой для случая преобладающего взаимодействия AB .

В ряде случаев картина распределения ионов, получающаяся из наших измерений, оказывается отличной от той, которую можно было бы ожидать, исходя из сведений о структуре бинарных шпиннелей. Распределение катионов в большинстве случаев можно понять из статистического рассмотрения, допуская определённый порядок в стремлении катионов занять позиции A внутри серии соединений. В некоторых случаях влияние степени ближнего порядка является заметным.

В одной серии это можно было подтвердить с помощью рентгеновской дифракции, в другом случае, чтобы найти распределение ионов, в дополнение к данным о насыщении были использованы данные об эффективном g -факторе. Были найдены некоторые аномальные кривые $\sigma = \sigma(T)$, предсказанные Неелем, в серии, в которой m меняет знак с изменением состава. Найдено, что отсутствие в этой серии тех кривых $\sigma = \sigma(T)$, для которых σ равно нулю при некоторой температуре между 0°K и температурой Кюри, обусловлено неоднородностью распределения катионов. В другой системе мы нашли материалы, у которых такие кривые $\sigma = \sigma(T)$ имеют место. Результаты измерений для другой группы материалов, имеющих относительно низкие температуры Кюри, находятся в соответствии с теорией, развитой для случая сравнимых по величине взаимодействий AB и BB . В одной системе результирующий момент m изменяет знак, чего не должно было бы быть при любом распределении ионов, если допускается параллельность ионных магнитных моментов в каждой подрешётке.

Обсуждаются экспериментальные данные о зависимости силы взаимодействия от угла (ион металла) — (ион кислорода) — (ион металла) и показывается, что наличие такой зависимости даёт возможность объяснять значения результирующих моментов в других кристаллических структурах.

I. СТРУКТУРА ШПИНЕЛИ

I.1. Геометрия решётки шпинели

Так как мы будем подробно рассматривать магнитные свойства оксидных шпинелей в зависимости от кристаллической структуры, мы дадим более полное, нежели имеющееся в литературе, описание этой структуры, обращая внимание на те черты, которые интересны в связи с указанными магнитными свойствами.

Поскольку будут обсуждаться только окислы, то везде далее вместо термина «анион» будет подставлено выражение «ион кислорода».

Кристаллическая структура минерального магнетита (Fe_3O_4) и шпинели (MgAl_2O_4) была определена в 1915 г. У. Х. Брэггом¹ и одновременно с ним Нишикава².

Пространственная группа их O_h^7 — $F3dm$ (кубическая)³. Позиции атомов в структуре шпинели таковы⁴:

8-кратная позиция: 8 ионов металла в $(a)^*$ $0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$
16-кратная позиция: 16 ионов металла в $(d)^*$ $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8},$
 $\frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8};$

32-кратная позиция: 32 иона кислорода в (e)

$u, u, u; u, \bar{u}, \bar{u}; \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u; \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u;$
 $\bar{u}, u, \bar{u}; \bar{u}, \bar{u}, u; \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u; \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u;$

с трансляциями $+(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Центр симметрии существует в каждой точке 16-кратной позиции.

Элементарная ячейка, очевидно, содержит восемь молекулярных единиц или «молекул» MgAl_2O_4 или, в более общем виде, Me_3O_4 , если Me представляет собой несколько металлических ионов в определённой пропорции.

Из наличия трансляций $+(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ видно, что элементарная ячейка (куб с ребром, равным a) состоит из двух различных групп по четыре куба с рёбрами $\frac{1}{2}a$ (октанты) и идентичными ионными позициями.

*) В нескольких публикациях были использованы другие позиции элементарной ячейки, в которой имеется 8 ионов металла в $(8f)$ и 16 ионов металла в $(16c)$.

Ионные позиции различны в двух октантах, разделяющихся гранью, и идентичны в октантах, разделяющихся только ребром. Следовательно, простейшая картина получается, если выделяются только позиции ионов в двух смежных октантах (рис. 1).

Рис. 1 выбран из «идеализированной» структуры с параметром кислорода $u = \frac{3}{8}$. В действительности u обычно несколько больше:

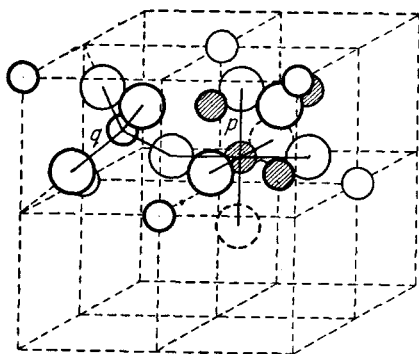


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры шпинели. Показаны позиции ионов только в двух октантах. Пунктирные кружки принадлежат другим октантам. Сплошные линии показывают четырехкратную и шестикратную координации соответствующих позиций металлических ионов. Здесь и далее большие кружки — ионы кислорода; малые заштрихованные кружки — ионы металла в октаэдрических узлах; малые незаштрихованные кружки — ионы металла в тетраэдрических узлах. Рисунок

сделан для случая $u = \frac{3}{8}$.

при $u > \frac{3}{8}$ ионы кислорода сдвигаются с их идеальных позиций в направлении $[111]$ от ближайшего тетраэдрического иона. Радиусы ионов на рис. 1—5 совершенно произвольны и, пожалуй, слишком малы по масштабу.

Из рис. 1 видно, что каждый октант содержит на пространственных диагоналях четыре иона кислорода (большие сферы), которые лежат в углах тетраэдра и образуют, таким образом, гранецентрированную кубическую решётку при $u = \frac{3}{8}$ и четыре взаимно проникающие гранецентрированные решётки при $u \neq \frac{3}{8}$. Октант, расположенный слева, содержит в центре ион металла (малая сфера, незаштрихованная) в позиции $(8a)$, лежащий в центре тетраэдра из кислородных ионов. Мы будем называть этот ион ионом, находящимся в тетраэдрическом узле, или тетраэдрическим ионом. В октанте справа видны четыре металлических иона (малые сферы, заштрихованные) в позиции $(16d)$, каждый из которых окружён октаэдром, образованным шестью ионами кислорода. Мы

будем называть каждый такой ион ионом, находящимся в октаэдрическом узле, или октаэдрическим ионом.

Каждый октант, сверх этого, содержит металлические ионы в позиции (8a) (т. е. тетраэдрические ионы) во всех остальных углах таким образом, что ближайшие соседние тетраэдрические ионы (т. е. ионы в углах и центре левого октанта) не разделяются друг от друга ионом кислорода.

Рис. 2 и 3 показывают позиции металлических ионов только в тетраэдрических узлах и только в октаэдрических узлах соот-

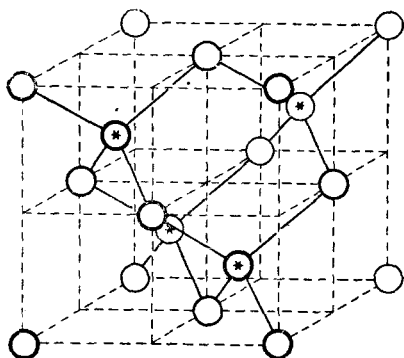


Рис. 2. Позиции ионов металла только в тетраэдрических узлах. Каждый ион окружён правильным тетраэдром из тетраэдрических ионов. Звёздочки относятся к сверхструктуре, которая обсуждается в разделе I.2.3.

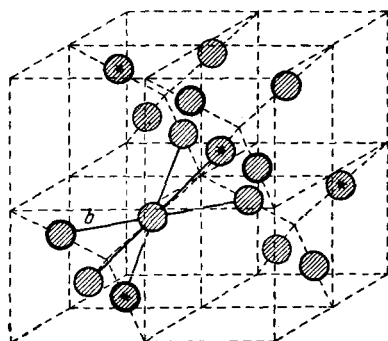


Рис. 3. Позиции ионов металла только в октаэдрических узлах. Каждый ион образует вершину двух правильных тетраэдров из октаэдрических ионов, имеющих общим только один этот ион. Звёздочки относятся к сверхструктуре, обсуждаемой в разделе I.2.3.

ответственно. Рис. 4 и 5 показывают один октаэдрический ион, окружённый тетраэдрическими ионами, и один тетраэдрический ион, окружённый октаэдрическими ионами, соответственно; на рис. 5 рассматриваемый ион расположен в точке $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Мы увидим, что в сверхобменном взаимодействии, которое будет обсуждено в разделе II.3.2, расстояния $Me - Me$ не играют роли. Здесь важны расстояния $Me - O$ и углы $Me - O - Me$. Поэтому на рис. 6 (тонкие линии) обведено некоторое количество треугольных конфигураций $Me - O - Me$ для u , несколько большего, чем $\frac{3}{8}$, которые, по всей вероятности, имеют место во всех ферритмагнитных шпинелях. Кратчайшие расстояния $Me - O$ распадаются на различные группы: группу ближайших соседств, обозначенных p и q , и группу более далёких расстояний, обозначенных r , s и t ; все остальные расстояния являются заметно большими. Мы ограничились на рис. 6 всеми теми треугольниками, у которых

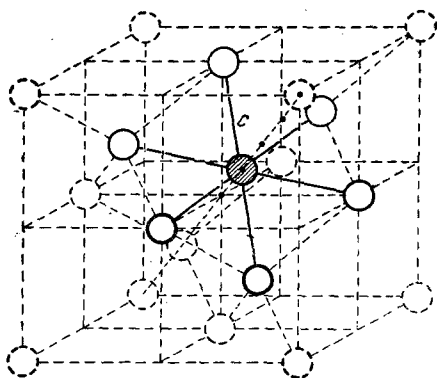


Рис. 4. Позиции ионов металла только в тетраэдрических узлах и одного октаэдрического иона; шесть его ближайших соседей — тетраэдрических ионов — показаны сплошными кружками. Шесть соседей образуют два равносторонних треугольника, каждый из которых лежит в плоскости, пересекаемой перпендикулярно к ней пространственной диагональю (обозначена -----) при кратчайших расстояниях $\left(\pm \frac{1}{24} a \sqrt{3} \right)$ от октаэдрического иона.

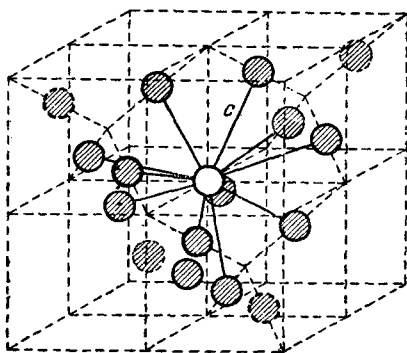


Рис. 5. Октаэдрическая подрешётка и один тетраэдрический ион; исследуемый ион смещен в точку $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, чтобы показать тетраэдрический ион с его двенадцатью ближайшими соседями — октаэдрическими ионами; эти ионы отмечены сплошными кружками.

одно расстояние $Me - O$ равно p или q , а второе расстояние $Me - O$ равно p, q, r, s или t . Указанные на рисунке десять тре-

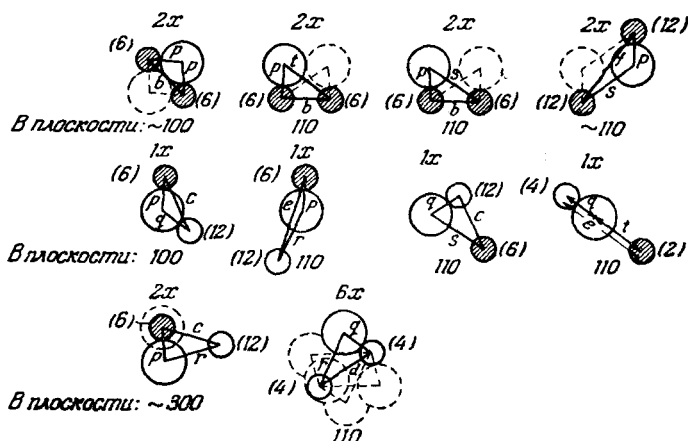


Рис. 6. Конфигурации $Me - O - Me$, встречающиеся в решётке шпинели с одним, по крайней мере, кратчайшим расстоянием $Me - O$ (p или q) и другими расстояниями не длиннее, чем r, s и t .

угольников имеют также пять различных расстояний $Me - Me$: b, c, d, e и f . Введённые выше десять межионных расстояний выражены в таблице I через a и u или, вернее, ради удобства через a и $\delta = u - \frac{3}{8}$.

Таблица I

Расстояния $Me - O$	Расстояния $Me - Me$
$p = a \sqrt{\frac{1}{16} - \frac{1}{2}\delta + 3\delta^2}$	$b = \frac{1}{4} a \sqrt{2}$
$q = a \left(\frac{1}{8} + \delta \right) \sqrt{3}$	$c = \frac{1}{8} a \sqrt{11}$
$r = a \sqrt{\frac{11}{64} + \frac{1}{4}\delta + 3\delta^2}$	$d = \frac{1}{4} a \sqrt{3}$
$s = a \sqrt{\frac{3}{16} + \frac{1}{2}\delta + 3\delta^2}$	$e = \frac{3}{8} a \sqrt{3}$
$t = a \left(\frac{1}{4} - \delta \right) \sqrt{3}$	$f = \frac{1}{4} a \sqrt{6}$

На рис. 6 заштрихованные кружки опять представляют собой октаэдрические ионы, незаштрихованные кружки — тетраэдриче-

ские ионы, а большие круги — ионы кислорода; отношения радиусов и расстояний являются верными в грубом приближении.

Цифра над каждым треугольником или полное число ионов кислорода, начерченное около каждого треугольника, указывает, сколько раз данный тип треугольника встречается между двумя отдельно взятыми ионами. Кроме того, числа в круглых скобках вблизи каждого иона указывают количество соседних катионов, с которыми он образует треугольник определённого типа (ср. *pre* и *tqe*) при заданном расстоянии $Me - Me$. Следовательно, число, указывающее, сколько раз встречается определённый треугольник у выбранного иона, является произведением числа, указанного над каждым треугольником, на число, указанное около иона.

Наконец, плоскость, в которой или вблизи которой лежит треугольник, указана ниже треугольника.

1. 2. Кристаллохимия оксидных шпинелей

1.2.1. Металлические ионы, встречающиеся в оксидных шпинелях

Ниже приведён перечень металлических ионов, которые, как было обнаружено, встречаются в оксидных шпинелях (их радиусы Гольдшмидта указаны в круглых скобках):

H^+ (—); Li^+ (0,78); Cu^+ (1,01?)?; Ag^+ (1,13).

Cd^{2+} (1,03); Mg^{2+} (0,78); Ca^{2+} (1,06)*); Mn^{2+} (0,91);
 Fe^{2+} (0,83); Co^{2+} (0,82); Ni^{2+} (0,78); Cu^{2+} (0,85?)?; Zn^{2+} (0,82).

Al^{3+} (0,57); Ti^{3+} (0,69?)?; V^{3+} (0,65); Cr^{3+} (0,64);

Mn^{3+} (0,70?)?; Fe^{3+} (0,67); Ga^{3+} (0,62); Rh^{3+} (0,68), In^{3+} (0,93).

Ti^{4+} (0,69); V^{4+} (0,65); Mn^{4+} (0,52); Ge^{4+} (0,44); Sn^{4+} (0,74).

Mo^{6+} (0,62?)?; W^{6+} (0,63?)?.

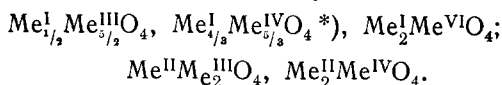
Знак вопроса в круглых скобках означает сомнение относительно величины ионного радиуса, знак вопроса вне скобок означает сомнение в наличии этого иона в оксидных шпинелях.

Видно, что радиусы всех этих ионов лежат между 0,44 и приблизительно 1 Å, за исключением иона Ag^+ . Некоторые ионы, имеющие радиусы, лежащие в указанных пределах, не были обнаружены в оксидных шпинелях; среди них все пятивалентные ионы. Вполне вероятно, что некоторые из них способны встретиться в шпинелях, тогда как для других шпинель была бы неустойчивой в отношении входящих в неё оксидов или, в общем случае,

*) Только вплоть до 0,35 на молекулярную единицу Me_3O_4 .

одного или более соединений с разной структурой. Неудача в получении бинарных шпинелей описана для случая Zr^{4+} .

Известны бинарные шпинели следующих типов:



В дополнение к этим типам известны две шпинели, которые, как сообщалось, содержат только трёхвалентные ионы и вакантные места в решётке ($\gamma = Fe_2O_3$, $\gamma = Al_2O_3$), т. е. имеют формулу $Me_{3/2}^{III} \square_{1/2} O_4$ (\square — вакантное место в решётке). Смешанные кристаллические образования из всех указанных типов шпинелей, содержащих одно-, двух-, трёх- и четырёхвалентные ионы, были описаны во многих случаях. Известно незначительное число серий смешанных кристаллов с определённым интервалом смесимости, например⁵ система $CoFe_2O_4 - Co_3O_4$, различные системы, описанные Ромейном⁶, и несколько систем, исследованных Джонкером⁷, например $MgFe_2O_4 - MgAl_2O_4$.

Если присутствующие в шпинели металлические ионы могут оказываться в состояниях разной валентности, то химический анализ позволяет определить только среднее значение валентного состояния. Следовательно, валентные состояния отдельных ионов, например в Fe_3O_4 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , $MnFe_2O_4$, Mn_2TiO_4 и Fe_2TiO_4 , не могут быть найдены путём такого анализа.

Здесь следует обсудить потенциалы ионизации соответствующих ионов в дополнение к другим факторам, определяющим энергию решётки шпинели, и обсуждаемым в разделе 1.2.5.

Разность потенциалов ионизации для различных возможных случаев обычно невелика, тогда как вероятная ошибка в литературных данных о потенциалах 3- и 4-кратной ионизации очень велика. Тем не менее в большинстве шпинелей нет больших оснований для сомнений относительно валентных состояний ионов как благодаря известным физическим свойствам, так и на основании аналогии со сходными соединениями.

1.2.2. Распределение катионов в бинарных оксидных шпинелях

Распределение ионов металла в бинарных шпинелях $MeMe'_2O_4$ может быть⁹:

(1) «нормальное», с 1 Me в тетраэдрической подрешётке и 2 Me' в октаэдрической подрешётке. Всякий раз, когда мы желаем сделать

*) В противоположность Берто и Дюрифу (C. R. Acad. Sci. Paris 236, 212—214 (1953)), которые описали шпинель $LiTi_{1/4} \square_{1/4} O_4$, Джонкер получил твёрдые указания на то, что существует шпинель $Li_{1/2} Ti_{1/2} O_4$ (частное сообщение Джонкера).

в формуле указание относительно распределения ионов, мы будем в дальнейшем писать ионы, расположенные в октаэдрических узлах, в скобках, и следовательно, в рассматриваемом случае имеем $Me [Me'_2] O_4$.

(2) «Обращённое», с Me в октаэдрической подрешётке и по одному Me' в октаэдрической и тетраэдрической подрешётках. Такое размещение будет описываться формулой $Me' [MeMe'] O_4$.

(3) «Промежуточное», например $Me'_{1-x} Me_x [Me_{1-x} Me'_{1+x}] O_4$.

В отдельных случаях, например в шпинелях, содержащих несколько ионов металлов первой переходной группы, распределение ионов не может быть определено со сколько-нибудь значительной точностью с помощью рентгенографии благодаря малому различию интенсивностей рассеяния от разных ионов. Это верно хотя бы в том случае, когда, вдобавок, присутствуют ионы, подобные Mg^{2+} , Al^{3+} , потому что интенсивности рассеяния зависят от x , так же как и от параметра кислорода u .

В большинстве случаев используют метод сравнения интенсивностей двух отражений с малой разницей в 2θ . Эти интенсивности изменяются сильно и различным образом в зависимости от x и значительно менее чувствительны к различиям в величине u . Этот метод был использован для определения распределения катионов ряда шпинелей. Фактором, ограничивающим точность этого метода, является ошибка в используемом факторе рассеивания¹⁰.

Для ферритов также был использован косвенный метод. Согласно рентгенографическим исследованиям, хромиты $MeCr_2O_4$ имеют «нормальное» распределение. Ферриты $ZnFe_2O_4$ и $CdFe_2O_4$ имеют структуру нормальной шпинели, а $MgFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ — структуру обращённой шпинели*). Разница в постоянной решётки между хромитами и соответствующими ферритами составляет 0,12 Å для Zn^{2+} и Cd^{2+} и около 0,05 Å для всех других ионов, среди которых ионы Mg^{2+} и Cu^{2+} . Из этих данных было сделано заключение о том, что ферриты $MeFe_2O_4$, где Me означает Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} или Mg^{2+} , являются обращёнными шпинелями⁹.

Алюминаты все являются нормальными шпинелями^{6,8}, за исключением $NiAl_2O_4$, для которого недавно было найдено⁶ приближённое распределение $Al_{0,75}Ni_{0,25} [Ni_{0,75}Al_{1,25}] O_4$.

MgV_2O_4 , ZnV_2O_4 , $MgRh_2O_4$ и $ZnRh_2O_4$ являются нормальными шпинелями¹¹, $MgIn_2O_4$ и, вероятно, $MgGa_2O_4$ — обращённые шпинели⁸.

$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ — обращённая шпинель¹² $Fe [Li_{0,5}Fe_{1,5}] O_4$.

*) Магнитное исследование показало, что эти последние ферриты только приближённо имеют «обращённую» структуру; см. раздел IV.

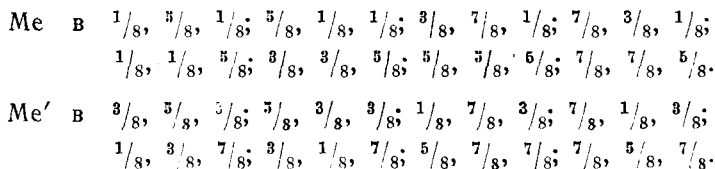
Ряд титанатов ${}^9 \text{Me}_2^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_4$, так же как $\text{Zn}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_4$, определены как обращённые шпинели ${}^9, 11$; является почти очевидным, что все подобные титанаты и станнаты являются обращёнными шпинелями. Однако Ni_2GeO_4 и Co_2GeO_4 являются нормальными шпинелями 6 .

1.2.3. Дальний порядок в оксидных шпинелях

Первоначально предполагалось, что распределение различных катионов внутри одной подрешётки является беспорядочным 8 . Но, как после было обнаружено, в некоторых шпинелях в одной из подрешёток имеет место дальний порядок. До сих пор было найдено три типа такого порядка:

(1) Порядок 1:1 в октаэдрической подрешётке.

Позиции ионов в ячейке приблизительно *) таковы:



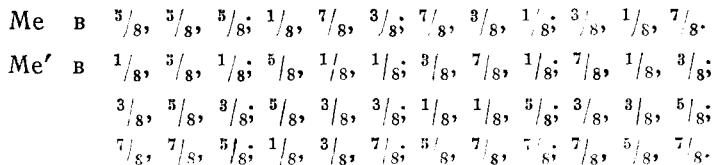
Последующие (0, 0, 1) слои октаэдрических узлов заняты чередующимися ионами Me и Me'.

Каждый ион Me имеет 4Me' и 2Me иона в качестве октаэдрических соседей или, наоборот, каждый ион Me' имеет 4Me и 2Me' в качестве соседей.

Вервей и Хайман 13 , исходя из наличия скачка сопротивления при 120°K , определили структуру $\text{Fe}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}] \text{O}_4$ ниже 120°K . Эта структура, по их мнению, существенно орторомбическая. Недавно было показано различными методами, что ниже 120°K Fe_3O_4 действительно имеет орторомбическую симметрию (см., однако, в качестве литературных данных 6).

(2) Порядок 1:3 в октаэдрической подрешётке.

Позиции ионов в ячейке приблизительно таковы:



*) Ясно, что дальний порядок сопровождается изменением пространственной группы, так что позиции ионов несколько отличаются от позиций, встречающихся в «идеальной» структуре (см., например, 12).

Распределение ионов показано на рис. 3; см. звёздочки. Каждый ряд октаэдрических ионов в [110] направлениях содержит ион Me в каждом четвёртом месте. Каждый ион Me окружён шестью ионами Me', каждый ион Me' имеет в качестве соседей 2Me и 4Me' иона.

Этот тип порядка, найденный Брауном, встречается в Fe [Li_{0,5}Fe_{1,5}] O₄, для которого Браун определил структуру.

Эта структура по существу кубическая (пространственная группа её весьма вероятно P4₃3 (или P4₃3)¹²). Подобные же сверхструктурные линии найдены в Al [Li_{0,5}Al_{1,5}] O₄ и в γ-Fe₂O₃ (представляющем, по всей видимости¹², смешанный кристалл Fe [H_{1/2}Fe_{3/2}]O₄—Fe [□_{1/3}Fe_{2/3}] O₄) и, вероятно, что эти соединения так же, как и γ-Al₂O₃, имеют подобную сверхструктуру.

У Fe [Li_{0,5}Fe_{1,5}] O₄ переходная температура к неупорядоченной шпинельной структуре, которая попрежнему содержит все Li⁺ в октаэдрической подрешётке, лежит между 1008 и 1028° К.

(3) Порядок 1:1 в тетраэдрической подрешётке.

Позиции ионов в ячейке таковы:

Me в 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0.

Me' в 1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4.

Каждый ион Me окружён четырьмя ионами Me' и, наоборот, каждый ион Me' окружён четырьмя ионами Me. Эта сверхструктура¹⁴, найденная недавно, встречается в нашем материале Li_{0,5}Fe_{0,5}^{III} [Cr₂] O₄ и будет рассмотрена в разделе VII. Распределение ионов показано на рис. 2 (см. звёздочки).

Для всех этих трёх сверхструктур было показано, что дальний порядок постепенно исчезает при отклонении от отношения 1:1, 1:3 или 1:1 соответственно.

1) Вервей и Хайман показали, что когда отношение Fe³⁺/Fe²⁺ в магнетите увеличивается выше 2,0, т. е. отношение Fe³⁺/Fe²⁺ в октаэдрической подрешётке выше 1,0 (при этом появляется, как правило, несколько свободных мест для катионов), скачок в электросопротивлении становится меньше и сдвигается в сторону низких температур. Он исчезает при отношении Fe³⁺/Fe²⁺ в октаэдрической подрешётке, равном 1,1.

2) Сверхструктурные линии Fe [Li_{0,5}Fe_{1,5}] O₄ становятся слабее, как только отношение Fe/Li в октаэдрической подрешётке возрастает выше 3,0, как, например, при образовании смешанного кристалла с ZnFe₂O₄. У Zn_{0,15}Fe_{0,85} [Li_{0,42}Fe_{1,57}] O₄ сверхструктурные линии исчезают.

3) Порядок 1:1 в тетраэдрической подрешётке, проявляющийся в отражении от плоскости (200), бесспорно заметен¹⁴ в Fe_{0,64}Li_{0,36} [Li_{0,14}Fe_{0,26}Cr_{1,60}] O₄.

I.2.4. Структура гаусманита

Некоторые соединения типа Me_3O_4 , именно $CuFe_2O_4$, $CuCr_2O_4$, Mn_3O_4 и $ZnMn_2O_4$, имеют тетрагональную кристаллическую структуру^{15, 16, 17, 19}, т. е. структуру гаусманита, названную так по минеральному гаусманиту Mn_3O_4 . Эта структура значительно удобнее описывается как структура шпинели, растянутой в направлении [001]; такое описание отличается от описания, данного в работе¹⁵. $CuFe_2O_4$ имеет отношение осей 1,06, когда он отожжён, например, при $300^\circ C$; при более высоких температурах отношение осей уменьшается, достигая единицы при $760^\circ C$ ¹⁶. Подобно Mn_3O_4 , $CuFe_2O_4$ образует смешанные кристаллы с кубическими шпинелями: в системах $Cu_{1-a}Me_a^{II}Fe_2O_4$, где Me^{II} представляет собой Zn, Ni или Co, отношение осей убывает с убыванием содержания Me^{II} ¹⁸.

В системе $\left. \begin{matrix} Mn_3O_4 \\ ZnMn_2O_4 \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} MnFe_2O_4 \\ ZnFe_2O_4 \end{matrix} \right.$, где имеет место такое же уменьшение отношения осей в гаусманитовой фазе, был обнаружен интервал смесимости между гаусманитовой и шпинелевой фазами¹⁹; неизвестно, является ли это общим явлением. Причина появления растянутой структуры шпинели неизвестна (см. также⁶); диффракция рентгеновских лучей на образце $CuFe_2O_4$ не обнаруживает каких-либо сверхструктурных линий¹⁶.

I.2.5. Факторы, влияющие на распределение ионов и устойчивость оксидных шпинелей

В первом приближении химическая связь в оксидных шпинелях может считаться чисто ионной, так что главную часть энергии решётки составляют кулоновская энергия и борновская энергия отталкивания. Другими эффектами, которые вносят дополнительные члены в выражение энергии решётки, являются поляризация, индивидуальная склонность некоторых ионов к четырёх- или шестикратной координации, благодаря их электронной конфигурации, а также другие факторы, среди которых будет рассмотрено магнитное взаимодействие.

Все члены в выражении энергии зависят от a , u и распределения ионов. Равновесное распределение катионов в принципе можно было бы вычислить путём минимизации полной энергии по указанным переменным, но, так как количественные соотношения между различными составляющими энергии и этими тремя переменными неизвестны, в настоящее время этого сделать невозможно.

Ниже обсуждаются с количественной стороны кулоновская энергия как функция постоянной решётки a , параметра кислорода u и распределения зарядов по местам катионов в решётке. Добавки от других членов в энергию решётки по порядку величины, вероятно, меньше.

1.2.5.1 Кулоновская энергия и энергия отталкивания. Кулоновская потенциальная энергия на «молекулу»

$$V_C = - \frac{Me^2}{a}$$

зависит от распределения заряда, параметра кислорода u и, конечно, от постоянной решётки a . Константа Маделунга (M) была вычислена Вервеем, де Буром и Ван-Сантен²⁰ как функция u для среднего ионного заряда 4, 3 или 2 в тетраэдрической подрешётке и 2, 2,5 и 3 соответственно в октаэдрической подрешётке.

Поскольку мы интересуемся и смешанными кристаллами, часто содержащими дробное число зарядов на молекулярную единицу в обеих подрешётках, результаты даются здесь в обобщённой форме.

Значения M для $u = 0,375$ ($\delta = 0$) выражаются формулой²¹

$$M = 139,8 - 10,84q_a + 2,61q_a^2,$$

где q_a представляет собой средний заряд иона на молекулярную единицу в тетраэдрической подрешётке.

Кривые, выражающие зависимость M от u при различных значениях q_a , очень близки к прямым линиям²⁰. Мы допустили, что они являются прямыми и, далее, что наклон этих линий ($\Delta M/\Delta u$) линейно изменяется в зависимости от q_a , что для $q_a = 4, 3$ и 2 почти точно справедливо.

Потенциалы Маделунга, выраженные в единицах e^2/a в функции от q_a , для различных значений u изображаются серией парабол, представленной на рис. 7. Из этого рисунка ясно, что высокий потенциал Маделунга получается:

- 1) от небольшого среднего заряда в тетраэдрической позиции при больших значениях u ;
- 2) от большого среднего заряда в тетраэдрической позиции при малых значениях u .

Следовательно, насколько это связано с константой Маделунга, ион, который имеет небольшой заряд и является большим по

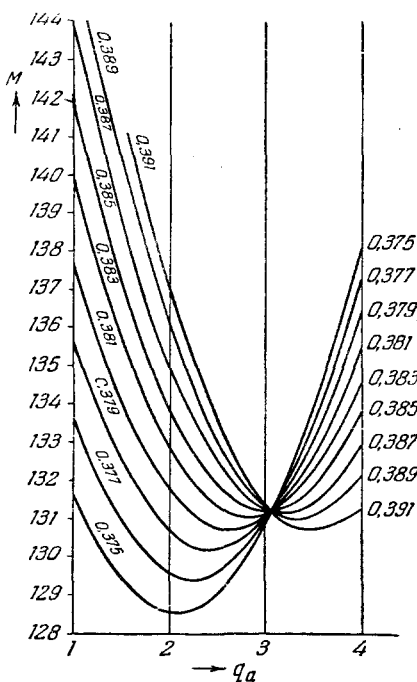


Рис. 7. Зависимость константы Маделунга (M) от заряда в позиции А (q_a) для различных значений параметра кислорода (u).

сравнению с другими катионами, будет стараться занять тетраэдрический узел, если для других распределений катионов константа Маделунга, рассчитанная из рис. 7, заметно меньше.

Возможно, этот эффект мог бы объяснить тот факт, что в CdFe_2O_4 большие ионы Cd^{2+} находятся в четырёхкратной координации, в то время как в CdO со структурой NaCl они имеют шестикратную координацию (смотри, однако, раздел 1.2.5.4). С той же точки зрения ион с высоким зарядом будет стремиться в тетраэдрические узлы только тогда, когда он мал по сравнению с другими присутствующими катионами и когда для других распределений катионов константа Маделунга, рассчитанная из рис. 7, заметно меньше. Действительно, среди ионов Me^{4+} обнаружен только один ион Ge^{4+} , занимающий исключительно тетраэдрические узлы.

Следует принять во внимание, что постоянная решётки a также зависит от распределения катионов, так что распределение с высоким значением M может и не обладать наибольшим значением кулоновской энергии.

Потенциальную энергию отталкивания, рассчитанную на одну молекулу, можно представить в таком виде:

$$V_R = \frac{B}{a^n}.$$

При равновесии между кулоновскими и отталкивательными силами это выражение даёт энергию отталкивания, т. е. постоянную дробь $1/n$ от кулоновской энергии (n порядка 10).

Экспоненциальное выражение Борна — Майера могло бы дать лучшее приближение, но оба выражения содержат постоянные (n и p соответственно), рассчитываемые из данных о сжимаемости. Для окислов переходных металлов неизвестны измерения сжимаемости, и значения n и p могут оказаться заметно отличными от их значений для щёлочно-галогидных кристаллов, которыми до сих пор пользовались²². Более того, должны были бы быть измерены сжимаемости бинарных окислов, имеющих кристаллические структуры, без неизвестных для ионов трёхвалентных металлов параметров.

Для тех немногих случаев, где не только a , но также и u , точно известны из опыта, распределение катионов может быть получено из рис. 7 (например, для GeCo_2O_4)⁶, если катионы точно находятся в междоузлиях, места которых вычисляются по данным a и u . Если разность констант Маделунга для различных распределений мала, то для того, чтобы найти истинное распределение катионов, можно использовать исключительно геометрические соображения; этот метод был применён²³ при изучении Fe_3O_4 . Параметр u можно в принципе вычислить также из условия равновесия кулоновских сил и сил отталкивания.

С другой стороны, является поучительным сравнить экспериментальные значения a и u со значениями, вычисленными для модели, состоящей из плотной упаковки твёрдых сфер. Используются радиусы катионов из раздела 1.2.1 и вычитается 4% из расстояния $r_{Me_A} + r_{O^-}$ для того, чтобы получить расстояние $Me_A - O$. У многих шпинелей радиусы катионов таковы, что в этой модели имеется контакт только между катионами и анионами; в этом случае постоянная решётки a , вычисленная по указанной модели, не сильно отличается от экспериментального значения.

У обращённых ферритов вычисленное значение a на 0,4 — 1% больше экспериментального*); u (обращённых) титанатов и станнатов $a_{\text{вычисл}}$ больше на 0,9 — 2,8% и на 0,7 — 1,9% соответственно. Во всех этих случаях наибольшие расхождения найдены для наибольших двухвалентных ионов.

Если катионы в тетраэдрических узлах велики по сравнению с катионами в октаэдрических узлах, то имеет место контакт анион — анион. Расхождение между вычисленными и опытными значениями a теперь уже значительно больше. Именно, для $Cd [Fe_2] O_4$ 4,5%, для $Zn [Fe_2] O_4$ 1,3%, для $Cd [Cr_2] O_4$ 4,5%, для (нормальных) Mn^{*}), Fe -, Zn -, Co -, Ni - и Mg -хромитов 3, 2,2, 1,6, 1,5, 1,1 и 1% соответственно; для (нормальных) Mn^{*}), Fe -, Zn -, Co - и Mg -алюминатов 5,8, 5, 5, 5 и 4% соответственно.

Из приведённых выше иллюстраций явствует, что радиусы Гольдшмидта иона кислорода (1,32 Å) и наибольших двухвалентных ионов являются слишком большими для того, чтобы удовлетворительно объяснить значения постоянных решёток оксидных шпинелей, т. е. эти ионы могут оказываться в такой структуре как бы «сжатыми» по сравнению с кристаллическими структурами, обладающими шестикратной координацией, из которых были получены значения их радиусов.

Понятно, что такой эффект сжатия, какой бы ни была его причина, имеет тенденцию расти с ростом ионного диаметра и уменьшаться с уменьшением заряда иона и особенно при четырёхкратной координации. Этот эффект не учитывается в достаточной мере посредством вычитания 4% из суммы радиусов $r_{Me_A} + r_{O^-}$ при сохранении $r_{Me_B} + r_{O^-}$ без изменения.

Из сказанного выше следует, что картина распределения катионов определяется прежде всего величиной пространства, потребного для наименьших ионов и ионов, обладающих наибольшим

*) Для случаев $MnFe_2O_4$, $MnCr_2O_4$ и $MnAl_2O_4$ постоянные решётки были определены повторно на препаратах с точно известными валентными состояниями, приготовленных автором, и для них были найдены соответственно значения 8,499 Å, 8,425 Å, 8,202 Å.

зарядом (ср. с работой⁶). Влияние распределения катионов на величину постоянной решётки, как отмечено Вервеем и Хейльманом, найдено по модели жёстких сфер для $MnFe_2O_4$: $a_{\text{нормальн}}$ на 1,5% больше, чем $a_{\text{обращён}}$. Однако, если пользоваться моделью $MgFe_2O_4$, где нет контакта анион — анион, оба вычисленные значения постоянной решётки равны. Согласно Вервею и Хейльману, экспериментальная разность $a_{\text{нормальн}} - a_{\text{обращён}}$ является постоянной и составляет около 0,07 Å или около 0,8%. Так как потенциал отталкивания возрастает, конечно, менее круто, чем по модели жёстких сфер, это может быть указанием на то, что экспериментальная разность $a_{\text{нормальн}} - a_{\text{обращён}}$ обусловлена отталкиванием анион — анион.

Верхний и нижний пределы u , рассчитанные по модели жёстких сфер при контакте анион — анион, сильнее отклоняются от идеального значения $u = 0,375$, чем найденные экспериментально.

Для $Zn [Fe_2] O_4$ $u_{\text{выч}} = 0,390$, $u_{\text{экср}} = 0,385 \pm 0,002$,

для $Ge [CO_2] O_4$ $u_{\text{выч}} = 0,369$, $u_{\text{экср}} = 0,375 \pm 0,003$.

Это также можно объяснить «сжатием» больших ионов с меньшим зарядом, т. е., соответственно, ионов Zn^{+2} и Co^{2+} .

1.2.5.2. Ближний порядок. Образование сверхструктуры, описанной в разделе 1.2.3, сопровождается увеличением кулоновской энергии по сравнению с энергией беспорядочного распределения внутри октаэдрической и тетраэдрической подрешёток, соответственно. Эти «энергии упорядочения» для первых двух упомянутых сверхструктур приведены в работе²⁴. Положение ионов Me и Me' при наличии порядка 1:1 в тетраэдрической подрешётке аналогично положению Zn и S в структуре цинковой обманки, для которой из литературы известен потенциал Маделунга. Эти энергии упорядочения, подобно M , выраженные в e^2/a (a — параметр решётки), даны в таблице II.

Очень грубые подсчёты показывают, что поляризация имеет тенденцию увеличивать эти энергии на величину, достигающую

Таблица II

Энергия упорядочения в единицах e^2/a

Разность зарядов ($q_{Me'} - q_{Me}$)	Порядок 1:1 в октаэдрической подрешётке	Порядок 1:3 в октаэдрической подрешётке	Порядок 1:1 в тетраэдрической подрешётке
1	1,001	0,712	0,946
2	4,004	2,848	3,783

почти одной четверти²⁴. Указанные энергии упорядочения значительно больше, чем энергия теплового движения при температурах перехода, так что можно заключить, что выше этих температур должен оставаться весьма резко выраженный ближний порядок²⁴.

Поэтому величины, приведённые на рис. 7, должны быть исправлены с учётом сильного ближнего порядка, энергия которого приблизительно равна указанной выше величине энергии дальнего порядка.

1.2.5.3. Энергия магнитного взаимодействия. Мы увидим, что для ферримагнитных шпинелей магнитная (сверхобменная) энергия взаимодействия сильно зависит от распределения магнитных ионов между кристаллографическими позициями. Поэтому может быть поставлен вопрос, влияет ли в свою очередь эта энергия на распределение ионов. Температуры Кюри Θ , т. е. температуры, при которых дальний порядок магнитных моментов разрушается, достигает 950°K , из чего мы можем заключить, что эта энергия по порядку величины равна $k\Theta \approx 2$ ккал/моль.

Однако нужно иметь в виду, что ближний порядок моментов может сохраняться и выше температуры Кюри, т. е. вплоть до температур, при которых имеет место диффузия ионов. Указанием на этот эффект является тот факт, что очень слабые отражения (возникающие от порядка магнитных спинов) при нейтронной диффракции на антиферромагнетике MnO упорно остаются вплоть до 3Θ , где Θ — температура Нееля, при которой разрушается дальний порядок моментов. Однако, насколько это касается энергии, кажется, вероятным, что энергия магнитного взаимодействия выше температуры Кюри очень мала, как это имеет место, например, у никеля, у которого избыток удельной теплоёмкости становится выше температуры Кюри незначительным.

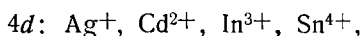
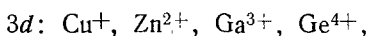
1.2.5.4. Индивидуальные склонности катионов к 4- или 6-кратной координации. Влияние диаметра и заряда катиона на его склонность к тетраэдрическим или октаэдрическим узлам в оксидной шпинели не совсем верно называть индивидуальным свойством, поскольку диаметры и заряды других присутствующих ионов также должны быть приняты во внимание. Но не говоря уже о влиянии диаметра и заряда на кулоновскую энергию и на другие энергетические члены, существует индивидуальная разница между катионами, проявляющаяся в их тенденции к четырёх- или шестикратной координации. Это подтверждается тем фактом, что катионы с равными диаметрами и равными зарядами, как, например, катионы Zn^{2+} и Co^{2+} или Ni^{2+} и Mg^{2+} , обнаруживают совершенно различное поведение в отношении распределения ионов в шпинелях, которые в остальном совершенно одинаковы по составу.

Одной из причин такого индивидуального поведения является разница в электронных конфигурациях различных ионов. Мы будем

различать пять групп ионов с различными электронными конфигурациями. Конечно, результирующее распределение ионов не может быть обсуждено без принятия в расчёт диаметра и заряда ионов.

1. Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} с заполненной $3d$ -оболочкой известны по их тенденции образовывать ковалентные связи с Sp^3 -орбиталями. Поэтому они охотнее занимают тетраэдрические узлы в шпинелях. Zn^{2+} в ZnO имеет четырёхкратную координацию, в то время как Cd^{2+} в CdO со структурой $NaCl$ имеет шестикратную координацию. В последнем случае эффект размера, согласно правилу Паулинга, противодействует индивидуальной склонности к четырёхкратной координации.

Ионы с заполненными d -оболочками, а именно



вероятно, все имеют индивидуальную склонность к четырёхкратной координации в окислах, но это может оказаться и неверным в шпинелях благодаря зависимости энергии решётки от q_a , u и a . Мы видели, что большой четырёхвалентный ион в тетраэдрической подрешётке даёт низкое значение константы Маделунга; как следствие этого станнаты $Me_2^{II}SnO_4$ являются обращёнными шпинелями; Ag_2MoO_4 , вероятно, является нормальной шпинелью, потому что обращённая расстановка в этом случае должна была бы вести к очень большому значению a .

2. Ионы с оболочками инертных газов не имеют индивидуальной склонности к какой-либо координации. Их распределение будет определяться, главным образом, зависимостью энергии решётки от q_a , a и u . Таким образом, среди ионов этого рода, которые встречаются в шпинелях, а именно Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , четырёхвалентные ионы являются слишком большими для того, чтобы занимать исключительно только тетраэдрические узлы.

3. Ионы с наполовину заполненными $3d$ -оболочками имеют сферическую симметрию. Поэтому нельзя ожидать, что ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} и Co^{4+} будут иметь индивидуальную склонность к какой-нибудь позиции (Co^{4+} , если он встречается вообще в шпинелях, что в настоящее время кажется маловероятным, может избрать тетраэдрическую позицию по электростатическим причинам, которые обсуждались выше). Склонность ионов других переходных металлов к определённой координации определяется влиянием кристаллического электрического поля, возникающего от соседних ионов, на средний уровень энергии и на пространственное распределение $3d$ -электронов; см. ⁶. В результате эти ионы можно разделить на две группы:

4. Ионы с $3d^3$ - и $3d^8$ -оболочками, имеющие сильную склонность к шестикратной координации: Cr^{3+} , Ni^{2+} и, возможно, Mn^{4+} и

5. ионы всех других переходных металлов, которые не имеют сильной склонности к какому-либо определённом местоположению.

Вышеприведённая схема является распространением правила о распределении катионов в шпинелях, данного Вервеем и Хейльманом⁹.

1.2.6. Шпинели, содержащие три и более различных катионов

Вервей и Хейльман нашли рентгенографически, что в смешанных кристаллах, образованных нормальным $Zn [Fe_2] O_4$ и обращённым $Fe [CuFe] O_4$, ионы Zn^{2+} попрежнему занимают узлы тетраэдрической подрешётки, а ионы Cu^{2+} — узлы октаэдрической подрешётки, давая, например, такую формулу: $Zn_{0,5}Fe_{0,5} [Cu_{0,5}Fe_{1,5}] O_4$. Так как в 1947 г. практически никаких данных о распределении ионов в тройных шпинелях не существовало, то полагали, что ионы всегда сохраняют свои индивидуальные склонности к одному из кристаллографических мест по отношению к другим ионам в любых соединениях. Это означает, что может быть указан известный порядок в склонности ионов, например к тетраэдрическим узлам, по которому авторы поместили Fe^{3+} непосредственно вслед за Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} и In^{3+} и перед другими двухвалентными ионами. Недавно Ромейн⁶ показал, что в ряде тройных шпинелей поведение ионов совершенно иное. Наши магнитные измерения, которые будут изложены в разделах VI—IX, дадут дальнейшие примеры случаев, где такое простое поведение не было найдено.

Разность полных энергий между нормальной и обращённой расстановками может быть найдена экспериментально для тех шпинелей, у которых распределение значительно изменяется с температурой. Например, для шпинели состава $Me'_{1-x} Me_x [Me_{1-x} Me'_{1+x}] O_4$ равновесное распределение ионов определяется бальцмановским выражением, выведенным Неелем²⁵:

$$kT \ln \frac{(1-x)^2}{x(x+1)} = E, \quad (1.1)$$

в котором E — энергия обмена иона Me в октаэдрической подрешётке с ионом Me' в тетраэдрической подрешётке. Мы видели, что точное определение x из рентгенографических данных обычно невозможно. Однако Потенэ и Бошироль²⁶ определили x и также E из данных по магнитному насыщению $MgFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ (см. раздел IV); было найдено, что E — постоянная величина.

Знание обменных констант E двух бинарных шпинелей, содержащих одинаковый катион, в общем, давало бы возможность подсчитать распределение катионов в смешанном кристалле из этих шпинелей, если бы было возможно использовать одну константу E для определённой пары катионов. Несомненно, что не существует

такого случая, когда бы E не изменялось в зависимости от распределения заряда (q_i), постоянной решётки a и от параметра u ; эти величины так же, как и добавка эффекта ближнего порядка, будут различными для разных составов.

II. ТЕОРИЯ ФЕРРИМАГНЕТИЗМА

II. 1. Введение

В отличие от парамагнетиков ферромагнитные вещества могут быть намагничены до насыщения сравнительно малым магнитным полем (обычно $10^2 - 10^4$ эрстед). Это происходит потому, что магнитные моменты атомов с частично заполненными $3d$ - или $4f$ -оболочками параллельны магнитным моментам соседних атомов уже в ненамагниченном состоянии, что является результатом обменного взаимодействия электронов, которое значительно больше, чем силы взаимодействия между магнитными диполями. Природа этого обменного механизма нами здесь не рассматривается. В ненамагниченном (первоначальном) состоянии общая намагниченность равна нулю, так как в каждом кристалле параллельность атомных моментов имеет место только внутри доменов (областей самопроизвольной намагниченности); направление намагниченности каждого домена определяется структурой кристалла, а также анизотропиями формы и напряжений. Магнитное поле насыщения только вращает моменты всех доменов, преодолевая силы анизотропии.

Полная параллельность атомных магнитных моментов внутри доменов существует только при 0°K ; намагниченность насыщения уменьшается с температурой. При температуре Кюри дальний порядок атомных моментов разрушается и при высоких температурах остаётся только парамагнетизм. Намагниченность насыщения при 0°K , рассчитанная на магнитный атом или «молекулу» и называемая нами магнитным моментом насыщения, может быть выражена через спиновый момент электрона — магнетон Бора $\mu_B = eh/4\pi mc$, где e , h , m и c имеют общепринятые значения.

В ферромагнитных металлах с частично заполненной $3d$ -оболочкой отсутствует простая зависимость между числом неспаренных $3d$ -электронов и суммарным числом имеющихся электронов, так что магнитные моменты насыщения не могут быть просто предсказаны. С другой стороны, в соединениях, которые можно рассматривать, по существу, как ионные (например, окислы, с которыми мы будем иметь дело), положение должно быть значительно проще. Здесь каждый магнитный ион содержит известное число неспаренных электронов, которые не принимают участия в образовании химических связей. Для веществ, содержащих элементы первой переходной группы, ферромагнитное и парамагнитное

поведение почти полностью обусловлено спинами неспаренных 3*d*-электронов. Ферромагнитный момент каждого иона, таким образом, будет равен 2*S* (*S* — суммарное спиновое число иона), если орбитальная добавка незначительна, или *gS*, если принять эту добавку в расчёт. *g* — так называемый *g*-фактор, равный $(2mc/e) \times \left(\frac{\text{магнитный момент}}{\text{угловой момент}} \right)$.

В таблице III указано число 3*d*-электронов и число неспаренных 3*d*-электронов (2*S*) для этих ионов. Эти ионы в соединениях,

Таблица III

Ионы							Число			
							3 <i>d</i> -элек- тронов	неспаренных 3 <i>d</i> -электронов		
Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺			0	0		
	Ti ³⁺	V ⁴⁺	Cr ⁵⁺	Mn ⁶⁺			1	1		
	Ti ²⁺	V ³⁺	Cr ⁴⁺	Mn ⁵⁺	Fe ⁶⁺		2	2		
		V ²⁺	Cr ³⁺	Mn ⁴⁺			3	3		
		V ⁺	Cr ²⁺	Mn ³⁺	Fe ⁴⁺		4	4		
				Mn ²⁺	Fe ³⁺	Co ⁴⁺		5	5	
					Fe ²⁺	Co ³⁺	Ni ⁴⁺	6	4	
						Co ²⁺	Ni ³⁺	7	3	
							Ni ²⁺	8	2	
							Cu ²⁺	9	1	
							Cu ⁺	Zn ²⁺	10	0

как было сказано выше, построены и закреплены в плотной упаковке.

Точный расчёт изменений намагниченности насыщения с температурой в кристалле ещё невозможен, и всякие подобные расчёты, даже с упрощающими предположениями, чрезвычайно трудны²⁷. Поэтому часто используется простое приближение, данное П. Вейссом²⁸, в котором каждый ион рассматривается как находящийся в фиктивном магнитном поле, так называемом молекулярном поле, представляющем собой результирующее действие обменных сил всех окружающих атомов. Полная направленность магнитных моментов в одном направлении, существующая при 0° К, имеет тенденцию разрушаться при более высоких температурах, и намагниченность насыщения уменьшается с температурой в соответствии с функцией Бриллюэна, в которой $H + h$ есть поле, действующее в каждый данный момент; внешним полем H , необходимым для достижения насыщения, т. е. для ориентации доменов, при низких температурах обычно можно пренебречь по сравнению с очень большим молекулярным полем h .

При температуре Кюри дальний порядок магнитных моментов разрушается, однако тот факт, что ферромагнетика выше температуры Кюри следуют закону Кюри-Вейсса $\chi = C/(T - \vartheta)$ с $\vartheta > 0^*$), показывает, что здесь обменные взаимодействия и, следовательно, молекулярные поля продолжают играть роль. Здесь h невелико по сравнению с обычно используемыми внешними полями и в функции Бриллюэна входит $H + h$.

Обменные взаимодействия могут в определённых случаях приводить к минимуму свободной энергии и в ином состоянии, т. е. при антипараллельной ориентации спинов соседних атомов или ионов, обнаруженной в антиферромагнетиках, таких, как MnO , $\alpha-Fe_2O_3$, $CrSb$. Эти материалы можно рассматривать как состоящие из двух эквивалентных подрешёток с равными, взаимно антипараллельными спонтанными намагниченностями, убывающими с температурой согласно одной и той же функции Бриллюэна, которая содержит только молекулярное поле h . Дальний порядок моментов разрушается при так называемой температуре Нееля, и выше этой температуры эти материалы обычно подчиняются закону Кюри-Вейсса $\chi = C/(T - \vartheta)$ с $\vartheta < 0$.

В парамагнитных веществах, содержащих магнитные ионы с частично заполненными $3d$ -оболочками, в которых магнитные ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, так что обменное взаимодействие невозможно, магнитное поле стремится ориентировать моменты ионов в противоположность тепловому движению.

*) Мы увидим, что малые значения ϑ могут иметь место даже без обменного взаимодействия.

Таким образом, намагниченность на грамм-ион (I) равна

$$I = NgS\mu_B B_S \left(\frac{gS\mu_B H}{kT} \right),$$

где N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана, а функция Бриллюэна B_S определяется выражением

$$B_S \left(\frac{gS\mu_B H}{kT} \right) = \frac{S + \frac{1}{2}}{S} \operatorname{cth} \frac{\left(S + \frac{1}{2} \right) g\mu_B H}{kT} - \frac{1}{S} \operatorname{cth} \frac{\frac{1}{2} g\mu_B H}{kT}.$$

Для малых значений $gS\mu_B H/kT$ можно записать

$$B_S \left(\frac{gS\mu_B H}{kT} \right) = \frac{S+1}{3} \frac{g\mu_B H}{kT},$$

и, таким образом,

$$I = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)H}{3kT} \equiv \frac{CH}{T}.$$

Некоторые разбавленные парамагнитные вещества, например вещества, содержащие ионы Fe^{3+} (например, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) действительно следуют закону Кюри: $I/H = \chi = C/T$ (χ и C отнесены к грамм-иону) в широкой области температур, а константа Кюри C точно совпадает с теоретическим значением. Таким образом, доказывается, что каждый магнитный ион вносит добавку, равную его теоретическому моменту $gS\mu_B$. Другие разбавленные парамагнитные вещества в ограниченной области температур следуют закону Кюри-Вейсса: $\chi = C/(T - \vartheta)$ с малой положительной или отрицательной величиной ϑ , обусловленной взаимодействием орбитального момента с кристаллическим электрическим полем кристалла.

II.2. Очерк теории ферримагнетизма

II.2.1. Теория Нееля

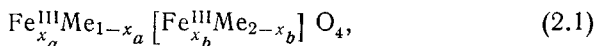
У ферромагнитного, по существу ионного, соединения магнитный момент на молекулярную единицу следовало бы ожидать равным сумме ионных магнитных моментов. Следовательно, для магнетита $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, принимая g равным 2 для обоих ионов, он равен: $4 + 2 \times 5 = 14\mu_B$. Вейсс и Форрер²⁹ в 1929 г. нашли, что магнитный момент молекулярной единицы магнетита равен $4,08\mu_B$. Из более ранних работ³⁰ известно, что (нормальные) ферриты $\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ и $\text{Cd}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ парамагнитны, а (обращённые) ферриты Mn , Co , Ni , Cu и Mg ферромагнитны подобно $\text{Fe}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}]\text{O}_4$.

Также известно, что выше температуры Кюри у некоторого числа ферритов кривая $1/\chi = 1/\chi(T)$ имеет вогнутость в направлении оси T .

Используя эти данные, Неель, который уже внёс большой вклад в теорию антиферромагнетизма, в 1948 г. сформулировал основную гипотезу³¹, состоящую в том, что сильное отрицательное взаимодействие, т. е. стремление к антипараллельной ориентации, существует, с одной стороны, между магнитными моментами ионов, расположенных в тетраэдрических узлах, и, с другой стороны, между магнитными моментами ионов, расположенных в октаэдрических узлах. Следовательно, атомный магнитный момент $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ должен быть $(5 + 4) - 5 = 4$, что хорошо согласуется с экспериментом. Это поведение можно интерпретировать как нескомпенсированный антиферромагнетизм. Мы будем пользоваться термином ферримагнетизм, введённым Неелем.

В то же время³¹ Неель распространил теорию молекулярного поля Вейсса на решётку с двумя различными группами узлов в решётке, в которых находится разное количество магнитных ионов (атомов). Теория была развита только для случая магнитных ионов одного рода (например, Fe^{3+}). Мы изложим сущность теории, применяя её только к шпинелям и вводя, следовательно, с самого начала основное предположение об отрицательном взаимодействии между ионами, находящимися в тетраэдрических и октаэдрических узлах.

Подобно Неелю, мы будем использовать индекс a для тетраэдрических подрешёток, а индекс b для октаэдрических подрешёток. Используя обозначения, несколько отличающиеся от неелевских, мы получаем для шпинели формулу



в которой Me представляют собой немагнитные ионы, а x_a и x_b — число ионов железа в подрешётках A и B соответственно.

II.2.1.1. Парамагнитное поведение. Если рассматривать парамагнитное поведение выше температуры Кюри, то суммарная намагниченность моля равна

$$I = x_a I_a + x_b I_b, \quad (2.2)$$

где I_a есть намагниченность на грамм-ион в A , а I_b — намагниченность на грамм-ион в B . Молекулярное поле h_a для иона в позиции A возникает от результирующей намагниченности его соседей в подрешётке B и также от соседей в подрешётке A и принимается пропорциональным I_b и I_a соответственно. Следовательно,

$$h_a = n(-x_b I_b + \alpha x_a I_a), \quad (2.3)$$

где n — положительная константа, связанная с суммой обменных интегралов типа AB , а α — отношение взаимодействий AA и AB . Аналогично

$$h_b = n(-x_a I_a + \beta x_b I_b), \quad (2.4)$$

где $-\beta$ отношение взаимодействий BB и AB . Коэффициенты $n\alpha$, $-n$ и $n\beta$ линейно связаны с суммами возможных обменных интегралов AA , AB и BB соответственно. Парциальные намагниченности подрешёток I_a и I_b могут быть записаны так:

$$I_a = \frac{C}{T} (\mathbf{H} + \mathbf{h}_a), \quad (2.5)$$

$$I_b = \frac{C}{T} (\mathbf{H} + \mathbf{h}_b). \quad (2.6)$$

Исключая I_a , I_b , \mathbf{h}_a и \mathbf{h}_b из (2.3 — 2.6), получаем:

$$\frac{H}{I_{\text{моль}}} = \frac{T}{C_{\text{моль}}} + \frac{n(2x_a x_b - \alpha x_a^2 - \beta x_b^2)}{(x_a + x_b)^2} - \frac{n^2 C_{\text{моль}} x_a x_b [x_a(1 + \alpha) - x_b(1 + \beta)]^2 / (x_a + x_b)^4}{T - n C_{\text{моль}} x_a x_b (2 + \alpha + \beta) / (x_a + x_b)^2} \quad (2.7)$$

или

$$\frac{1}{\chi_{\text{моль}}} = \frac{T}{C_{\text{моль}}} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{s}{T - \vartheta}, \quad (2.8)$$

где значения $1/\chi_0$, s и ϑ определяются из уравнения (2.7). Видно, что это выражение представляет собой соотношение между $1/\chi_{\text{моль}}$ и T гиперболического типа, как это и обнаруживается на опыте.

Позже было найдено, что наклон экспериментальной асимптоты гиперболы не равняется $1/C_{\text{моль}}$, и Неель предположил, что n (ради простоты не α и β) линейно зависит от температуры

$$n = n_0 (1 + \gamma T),$$

что даёт:

$$\frac{1}{C_{\text{моль}}} = \frac{1}{C'_{\text{моль}}} + \frac{\gamma}{\gamma_0},$$

где $C'_{\text{моль}}$ — теоретическая константа Кюри.

Из экспериментальной кривой χ_0 могут быть получены значения s и ϑ .

Величина $x_a + x_b$ известна (2 для MgFe_2O_4 , 2,5 для $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и т. д.), и из χ_0 , s , ϑ и ферромагнитного поведения материалов могут быть найдены x_a , x_b , α , β и n для тех случаев, когда имеются только ионы Fe^{3+} и если может быть использована теория молекулярного поля (т. е. в отсутствии резко выраженного порядка ионов в той или другой подрешётке и для не слишком малых x_a или x_b). Мы хотим снова подчеркнуть³², что если x_a/x_b изменяется с температурой, как это было найдено в случае, например, MgFe_2O_4 , парамагнитные измерения не соответствуют этой химической формуле, так что расчёты, подобные приведённому, имеют не более чем качественный интерес.

Тем не менее, Неель сумел качественно показать таким способом для ряда ферритов, что $|\alpha|$ и $|\beta| \ll 1$, а это означает, что взаимодействия AA и BB малы по сравнению со взаимодействием AB . Он также нашёл, что α и β , а следовательно, и взаимодействия AA и BB отрицательны.

II.2.1.2. Ферромагнитное поведение. Мы будем в дальнейшем интересоваться только ферромагнитным поведением. В ферромагнитном случае молекулярные поля таковы:

$$h_a = n(-x_b I_{bs} + \alpha x_a I_{as}) \quad (2.9)$$

и

$$h_b = n(-x_a I_{as} + \beta x_b I_{bs}), \quad (2.10)$$

где I_{as} и I_{bs} — спонтанные намагниченности на грамм-ион подрешёток A и B соответственно. Мы имеем:

$$I_{as} = NgS\mu_B B_s \left(\frac{gS\mu_B h_a}{kT} \right), \quad (2.11)$$

$$I_{bs} = NgS\mu_B B_s \left(\frac{gS\mu_B h_b}{kT} \right). \quad (2.12)$$

Результирующая спонтанная намагниченность на моль равна

$$I_s = x_b I_{bs} - x_a I_{as}. \quad (2.13)$$

Будем рассматривать теперь различные поведения I_s , если отношение x_a/x_b изменяется.

Из уравнения (2.13) видно, что спонтанная намагниченность при 0°K (когда $I_{as} = I_{bs}$) изменяет знак при $x_a/x_b = 1$. Легко показать из (2.11)–(2.12), что I_{as} и I_{bs} остаются равными друг другу при всех температурах, только если h_a и h_b также остаются равными, а это имеет место только в том случае, если $\alpha = \beta$.

Следовательно, для $\alpha \neq \beta$ $I_{as} \neq I_{bs}$ при всех температурах, за исключением

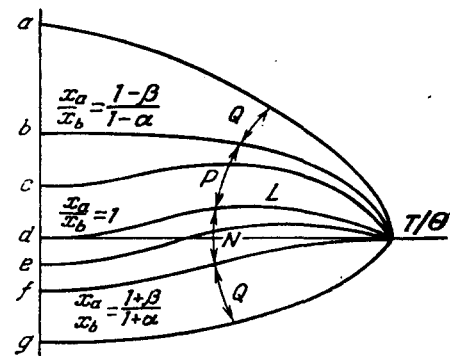


Рис. 8. Кривые зависимости спонтанной намагниченности от температуры для различных соотношений между количествами ионов железа в узлах A и B (соответственно x_a и x_b) и α и β . Прописные буквы L, N, P и Q соответствуют неелевской номенклатуре этих типов кривых.

$T=0^\circ \text{K}$, и кривая $I_s = I_s(T)$ такова, как это изображено на рис. 8, d (тип L Нееля).

Вблизи абсолютного нуля и температуры Кюри могут быть использованы упрощённые выражения для функций Бриллюэна. Таким методом Неель подсчитал, что вблизи температуры Кюри,

т. е. для малых I_{as} и I_{bs} , наклон кривой $I_s = I_s(T)$, т. е. $\frac{dI_s}{dT}$, изменяет знак при $x_a/x_b = (1 + \beta)/(1 + \alpha)$. I_s при 0°K тогда не равно нулю, так что I_s вблизи температуры Кюри меняет знак по отношению к знаку при 0°K . Кривая $I_s = I_s(T)$ тогда такова, как это изображено на рис. 8, *f*. Для x_a/x_b в пределах от 1 до $(1 + \beta)/(1 + \alpha)$ кривая $I_s = I_s(T)$ становится такой, как показано на рис. 8, *e*.

Условие, при котором $\frac{dI_s}{dT}$ меняет знак вблизи 0°K , имеет вид $x_a/x_b = (1 - \beta)/(1 - \alpha)$. Неель заметил, что при этом условии форма кривой $I_s = I_s(T)$ такая же, как и у нормального ферромагнетика (см. рис. 8, *b*). Следовательно, для x_a/x_b в пределах от 1 до $(1 - \beta)/(1 - \alpha)$ кривая $I_s = I_s(T)$ имеет форму, указанную на рис. 8, *c*. Для значений x_a/x_b , более далёких от 1, чем $(1 + \beta)/(1 + \alpha)$ и $(1 - \beta)/(1 - \alpha)$, получаются кривые $I_s = I_s(T)$ с более плавным изменением $\frac{dI_s}{dT}$ с температурой, чем у нормального ферромагнетика; см. рис. 8, *a* и *g*.

Рис 8 показывает, что непрерывное изменение отношения x_a/x_b будет с неизбежностью приводить к непрерывному изменению формы кривой зависимости спонтанной намагниченности от температуры при переходе от типа *a* к типу *g*, за исключением маловероятного случая, когда $\alpha = \beta$.

Если отношение x_a/x_b растёт по величине, проходя при этом через единицу, то порядок изменения кривых будет от *g* к *a* для отрицательных значений α и β и для $|\beta| > |\alpha|$, в то время как для $|\alpha| > |\beta|$ переход от кривой к кривой должен был бы совершаться в обратном порядке от *a* к *g*.

II. 2. 2. Случай непараллельности ионных магнитных моментов внутри каждой из подрешёток

Неель³¹ показал, что состояние с минимальной энергией, обусловленное наличием молекулярного поля при 0°K , не обязательно является состоянием, в котором все ионные магнитные моменты внутри каждой подрешётки параллельны. Существуют ещё две возможности, при которых в каждой подрешётке *A* или *B* ионные магнитные моменты непараллельны в результате отрицательного взаимодействия между ионными магнитными моментами внутри подрешёток. Неель считал распределение непараллельных магнитных моментов беспорядочным. Яфет и Киттель³³ показали, что энергия системы получается наименьшей, если ионные магнитные моменты с непараллельной ориентацией образуют упорядоченное расположение внутри подрешёток *A* или *B* либо в виде двух границиентрированных подрешёток *A'* и *A''*, либо в виде четырёх границиентрированных подрешёток в подрешётке *B*. В последнем случае

простое, хотя и формальное описание получается, если рассматриваются лишь две подрешётки B' и B'' . Ионные магнитные моменты внутри каждой из подрешёток A' , A'' , B' и B'' взаимно параллельны, но ионные магнитные моменты в подрешётках A' и A'' или в подрешётках B' и B'' образуют друг с другом угол в результате отрицательных взаимодействий AA или BB , конкурирующих со взаимодействиями AB .

В модификации теории Нееля, данной Яфетом и Киттелем, кривые $\sigma = \sigma(T)$ типа V , R и M (см. ³¹, стр. 154), которые имеют ненулевой наклон при $0^\circ K$, не могут иметь места, поскольку подрешётки A' , A'' , B' и B'' насыщены при $0^\circ K^*$.

Всякий раз, когда обнаруживается, что кривые спадают к низким температурам подобно кривым V , R и M , следует рассматривать их как кривые типа N , Q и P соответственно. Следова-

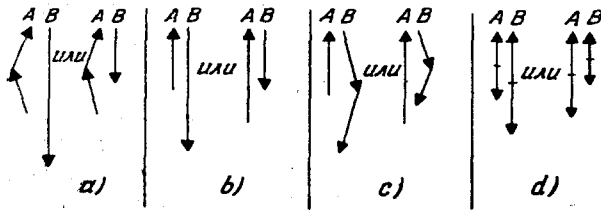


Рис. 9. Четыре различные теоретически возможные ориентации ионных магнитных моментов в подрешётках A и B для разных соотношений между взаимодействиями AA , AB и BB . Для каждого случая $a)$ — $c)$ рисунки начерчены для положительного и отрицательного I_s , а для случая $d)$ для

$$I_{a's} < \text{или} > I_{b's}.$$

- $a)$ Взаимодействие AA сравнимо с AB , а BB мало по сравнению с AB .
- $b)$ Взаимодействия AA и BB оба малы по сравнению с AB .
- $c)$ Взаимодействие AA мало по сравнению с AB , а BB сравнимо с AB .
- $d)$ Взаимодействия AA и BB велики по сравнению с AB .

тельно, к примеру, каждая кривая $\sigma = \sigma(T)$, которая имеет выпуклость по направлению к оси T , рассматривается как кривая типа Q .

Возможные расположения намагниченностей подрешёток показаны на рис. 9, a и 9, c соответственно. Результирующие намагниченности равны:

для рис. 9, a :

$$I_s = x_b I_{bs} - x_a I_{as} \sin \varphi, \quad (2.14)$$

для рис. 9, c :

$$I_s = x_b I_{bs} \sin \psi - x_a I_{as}, \quad (2.15)$$

где $180^\circ - 2\varphi$ и $180^\circ - 2\psi$ — углы между направлениями магнит-

*) Это не противоречит третьему закону термодинамики.

ных моментов в подрешётках A' и A'' и подрешётках B' и B'' соответственно.

Для случая, изображённого на рис. 9, *a*, молекулярные поля в подрешётке A' , обусловленные подрешёткой B и подрешёткой A'' , имеют результирующую, равную по величине следующему выражению:

$$n(x_b I_{bs} + \alpha_2 x_a I_{a''s}) = n\alpha_2 x_a I_{a's},$$

где α_2 есть отношение взаимодействий $A'A''/AB$. Так как угол между $\mathbf{h}_{a'}$ и $\mathbf{h}_{a''}$ равен $180^\circ - 2\varphi$, то это даёт $\sin \varphi = -x_b I_{bs} / \alpha_2 x_a I_{as}$, и подстановка в (2.14) приводит для рис. 9, *a* к

$$I_s = x_b I_{bs} \left(1 + \frac{1}{\alpha_2}\right). \quad (2.16)$$

Аналогично находится для рис. 9, *c*:

$$I_s = -x_a I_{as} \left(1 + \frac{1}{\gamma_2}\right), \quad (2.17)$$

где γ_2 — отношение взаимодействий $B'B''/AB$.

Четвёртое, теоретически возможное расположение, именно для преобладающих $A'A''$ и $B'B''$ взаимодействий, показано на рис. 9, *d*. Этот случай не встретится на практике, если имеется лишь один тип магнитных ионов, потому что геометрия решётки шпинелей благоприятствует взаимодействию AB .

Серия кристаллов, состоящих из смеси двух материалов, имеющих при всех температурах расположения, показанные на рис. 9, *a* и 9, *c* соответственно, не будет давать серии кривых зависимости намагниченности от температуры, изображённой на рис. 8, *a* — *g*. Такие аномальные кривые появляются лишь благодаря тому, что они являются разностью кривых зависимости от температуры намагниченностей двух подрешёток, причём каждая из кривых является кривой Бриллюэна. В рассматриваемом же случае, где I_s определяется только I_{as} или только I_{bs} , теория предсказывает нормальные кривые Бриллюэна для всех материалов также и благодаря $\alpha_2 \neq \gamma_2$.

Яфет и Киттель показали, однако, что переходы между расположениями, показанными на рис. 9, *a* — *d*, могут возникать у одного и того же материала, если изменяется температура. Наличие углов между ионными магнитными моментами внутри подрешётки при 0°K не означает, следовательно, что кривые $\sigma = \sigma(T)$ не могут становиться аномальными при более высоких температурах.

Из уравнений (2.16) и (2.17) следует, что для малых отрицательных значений α_2 и γ_2 ($|\alpha_2|$ или $|\gamma_2| < 1$) направление результирующей намагниченности противоположно направлению

намагниченности подрешётки, определяющей величину этой результирующей намагниченности, как это показано на рис. 9, *a* (справа) и на рис. 9, *c* (слева). Только для больших отрицательных значений α_2 или γ_2 ($|\alpha_2|$ или $|\gamma_2| > 1$) эти направления одинаковы, как это показано на рис. 9, *a* (слева) и рис. 9, *c* (справа).

Большие отрицательные значения α_2 или γ_2 не будут встречаться в шпинели, содержащей только один тип магнитного иона, ввиду геометрии решётки шпинели; так что в этом случае последние два из указанных расположений не будут осуществляться. Шпинели, содержащие два типа магнитных ионов, Me_1 и Me_2 , могут обладать весьма различными взаимодействиями: $Me_1 - Me_1$, $Me_1 - Me_2$ и $Me_2 - Me_2$, а это может значительно увеличить α_2 или γ_2 , если к этому случаю применима простая теория (см., тем не менее, раздел II.2.3). Весьма вероятно, что в этом случае, особенно для γ_2 , будут появляться значения $|\gamma_2| > 1$.

В последующих разделах мы будем пользоваться символами m_a и m_b для сумм ионных магнитных моментов в подрешётках *A* или *B* соответственно при 0° К, выраженных в магнетонах Бора на молекулярную единицу, безотносительно к их ориентации. Мы принимаем обе величины положительными. Магнитный момент насыщения $n_B = |m|$, где в общем случае $m = m_b \sin \psi - m_a \sin \varphi$. Либо $\sin \psi$, либо $\sin \varphi$, либо оба синуса вместе равны единице; m может быть или положительным, или отрицательным. Выражения (2.14) — (2.17) тогда приобретают вид

$$m = m_b - m_a \sin \varphi = + m_b \left(1 + \frac{1}{\alpha_2}\right), \quad (2.18)$$

$$m = m_b \sin \psi - m_a = - m_a \left(1 + \frac{1}{\gamma_2}\right). \quad (2.19)$$

II.2.3. Шпинели, содержащие два или более магнитных иона «на молекулу»

Многие материалы, исследованные нами (среди них некоторые ферриты, имеющие промышленное значение), содержат в дополнение к ионам Fe^{3+} один или несколько других магнитных ионов «на молекулу». По этой причине необходимо дать обобщение теории Нееля на этот случай. Для случая магнитных ионов двух родов Me_1 и Me_2 , расположенных в узлах обеих решёток, имеется 10 различных видов взаимодействий, так как взаимодействия *AA*, *AB* и *BB* зависят от рода взаимодействующих ионов. Очевидно, невозможно достичь каких-либо результатов с таким большим числом параметров, так что необходимо делать упрощающие предположения. Предположение Нееля о том, что константы взаимодействий $Me_1 - Me_1 (n)$, $Me_1 - Me_2 (n')$ и $Me_2 - Me_2 (n'')$ равны друг другу, является, конечно, грубым. Ниссен³⁴ пытался уточнить трактовку Нееля путём введения трёх различных кон-

стант n , n' и n'' , но сделал ещё несколько упрощающих предположений; в том числе он предположил, что α и β — постоянные для упомянутых трёх взаимодействий, $nn'' = n'^2$ и $g_1 = g_2$. Можно также использовать допущения относительно ионного распределения, но только с большой осторожностью. Могут быть выведены выражения, из которых появляются кривые зависимости намагничённости насыщения от температуры, показанные на рис. 8, a — g .

II.3. Природа обменного взаимодействия

II.3.1. Косвенное обменное взаимодействие

Гайзенберговский обменный интеграл зависит от степени перекрытия волновых функций $3d$ -электронов соседних атомов металла. Слетер и Неель вычислили кривые, указывающие зависимость величины обменного интеграла от D/d и $D-d$ соответственно, где D — расстояние между атомами, а d — диаметр $3d$ -орбиты. Для малых значений D/d (приблизительно $< 1,5$) обменное взаимодействие отрицательно; выше 1,5 оно становится положительным и, пройдя через максимум при D/d , равном приблизительно 1,8, становится малым, но всё ещё остаётся положительным и при значениях D/d , равных приблизительно 3. В ферромагнитных шпинелях, у которых $a \geq 8,30 \text{ \AA}$, расстояния между соседними ионами железа $A-A \geq 3,61 \text{ \AA}$, $A-B \geq 3,44 \text{ \AA}$, $B-B \geq 2,94 \text{ \AA}$, в то время как d порядка ионного диаметра, т. е. $1,34 \text{ \AA}$, что даёт для D/d значения, равные приблизительно 2,7, 2,6, 2,2 соответственно, т. е. значения, лежащие в области как слабого, так и сильного положительного взаимодействия.

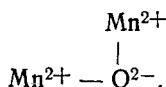
Нужно отметить, что в шпинелях наисильнейшим является отрицательное взаимодействие AB , при котором (если рассматривать только те конфигурации, где расстояния $Me-O$ являются кратчайшими), треугольник pqc на рис. 6 указывает, что ион кислорода затрудняет прямую связь между металлическими ионами сильнее, чем в случаях взаимодействий AA и BB (рис. 6, треугольники qrd и ppb соответственно). Неель допустил, что здесь имеет место механизм косвенного обмена, при котором анионы играют роль посредников, как это впервые было описано Крамерсом. Этот механизм называется обычно сверхобменом.

С помощью нейтронной дифракции было доказано³⁵, что в антиферромагнетике MnO со структурой $NaCl$ наиболее сильное отрицательное взаимодействие существует между ионами Mn^{2+} , находящимися на расстоянии a , причём угол $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}$ равен 180° , хотя имеется и более короткое расстояние $Mn^{2+}-Mn^{2+}$,

равное $1/2a\sqrt{2}$, для которого, однако, угол $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ равен 90° *). Поскольку здесь непосредственное перекрытие $3d$ -волновых функций, очевидно, невозможно, постольку это указывает на то, что промежуточный ион кислорода должен играть роль в механизме обмена.

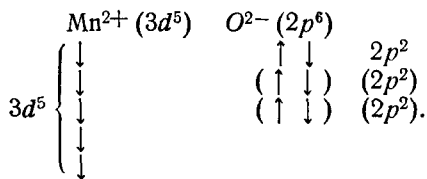
II.3.2. Зависимость сверхобменного взаимодействия от угла $\text{Me} - \text{O} - \text{Me}$

Коллинеарная конфигурация $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ должна быть более выгодной при сверхобмене, так как при этом увеличивается расстояние $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ по сравнению с расстоянием между ионами в прямоугольной конфигурации



Андерсон ³⁶ теоретически показал, что это действительно так, т. е. что обменное взаимодействие имеет максимум для угла $\text{Me} - \text{O} - \text{Me}$, равного 180° , а минимум для угла, равного 90° .

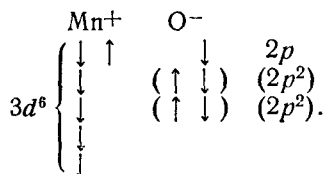
Качественно это может быть понято следующим образом ³⁷. Основное состояние пары ионов $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ таково:



Шесть $2p$ -электронов иона O^{2-} образуют три пары, расположенные на трёх различных p -орбитах гантелевидной формы. Существует возбуждённое состояние, в котором один $2p$ -электрон из пары электронов, имеющей ось гантели в направлении к иону Mn^{2+} , переходит к этому иону Mn^{2+} , и так как $3d$ -орбита наполовину заполнена, то его спин, очевидно, располагается антипараллельно спинам электронов, имеющих у Mn^{2+} , что даёт кон-

*) Нейтроны рассеиваются магнитными моментами неспаренных электронов, а также ядрами атомов, и магнитная добавка первых к величине рассеивания имеет противоположные знаки у ионов с магнитными моментами, направленными во взаимно противоположных направлениях. Следовательно, полная величина рассеяния имеет различное значение, например, для $\text{Mn}^{2+}\uparrow$ и $\text{Mn}^{2+}\downarrow$. Картина нейтронной дифракции на MnO ниже температуры Нееля обнаруживает сверхструктурные линии, определяющие элементарную ячейку с вдвое большим значением постоянной решётки, чем то, которое находится из дифракции рентгеновских лучей.

фигурацию

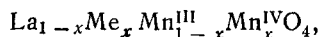


Оставшийся p -электрон, имеющий ту же ось гантели, что и электрон, перешедший к иону Mn^{2+} , будет теперь, повидимому, в состоянии взаимодействовать с ионом Mn^{2+} , расположенным на противоположном первому иону конце гантели. При условии, что справедливы оба указанных предположения, расчёт Андерсона показывает, что возмущающее влияние возбуждённых состояний создаёт отрицательную обменную связь правильного порядка величины между противоположными ионами Mn^{2+} в цепи $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$.

Благодаря гантелевидной форме $2p$ -орбит сверхобменное взаимодействие для прямоугольной конфигурации должно быть очень слабым. Малое взаимодействие может в этом случае быть также результатом гибридизации $2p$ - и $2s$ -волновых функций или наличия возбуждённых состояний, в которых электрон совершает переход с $2p$ - на $3d$ -орбиту, требующий, однако, значительной затраты энергии.

II.3.3. Влияние типа магнитного иона

Если оба иона имеют менее, чем пять $3d$ -электронов, то p -электрон будет располагаться в $3d$ -орбите с параллельным спином, и поэтому Андерсон ожидает в качестве результата во всех этих случаях возникновения положительного взаимодействия, приводя примеры, подобные CrFe (ферромагнетик) и сравнивая их с MnFe (антиферромагнетик). Имеется, однако, множество окислов металлических ионов с числом $3d$ -электронов, меньшим пяти, которые являются антиферромагнетиками (например, Sr_2O_3), тогда как известны только несколько действительно ферромагнитных окислов, т. е. веществ с положительными взаимодействиями. Так, например, $\text{CaMn}^{\text{IV}}\text{O}_3$ со структурой перовскита является антиферромагнетиком, в то время как смешанные кристаллы



в которых $\text{Me} = \text{Ca}$, Sr или Ba , являются настоящими ферромагнетиками, т. е. обладают взаимодействиями положительного характера³⁸. Взаимодействие между ионами с числом $3d$ -электронов, меньшим пяти, и ионами с пятью $3d$ -электронами, согласно изложенной теории, может быть либо положительным, либо отрицательным.

Можно отметить, что Зинер³⁹ предложил в обоснование ферромагнетизма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x}^{\text{III}}\text{Mn}_x^{\text{IV}}\text{O}_4$ другой обменный механизм. Он заключается в одновременном переходе электрона от одного металлического иона к соседнему иону кислорода и другого электрона от иона кислорода к другому металлическому иону («двойной обмен»). Этот механизм должен был бы, следовательно, встречаться в полупроводниках, для которых де-Бур и Вервей⁴⁰ постулировали наличие двух ионов одного металла с различными валентностями в одной кристаллографической позиции. Было предположено⁴¹, что зинеровский механизм двойного обмена играет роль в *BB*-взаимодействии в магнетите. В разделах IV—IX будет видно, что все моменты насыщения можно объяснить на основе отрицательного обменного взаимодействия.

Только один ион переходного металла, обладающий менее, чем пятью *3d*-электронами, использован в материалах, описанных в настоящей статье, это—ион Cr^{3+} . Далее выяснится, что в материалах, описанных в разделе VII, взаимодействие $\text{Fe}_A^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ является, несомненно, отрицательным.

II.3.4. Влияние углов и межионных расстояний на сверхобменное взаимодействие в шпинелях

Хотя и нет ещё теории, касающейся влияния расстояния $\text{Me}-\text{O}$ на силу сверхобменного взаимодействия, допускается, что в общем случае обменные взаимодействия быстро убывают с увеличением межионного расстояния. Мы видели в разделе I.1, что наикратчайшие расстояния $\text{Me}-\text{O}$ в структуре шпинели распадаются на две группы: на группу ближайших соседств, формально обозначенных *p* и *q*, и группу более далёких расстояний, обозначенных *r*, *s* и *t* (см. раздел I.1). Конфигурации $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ с более далёкими расстояниями $\text{Me}-\text{O}$, так же как и конфигурации, у которых оба расстояния относятся к группам *r*, *s* и *t*, будем считать обладающими незначительными взаимодействиями по сравнению со взаимодействиями, которые получают, если одно расстояние *p* или *q*, а другое *p*, *q*, *r*, *s* или *t*. Из рис. 6 мы видим, что только у треугольника *pqc* оба расстояния $\text{Me}-\text{O}$ и угол $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ являются благоприятными в указанном выше смысле. Расположения *pre* и *tqe* имеют весьма благоприятные углы, но одно большое межионное расстояние. Взаимодействие *AB* будет, следовательно, сильным. У *qrd* угол весьма неблагоприятен и одно из межионных расстояний велико; следовательно, взаимодействие *AA* будет очень слабым. У *ppb* угол очень неблагоприятен, но оба расстояния малы; у *ptb*, *psb* и *psf* углы более благоприятны, но одно из расстояний велико. Следовательно, можно ожидать, что взаимодействие *BB* будет иметь промежуточную величину между величинами взаимодействий *AB* и *AA*.

В литературе до сих пор рассматривались только те взаимодействия, при которых расстояния AA , AB и BB являются наикратчайшими (т. е. d , c и b соответственно). Пока неизвестно относительно влияние друг на друга углов и межионных расстояний; основания, по которым можно было бы пренебречь другими конфигурациями, отсутствуют.

Достоинство приближения молекулярного поля заключается в том, что последнее никак не связано с числом конфигураций, которые принимаются в расчёт, так как константы молекулярного поля n , α , β и т. д. заключают в себе все играющие роль взаимодействия. Однако, если делается попытка связать константы молекулярного поля с обменными интегралами, то, повидимому, следует учитывать, все те конфигурации, которые вносят добавки в энергию взаимодействия.

Р. С. Вейсс⁴² сделал попытку вывести эмпирическое количественное соотношение, дающее зависимость энергии обменного взаимодействия $k\theta$ от расстояния $\text{Me}-\text{O}+\text{O}-\text{Me}'$ (l) и угла $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}'$ (φ):

$$k\theta = CS_1 S_2 e^{-10l} \cos^2 \varphi,$$

где C — константа, а S_1 и S_2 — спиновые квантовые числа ионов Me и Me' соответственно.

Для антиферромагнетиков MnO , FeO и CoO , для которых $\cos \varphi = 1$, из температур Нееля находится постоянная C ; однако она не находится для NiO .

Формула была применена к шпинелям для того, чтобы получить отношение энергий обменных взаимодействий AA , AB и BB . Для α и β были найдены соответственно значения порядка 10^{-9} и 10^{-7} . Вейсс, следовательно, принял $E_{\text{обм}}(AB) = k\theta$. Температура Кюри, рассчитанная таким способом из взаимодействия типа AB , согласуется с экспериментальным значением с точностью до 2%; в более раннем сообщении Вейсс использовал множитель e^{-7l} , давший согласие с экспериментом с точностью до 15%. Будет видно, что большинство экспериментов, описанных в следующих разделах, не может быть понято при малых значениях констант α и β , рассчитанных Вейссом. Теоретическое основание для его формулы является пока недостаточным.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

III.1. Методы магнитных измерений, использованные в разделах IV—IX

В последующих разделах мы изложим и обсудим измерения намагниченностей насыщения различных ферромагнитных окислов.

Измерения были проведены пондеромоторным методом, описанным Ратенау и Сноеком⁴³ (рис. 10). Материал p прикрепляется к горизонтальному маятнику P , подвешенному на четырёх проволоках W и движущемуся перпендикулярно к неоднородному полю. Поле изменяется почти точно по закону $H = H_0 - \frac{1}{2} ax^2$ в направлении колебаний маятника вдоль оси x , которые происходят около поверхности полюсных наконечников, имеющих форму одинаковых сферических сегментов N и S . Константа силы, действующей на магнитный материал в этом неоднородном поле, равна asm_p , где σ — намагниченность насыщения в CGSM·см³/г, m_p — вес образца. Намаг-

ниченность насыщения σ находится из формулы

$$\sigma = \frac{4\pi^2 m_p}{a m_p} \left(\frac{1}{\tau^2} - \frac{1}{\tau_0^2} \right),$$

где m_p — вес маятника, τ_0 — период колебаний маятника в магнитном поле без магнитного материала, τ — период колебаний маятника с прикреплённым материалом. Константа $4\pi^2/a$ определяется путём

градуировки, когда в качестве материала берут весьма чистое железо и никель.

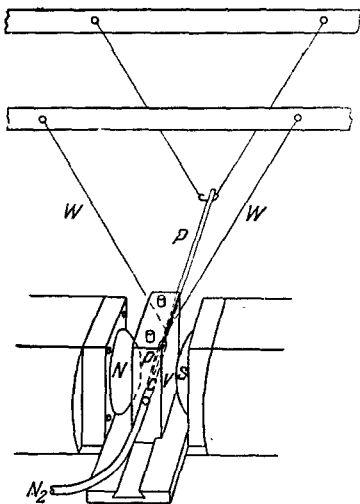
Измерения, изложенные в разделах IV, VII и IX, были проведены в полях до 5900 эрстед, измерения, описанные в разделах V, VI и VIII, — в полях до 8000 или 9000 эрстед. В случае измерений при высоких температурах конец маятника, несущий магнитный материал, движется в небольшой трубчатой печи; в случае же измерений при низких температурах конец маятника движется в канале С по сосуду V, содержащему жидкий азот. Для получения температур между 80°K и комнатной температурой поток жидкого азота всасывается из сосуда Дьюара и прогоняется через сосуд V. Изменяя скорость всасывания, можно получить любую постоянную температуру.

Рис. 10. Установка для измерения намагниченности насыщения (обозначения смотри в тексте).

При температурах жидкого азота через канал прогоняется медленный поток сухого азота для того, чтобы предотвратить конденсацию кислорода на маятнике. Температуры измерялись термомпарой, соединённой с милливольтметром посредством тонких проводников, так чтобы они не мешали движению маятника.

Измерения намагниченности насыщения при температуре жидкого водорода были проведены Фольгером и Джонгенбургером баллистическим методом с использованием (для создания поля) соленоида с водяным охлаждением. Эти измерения были проведены на стержнях размерами $3 \times 3 \times 50$ мм при напряжённостях поля около 7000 эрстед. При этом способе измеряется магнитный поток Φ в стержне. Намагниченность в единицах CGSM равняется $I = \Phi/4\pi A$ (A — площадь поперечного сечения стержня в кв. см), и σ получается из уравнения

$$\sigma = \frac{I}{d} = \frac{IAI}{m_p} = \frac{\Phi I}{4\pi m_p}.$$



где d — удельный вес, равный весу, делённому на внешний объём, l — длина образца в *см*.

Измерения, изложенные в разделе IV, были проведены, когда не было ещё в наличии жидкого водорода. Следовательно, величины, данные в этом разделе, не были экстраполированы к 0° К, и на один десятичный знак меньше, чем величины, приведённые в последующих разделах. Последние величины были экстраполированы по закону T^2 . Экстраполяция по закону $T^{3/2}$, постулированному спиново-волновой теорией Блоха, не даёт существенно отличных результатов.

Магнитный момент на молекулярную единицу Me_3O_4 (n_B), выраженный в магнетонах Бора, получен из $\sigma_{T=0}$ (σ_0) по формуле

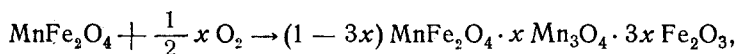
$$n_B = \frac{\sigma_0 \times \text{мол. вес } (M)}{(\text{число Авогадро}) \times (\text{магнетон Бора в эрг/гаусс})} = \frac{\sigma_0 M}{5585}.$$

III.2. Изготовление материалов

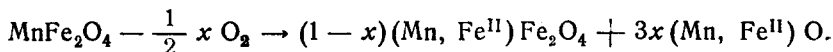
III.2.1. Заключительная операция спекания

Заключительной операцией в изготовлении всех исследованных материалов было спекание, проводившееся на спрессованных брусках, шариках и т. д., помещённых в противни из глинозёма внутри газонепроницаемой трубки электрической печи из молибденовой проволоки. Эта операция проводится при температурах 900—1350° С и в соответствующей атмосфере, что в большой степени определяет состав образца. Для уменьшения влияния атмосферы и высоких температур использовались две концентрические газонепроницаемые трубки, в пространство между которыми продувался воздух.

Практически все исследованные материалы являлись шпинелями и содержали ионы железа, а многие — также и другие ионы переходных металлов, которые могли быть ионами различной валентности — либо большей, либо меньшей, чем необходимо. Все материалы в равновесном состоянии характеризуются определённым давлением кислорода, которое увеличивается с температурой и для различных составов будет различным. Благодаря специфической особенности оксидной шпинели образовывать смешанные кристаллы, содержащие ионы от четырёхвалентных до одновалентных, а также вакантные места в решётке, спекание в атмосфере с парциальным давлением кислорода, заметно отличающимся от равновесного, ведёт к образованию шпинелей либо с разнородным, либо с одинаковым составом, подобно, например, случаю



где при $x \ll 1$ может образовываться как эта, так и другая фаза:



Двухвалентные окислы обычно практически нерастворимы в шпинельной фазе.

Практически у всех материалов, исключая Fe_3O_4 , равновесное давление кислорода ниже точки плавления превосходит 1 атм, поэтому материалы не могут быть расплавлены в потоке кислорода при давлении в 1 атм без серьезного разложения. Таким образом верхний температурный предел для процесса спекания прежде всего определяется температурой, при которой равновесное давление кислорода достигает 1 атм.

Другим ограничивающим фактором оказывается возможность химической реакции материала с сосудом. Обычно мы использовали противни из перекристаллизованного глинозёма (обожжённого выше 1800°C) или подсыпали под материал порошок плавленного глинозёма. Глинозём оказался химически очень неактивным. Чтобы избежать каких-либо реакций с глинозёмом, температуры спекания выдерживались ниже 1350°C . В случае необходимости поверхность материала, находившаяся в контакте с глинозёмом, счищалась.

Многие из шпинелей, которые содержали наряду с ионами Li^+ , Mg^{2+} и Al^{3+} (имеющими оболочки инертных газов), только ионы Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , обладающие валентностями более высокими, чем необходимо, оказались весьма неустойчивыми, что проявлялось в том, что даже в атмосфере кислорода при минимальной температуре, требуемой для получения полной реакции, не наблюдалось образования ионов с более высокими валентностями. Такие материалы обжигались в кислороде при температуре достаточно низкой, чтобы не произвести заметного превращения Fe^{3+} в Fe^{2+} . В шпинелях, имевших в своём составе Cu^{2+} , содержание кислорода при температурах выше $900-1000^\circ\text{C}$ значительно уменьшается. Такие материалы могут иметь поры, так что любые потери кислорода, происходящие во время обжига, могут быть возмещены кислородом во время охлаждения.

Хотя приготовление шпинелей, содержащих ионы, у которых валентные состояния ниже, чем требуемые, является трудным, всё же получить, например, MnCr_2O_4 весьма легко. Следовательно, MnCr_2O_4 может быть обожжён в широкой области пониженных давлений окружающей атмосферы без образования металлического Mn (или Cr) и с незначительным количеством избыточного кислорода. Проблема получения правильных составов значительно труднее для шпинелей, содержащих ионы, подобные Fe^{2+} , Mn^{2+} и в меньшей степени Co^{2+} , для которых более высокие валентные состояния являются устойчивыми вплоть до высоких температур, а также для шпинелей, содержащих ионы, подобные Fe^{3+} , для которых

при высоких температурах образуются более низкие валентные состояния.

Чтобы получить требуемый состав (т. е. определенное содержание кислорода), можно выбрать один из двух методов:

1) поддерживая постоянный состав атмосферы, менять температуру до тех пор, пока химический анализ не покажет, что получено правильное содержание кислорода;

2) поддерживая постоянную температуру, изменять содержание кислорода в атмосфере до тех пор, пока материал не будет иметь правильное содержание кислорода.

Однако нужно иметь в виду, что атмосфера, находящаяся в равновесии с материалом при температуре спекания, будет его переокислять при низких температурах и, главным образом, на внешней поверхности, так что состав становится неоднородным во время охлаждения. Этого можно в значительной степени избежать путём закалки материала от температуры спекания, однако мы увидим, что распределение катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими узлами часто сильно зависит от температуры, так что при такой обработке получают различные материалы совершенно независимо от эффекта возможного переокисления.

Нас будут интересовать свойства материала, имеющего наиболее устойчивое распределение ионов и, следовательно, медленно охлаждённого. Идеальным методом получения однородного материала с правильным содержанием кислорода и с наиболее устойчивым распределением ионов является метод медленного охлаждения материала в постоянно изменяющейся атмосфере, находящейся при всех температурах в равновесии с давлением кислорода материала. Смитенс использовал ступенчатый способ изменения атмосферы при приготовлении монокристалла Fe_3O_4 , используя свои собственные данные о равновесном давлении⁴⁴. Определение равновесного давления кислорода как функции температуры является сложным и трудоёмким процессом, и оно было проведено только для Fe_3O_4 .

Иногда с успехом может использоваться метод уменьшения переокисления во время охлаждения путём спекания до высокой поверхностной плотности, так что атмосфера не может проникнуть через поры внутрь материала⁴⁵. Другой метод заключается в обжиге материала в смеси газов, содержание кислорода в которой изменяется с температурой (например, в CO_2 , $CO_2 + CO$, H_2O , $H_2O + H_2$). Из работы Смитенса известно, что уменьшение содержания кислорода с понижением температуры в смеси $CO_2 - CO$ недостаточно для поддержания равновесия с Fe_3O_4 . Это, повидимому, является весьма общим явлением для известных газовых смесей.

Когда температура обжига понижается, разница между давлениями кислорода при температуре обжига и при комнатной температуре уменьшается. Минимальная температура спекания определяется из условия, что при ней идёт полная реакция. Эта

температура может быть понижена соответствующим методом приготовления порошка для спекания. На практике мы в большинстве случаев оставляли материалы охлаждаться после выключения печи в той же атмосфере. Время охлаждения было 7—9 часов. Нередко мы обжигали образец при низких температурах, достаточных только для того, чтобы диффузия ионов происходила в течение требуемых интервалов времени. Всякий раз, когда это проделано, наши рецепты в дальнейшем содержат особые замечания об этом.

Во избежание ошибок при сравнении распределения ионов в серии смешанных кристаллов мы всегда обжигали всю серию при одной температуре и, следовательно, часто использовали разные атмосферы для отдельных членов серии (например, в серии $MnFe_2O_4$ — $MnCr_2O_4$). Одна температура спекания не может быть использована, если определённые члены этой серии не реагируют полностью при температуре, при которой для других членов уже наступает плавление (см. серию $CaFe_2O_4$ — $ZnFe_2O_4$).

Ввиду летучести ZnO и Li_2O были приняты предварительные меры для того, чтобы не оказалось свободных ZnO и Li_2O в момент, когда начиналась конечная операция спекания. Так как эти окислы улетучиваются уже из их соединений при применяемых обычно условиях, то спекание производилось при температуре не выше $1300^\circ C$ для соединений Zn и не выше $1150^\circ C$ для соединений Li .

III.2.2. Методы приготовления порошка для спекания

Приготовление порошков для спекания производилось несколькими методами.

А. Чистые окислы или, в отдельных случаях, карбонаты размалывались вместе в шаровой стальной мельнице с хромированной поверхностью или в агатовой мельнице Блоха-Розетти с этиловым спиртом. Смесь высушивалась под электрической (инфракрасной) лампой, предварительно обжигалась обычно в воздухе при температуре ниже окончательной температуры спекания и снова размалывалась в шаровой мельнице. Окись цинка перед использованием нагревалась до $500^\circ C$, чтобы разложить некоторое присутствовавшее в ней количество $ZnCO_3$. Другие окислы перед химическим анализом и употреблением были нагреты до $200^\circ C$.

В. Чистые металлы (или в некоторых случаях окислы и карбонаты) были растворены в азотной кислоте, растворы выпаривались досуха под инфракрасной лампой (часто в песчаной бане) и нитраты разлагались до окислов. Когда порошок полностью высохал, он перекладывался из фарфорового блюда в чашу из глинозёма и нагревался до $800^\circ C$. Затем порошок размалывался в агатовой мельнице Блоха-Розетти. Соединения, содержащие титан, были приготовлены путём добавки TiO_2 (анатаз синтетический) в раствор нитратов перед выпариванием и просушкой.

В'. Метод, подобный В, но с использованием серной кислоты вместо азотной. Предварительный обжиг прерывался при 600°C для операции размалывания, затем продолжался вплоть до 900°C , после чего порошок размалывался снова.

В''. Метод, подобный В, но в раствор нитратов добавлялся аммиак. Гидроокислы фильтровались, промывались, высушивались и разлагались при 800°C .

С. К раствору нитратов и сульфатов, приготовленному по методам В и В', добавлялся при 100°C раствор соды, осадок кипятится, фильтровался, хорошо промывался, просушивался и разлагался путём предварительного нагрева при 800°C .

В следующих разделах мы опишем приготовление различных материалов, указывая:

а) сырьё с основными примесями, если они составляют в сумме свыше 0,01%;

б) использованный метод;

в) температуру и продолжительность предварительного обжига и атмосферу, если она отлична от воздуха (например, предварительный обжиг 2 часа при 800°C в O_2);

г) температуру и продолжительность окончательного спекания и атмосферу (например, спекание в течение 2 часов при 1200°C в O_2).

III.3. Рентгенографический анализ

Рентгенограммы для всех упомянутых материалов были получены с помощью рентгеновского диффрактометра Норелко. Все материалы, указанные выше, имели диаграмму шпинели без дополнительных линий, исключая случаи, когда встречались сверхструктурные линии, или некоторые другие случаи, которые будут упомянуты особо. Постоянные решёток определялись с помощью $\text{Co } K\alpha_1$, $\text{Fe } K\alpha_1$ или $\text{Mo } K\alpha_1$ излучений, по следующим длинам волн: $\text{Co } K\alpha_1 - 1,78890 \text{ \AA}$, $\text{Fe } K\alpha_1 - 1,93597 \text{ \AA}$, $\text{Mo } K\alpha_1 - 0,70926 \text{ \AA}$.

III.4. Химический анализ

Были проведены анализы содержания кислорода в большинстве материалов. Использованный метод был разработан Г. В. Ван Оостерхаутом и А. Болон.

Взвешенный образец помещался в стеклянную трубку с внутренним диаметром 7 мм, имеющую суженную часть. Трубка очищалась путём продувания углекислым газом или очень чистым азотом. Затем вводился раствор соли Мора в шестинормальной соляной кислоте с установленным титром. После промывания тем же самым газом трубка закрывалась и нагревалась до $120-200^{\circ}\text{C}$, пока материал не разлагался (обычно это занимало от 8 до 24 часов). Затем трубка открывалась и содержимое переносилось в сосуд для титрования, который непрерывно промывался углекислым газом.

Двухвалентное железо титровалось потенциометрически с использованием лампового вольтметра, как описано Клаасеном⁴⁶, в 0,01 или 0,1N растворе сернокислого церия. Этим методом может быть определён избыток или недостаток кислорода по отношению к Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} или Cu^{2+} . Для титрования избыточного кислорода количество соли Мора в соляной кислоте устанавливалось так, чтобы получался малый избыток в каждом случае. Для определения недостатка кислорода небольшое количество соли Мора добавлялось к соляной кислоте, чтобы восстановить растворённый кислород. Установка титра раствора производилась по крайней мере через день после приготовления. Удобно хранить растворы в сосудах; точно отмеренное количество раствора бралось из этих сосудов через серебряный восстановитель для реакции в трубке. Установка титра раствора производилась точно так, как это описано выше, независимо от конкретного вида титруемого материала. Для определения суммарного содержания железа раствор образца пропускался до титрования через серебряный восстановитель.

Титрования были проведены Т. Гераэртсом для материалов, описанных в разделе IV, а для материалов, описанных в разделах V—IX, в отделе аналитической химии нашей лаборатории под наблюдением А. Клаассена и Д. Виссера. В некоторых случаях было проведено определение количественного соотношения присутствующих металлических ионов. Было найдено, что в пределах аналитической ошибки никакого отклонения от их количественного соотношения в сырье нет. Ряд шпинелей, содержащих летучие окислы, был взвешен до и после окончательного спекания. В том случае, если материал практически полностью прореагировал при температуре значительно ниже температуры обжига 1150°C , потеря в весе шпинели, содержащей литий, была мала — менее чем 1% от присутствующего Li_2O . Для шпинелей, содержавших цинк, но не содержавших двухвалентных ионов марганца или железа, потери в цинке не наблюдались; у шпинелей, содержащих ионы Zn^{2+} и Mn^{2+} , не наблюдались потери цинка после того, как удалось избежать присутствия свободного ZnO при окончательном спекании. Для шпинелей, содержавших ионы Zn^{2+} и Fe^{2+} , были проделаны особые измерения, которые будут описаны в разделе IV.

Количество примесей, имевшихся в сырье, было определено по порядку величины полуколичественным спектрохимическим методом Н. В. Аддинком.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ПРАВИЛЬНОСТИ ГИПОТЕЗЫ НЕЕЛЯ: ФЕРРИТЫ

IV.1. Введение

Для того чтобы получить экспериментальное доказательство теории Нееля, мы приготовили простые ферриты $\text{MnFe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{NiFe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{MgFe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$,

$ZnFe_2^{III}O_4$ и $CdFe_2^{III}O_4$ и смешанные кристаллы первых семи ферритов (имеющих обратное распределение катионов) с цинковым ферритом.

Магнитные моменты насыщения названных материалов, выраженные в магнетонах Бора, были найдены ранее^{48, 49, 50}. Более полные данные о большинстве из этих материалов были сообщены позднее другими авторами, давшими кривые зависимости намагниченности насыщения от температуры и измерения температурной зависимости восприимчивости выше температуры Кюри. В настоящем разделе мы не приведём новых данных магнитных измерений, а обсудим экспериментальные данные, имеющиеся в распоряжении в настоящее время. Как мы увидим, магнитные свойства зависят от распределения ионов, а так как это распределение в свою очередь зависит от способа приготовления, то мы укажем в разделе IV.2 наши методы приготовления исследованных ферритов.

IV.2. Приготовление и анализ ферритов

а) Марганцево-цинковые ферриты $Mn_{1-a}Zn_aFe_2O_4$ были приготовлены из $MnCO_3$ (Ca 0,1%, Mg 0,12%, Zn 0,05%, Na < 0,04%), ZnO (Mg < 0,01%), Fe_2O_3 (Si 0,04%, Pb 0,03%, Mn 0,1%) методом А. Предварительный обжиг проводился в течение 2 часов при 1000°С в воздухе; спекание проводилось путём нагревания в O_2 до 1100°С, далее до 1250°С и в течение 2 часов при 1250°С в N_2 , содержащем следы O_2 . $MnFe_2O_4$ содержал 0,05% Fe^{2+} ; те же ферриты $MnZn$, для которых приведены данные, содержат < 0,1% Fe^{2+} .

б) Железо-цинковые ферриты изготовлялись из ZnO и Fe_2O_3 те же, что и в пункте а), методом А. Предварительный обжиг проводился в течение 2 часов при 900°С в N_2 , спекание в течение 2 часов при 1250°С в атмосфере N_2 , содержащей переменное количество кислорода. Материал помещался в оболочку из ZnO. Для двух материалов анализ показал, что содержание Fe^{2+} и Zn было правильным в пределах 0,1%.

Феррит железа подвергался обжигу в течение 2 часов при 1350°С в смеси $CO_2 - H_2$ и медленно охлаждался в смеси $CO_2 - H_2$, состав которой подвергался ступенчатому изменению, как указано Смиттенсом. Отношения $CO_2 - H_2$ были такими же, как и отношения $CO_2 - CO$, данные Смиттенсом. Однако наш Fe_3O_4 содержал 1,04 Fe^{2+} на 2,00 Fe^{3+} .

с) Кобальтово-цинковые ферриты $Co_{1-a}Zn_aFe_2O_4$ были приготовлены из $CoCO_3$ (< 0,1% примесей), ZnO (тот же, что и в пункте а)), Fe_2O_3 (Ni 0,03%, Mn 0,02%, Si 0,02%) методом А; предварительный обжиг проводился в течение 2 часов при 800°С в воздухе; спекание в течение 2 часов в кислороде или в воздухе при 1250°С. $CoFe_2O_4$ не содержал Fe^{2+} или избытка кислорода; в феррите $CoZn$ содержалось < 0,1% избытка кислорода.

d) Никель-цинковые ферриты $Ni_{1-a}Zn_aFe_2O_4$ были приготовлены из раствора $NiSO_4$ ($Na < 0,07\%$, $Ca 0,03\%$, $Co 0,02\%$, $Si 0,02\%$), ZnO (тот же, что и в пункте а)), Fe ($< 0,01\%$ примесей) методом В; спекание велось в кислороде в течение 2 часов при $1200^\circ C$ или в течение 4 часов при $1250^\circ C$. Содержание Fe^{2+} было ничтожным, содержание SO_3 малым, т. е. $< 0,1\%$.

e) Медно-цинковые ферриты приготовить оказалось трудно, так как они легко теряют кислород при температурах, когда имеет место полная реакция. В качестве сырья брались CuO ($Pb 0,03\%$, $Si 0,02\%$), ZnO (тот же, что и в пункте а)), Fe_2O_3 (тот же, что и в пункте с)). $CuFe_2O_4$: предварительный обжиг проводился в течение 2 часов при $700^\circ C$; спекание в течение 2 часов при $900^\circ C$ в O_2 ; отжиг в течение 168 часов при $360^\circ C$ в O_2 . Образец обнаружил тетрагональную структуру гаусманита с $c = 8,68 \text{ \AA}$, $a = 8,24 \text{ \AA}$. Он содержал $0,1\%$ Fe^{2+} (или Cu^{2+}). $Cu_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: предварительный обжиг проводился в течение 2 часов при $800^\circ C$; спекание в течение $3\frac{1}{2}$ часов при $1050^\circ C$. Он содержал $0,1\%$ Fe^{2+} (или Cu^+).

f) Магний-цинковые ферриты были приготовлены из MgO ($Ca 0,2\%$, $Fe 0,01\%$), ZnO (тот же, что и в пункте а)), Fe_2O_3 (тот же, что и в пункте с)), методом А. Предварительный обжиг проводился в течение 2 часов при $900^\circ C$; спекание в течение 4 часов при $1200^\circ C$ в O_2 . $MgFe_2O_4$ был отожжен в течение 24 часов при $700^\circ C$ в O_2 и медленно охлаждался. Материалы содержали $< 0,1\%$ Fe^{2+} .

g) Литиево-цинковые ферриты $Li_{0,5-0,5a}Zn_aFe_{2,5-0,5a}O_4$ были приготовлены из Li_2CO_3 ($Mg 0,02\%$, $Na 0,1\%$, $Ca 0,02\%$), ZnO (тот же, что и в пункте а)), Fe_2O_3 (тот же, что и в пункте а)). Порошки $1Li_2CO_3 + 1Fe_2O_3$ перемальвались в агатовой шаровой мельнице с чистым этиловым спиртом и после сушки нагревались до $700^\circ C$ в кислороде в течение 5 часов. Полученный таким образом $LiFeO_2$ использовался в методе А; предварительный обжиг велся в течение 2 часов при $750^\circ C$, спекание — в течение 4 часов при $1150^\circ C$ в O_2 . Содержание $Fe^{2+} \leq 0,1\%$.

Следующие материалы были закалены посредством опускания в насыщенный раствор $NaCl$, который смывался затем кипящей водой, или путём опускания в масло, которое смывалось бензином: $NiFe_2O_4$ от $1250^\circ C$; $CuFe_2O_4$ от $900^\circ C$; $MgFe_2O_4$ от $1250^\circ C$; $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ от $1150^\circ C$. Все эти образцы содержали $< 0,1\%$ Fe^{2+} .

IV.3. Магнитные моменты насыщения простых ферритов ($Me^{II}Fe_2^{III}O_4$ и $Li_{0,5}Fe_{2,5}^{III}O_4$)

Наши результаты, полученные ранее^{49, 50}, приведены в таблице IV вместе с результатами, полученными позднее Потенз^{25, 26, 51, 52} и Гийо с сотрудниками^{53, 54a — с, 55}. Гийо констатирует, что его материалы, за исключением стехиометрических с точностью до $0,2\%$,

Таблица IV

Магнитные моменты насыщения простых ферритов

	1	2	3	4	5
	Гор- тер ^{50, 49}	Гийо ^{53, 54, 55}	Потенэ ^{26, 51, 52, 53}	другие авторы	2S _{Me²⁺}
MnFe ₂ O ₄	5,0	4,60	4,40±0,04	—	5
FeFe ₂ O ₄	4,2	4,03	4,08 (±0,01) *)	4,08 ²⁹ *)	4
CoFe ₂ O ₄	3,3	3,67; 3,70	3,94±0,002	—	3
NiFe ₂ O ₄	2,3	2,40	2,224	—	2
CuFe ₂ O ₄	1,3	—	1,37	≥1,70 ⁵⁶	1
MgFe ₂ O ₄	1,1	≥1,0	0,86	1,1 ⁵⁷	0
Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	2,6	—	—	—	(2,5)
ZnFe ₂ O ₄	0,0	0	—	—	0
CdFe ₂ O ₄	0,0	—	—	—	0

*) Естественный магнетит.

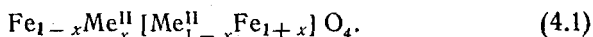
содержат менее 0,05 весовых процентов металла в состояниях нижней или высшей валентности. Потенэ не даёт данных о приготовлении или о чистоте материалов, за исключением того, когда материалы были чистыми шпинелями.

В противоположность нашим результатам, изложенным в настоящем разделе, которые рассчитывались из намагниченности при 77° К и магнитном поле 5900 эрстед, эти авторы вели измерения также при 20° К и в полях до 20 000 эрстед и экстраполировали результаты к $H = \infty$ и $T = 0^\circ$ К.

Мы видели (раздел I.2), что согласно Вервею и Хейльману шесть указанных выше ферритов являются обращёнными: $Fe [Me^{II}Fe] O_4$. Следовательно, у этих шести ферритов антипараллельность ионных магнитных моментов в узлах A и B, являющаяся результатом преобладающего взаимодействия AB, приводит к моменту насыщения, равному $(5 + m_{Me^{2+}}) - 5 = m_{Me^{2+}}$. Беря $g_{Me^{2+}} = 2$, получаем $m_{Me^{2+}} = 2S_{Me^{2+}}$. Сравнение столбцов 1 и 5 табл. IV указывает, что наши измерения в первом приближении подтвердили гипотезу Нееля. Браун¹² нашёл, что $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ имеет полностью обращённую расстановку ионов. Следовательно, для $Fe [Li_{0,5}Fe_{1,5}] O_4$ магнитный момент насыщения вычисляется так: $7,5 - 5 = 2,5$. Согласно с экспериментальным значением магнитного момента указывает, что $m_{Fe^{3+}} = 5$, как это и ожидалось.

Имеются две возможные причины расхождений между нашими значениями $m_{Me^{2+}}$ и значениями 2S: (1) обсуждаемые ферриты

являются не полностью обращёнными; (2) g -фактор Me^{2+} не равен 2. Первая из этих гипотез была впервые предложена Неелем³¹, чтобы объяснить увеличение магнитного момента насыщения $CuFe_2O_4$ при закалке³⁶. Если медленно охлаждённый феррит является не полностью обращённым или нормальным, то, следовательно, он не достиг состояния с наименьшей свободной энергией. Поэтому можно ожидать, что ионное распределение будет меняться с температурой. Наивысшая энтропия была бы достигнута при совершенно хаотичном размещении, т. е. $Fe_{2/3}Me_{1/3}^{II}[Me_{1/3}^{II}Fe_{2/3}]O_4$. Таким образом, общая формула феррита $Me^{II}Fe_2O_4$ такова:



Теоретическое предельное значение x , т. е. $x = 1/3$, на практике не достигнуто при наивысших температурах, до которых можно было нагревать феррит без распада посредством восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} . Значение x , далее, будет определено через скорость охлаждения. Если феррит подвергается закалке от высокой температуры, то равновесное распределение при температуре закалки может быть в значительной степени зафиксировано. Если феррит охлаждается медленно, ионное распределение будет стараться сохранять равновесие до тех пор, пока не достигается температура, при которой диффузия ионов будет слишком медленной для того, чтобы сохранять равновесие при дальнейшем охлаждении. Следовательно, обнаруживаемые в действительности распределения являются до некоторой степени зафиксированными, и x зависит от скорости охлаждения.

Магнитный момент, рассчитанный по формуле (4.1), таков:

$$n_B = 10x + m_{Me^{2+}}(1 - 2x). \quad (4.2)$$

Мы предположили, что, если $x \neq 0$, то он должен меняться с температурой. Мы поэтому подвергли несколько ферритов обработке закалкой и нашли^{50, 49}, что у $MgFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ магнитный момент насыщения возрастает благодаря закалке, но у $NiFe_2O_4$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ остаётся тем же самым. Результаты приведены в таблице V.

Таблица V

	Обработка	n_B	Обработка	n_B
$MgFe_2O_4$	24 часа 700° С	1,1	Закалён от 1250° С	1,4
$CuFe_2O_4$	168 часов 360° С	1,3	Закалён от 900° С	2,3
$NiFe_2O_4$	Охлаждён медленно	2,3	Закалён от 1250° С	2,3
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	»	2,47 *)	Закалён от 1150° С	2,50 *)

*) Материал раздела VII (новые данные).

Для $MgFe_2O_4$ мы получаем из (4.2) $x = 0,11$ и $x = 0,14$ для отожжённого и закалённого образцов соответственно. Потенэ и Боширолем²⁶ опубликованы после нас измерения магнитных моментов насыщения $MgFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$, закалённых от различных температур. Значения x , рассчитанные по (4.2), лежат вблизи кривой, выражающей собой формулу Больцмановского распределения:

$$\frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = e^{\frac{E}{kT}},$$

где E — энергия, необходимая для переноса иона Me из узла B в узел A , а железного иона, наоборот, из A в B . Берто¹⁰ качественно подтвердил значения x , найденные Потенэ и Боширолем посредством измерений интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, но точность рентгеновского метода (согласно Берто приблизительно $\pm 0,03x$) является весьма низкой.

Картины нейтронной дифракции для образца $MgFe_2O_4$ с $n_B = 1,1$ ²⁷ также выявляют лучшее согласие с теорией при $x = 0,1$, чем при $x = 0,0$ ²⁸. У $NiFe_2O_4$ равенство n_B для закалённого и медленно охлаждённого образцов ведёт к предположению $x = 0$; следовательно, $m_{Ni^{2+}} = 2,3$.

Таким образом, мы вынуждены предположить, что у $NiFe_2O_4$ расхождение между столбцами 1 и 5 таблицы IV обусловлено тем, что $g_{Me^{2+}}$ больше двух. У $Fe^{II}Fe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ мы предположили также $g_{Me^{2+}} > 2$ ввиду известного парамагнитного поведения солей, содержащих ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} . Значения n_B для $CuFeO_4$ следует объяснять, беря для $g_{Cu^{2+}}$ значение большее, чем 2, а также предполагая наличие некоторого числа ионов Cu^{2+} в узлах A . Нужно отметить, что у $Mn^{II}Fe_2O_4$ и $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ согласие между цифрами в столбцах 1 и 5 очень хорошее в соответствии с тем фактом, что $g_{Mn^{2+}} = g_{Fe^{3+}} = 2$, поскольку здесь отсутствует добавка орбитального момента.

g -факторы двухвалентных магнитных ионов могут быть получены из измерений эффективных g -факторов ферритов, если известно распределение катионов. Эти g -факторы будут обсуждены в разделе IV.3.1, и будут приведены данные таких измерений, описанные в литературе.

Мы обсудим сначала расхождения между значениями n_B , найденными различными авторами.

Наши собственные значения, будучи получены при 77° К и 5900 эрстед, окажутся, как можно, в общем, ожидать, слишком низкими. Это в действительности так, особенно для $CoFe_2O_4$, который, благодаря большой кристаллической анизотропии и большой анизотропии напряжений при этих условиях далёк от насыщения. Однако наше значение для Fe_3O_4 выше, чем значения других авторов.

Наш материал содержит избыток Fe^{2+} ^{50, 49}. FeO , первоначально присутствующий по соседству со шпинелью, повидимому, разлагается при охлаждении ниже 570°C и даёт $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Это явление может как раз отвечать за отклонение нашего значения от значения, найденного Потенэ^{26, 51, 52} и Вейссом и Форрером²⁹. Наше значение 2,3 для NiFe_2O_4 было подтверждено измерениями, продолженными до температуры жидкого водорода при 9000 эрстед (см. раздел VIII).

Потенэ, подобно нам, сообщает, что момент насыщения NiFe_2O_4 не изменяется заметно в зависимости от закалки, и находит аналогичное поведение у CoFe_2O_4 . Расхождения между значениями для NiFe_2O_4 и CoFe_2O_4 в столбцах 2 и 3 могли, тем не менее, быть обусловлены очень незначительными различиями в распределении ионов, так как очень малое количество двухвалентного металла может задержаться в тетраэдрических узлах во время образования шпинели.

Серьёзное расхождение в таблице IV имеется только между значениями для MnFe_2O_4 . Гийо приготовил три смешанных кристалла $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ и один феррит MnNiCo , у которых магнитные моменты насыщения хорошо согласуются со значениями моментов, вычисленными в предположении, что $m_{\text{Mn}^{2+}} = 4,60$, $m_{\text{Ni}^{2+}} = 2,4$ и т. д. с точностью до 0,05. Это, по Гийо, подтверждает предложенное им значение $m_{\text{Mn}^{2+}} = 4,60$. Другое значение, полученное нами для MnFe_2O_4 позднее, есть $n_B = 4,85$ (раздел IX). Мы полагаем, что расхождения в значениях n_B являются реальными и что они обуславливаются различным распределением катионов в различных материалах. Тот факт, что образец Гийо был спечён при 1380°C ^{54a}, а наш при 1250°C , несколько подкрепляет последнее предположение, которое, тем не менее, должно быть проверено дальнейшими экспериментами.

Мы не можем, однако, объяснить тот факт, что у MnFe_2O_4 n_B остаётся меньше 5. Можно было бы допустить, что $(m_{\text{Mn}^{2+}})_A > 5$, т. е. что $(g_{\text{Mn}^{2+}})_A > 2$ (см. раздел IV.3.1), но значение $n_B = 4,6$ привело бы тогда к невероятно высоким значениям $(g_{\text{Mn}^{2+}})_A$, так что мы предполагаем, что $(m_{\text{Mn}^{2+}})_A = (m_{\text{Mn}^{2+}})_B = m_{\text{Fe}^{3+}} = 5$. Другое возможное объяснение заключается в том, что часть ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в узлах B превращается в ионы Mn^{3+} и Fe^{2+} ($m_{\text{Mn}^{3+}} \approx m_{\text{Fe}^{2+}} \approx 4$), состояние которых может стать устойчивым благодаря возникновению высокой степени ближнего порядка между двух- и трёхвалентными ионами, но это нам кажется довольно маловероятным. Наконец, может оказаться, что ионные магнитные моменты в узлах B не полностью параллельны. Мы обсудим эту возможность в разделе IV.4.

Прямое подтверждение гипотезы Нееля об антипараллельности магнитных моментов в узлах A и B было дано экспериментами

по диффракции нейтронов в Fe_3O_4 ⁶⁸, NiFe_2O_4 ⁶⁹, MgFe_2O_4 ^{58,7}. Кроме того, было найдено, что Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 качественно противоположны друг другу, у MgFe_2O_4 распределение ионов было даже определено количественно ($x = 0,12$). Обсуждение $\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ будет дано в разделе IV.4.

IV.3.1. Эффективные g -факторы

Эффективные g -факторы могут быть определены посредством измерений микроволнового поглощения⁶⁰. Метод, применённый в нашей лаборатории, будет описан в другом месте⁵⁹. Образец (в данном случае сфера с диаметром 0,8 — 0,1 мм) помещается в полый резонатор, находящийся в сильном внешнем магнитном поле H_z и перпендикулярном к нему высокочастотном поле с угловой частотой ω . Спины совершают прецессионное движение вокруг H_z ; благодаря высокочастотному полю намагниченность M_z убывает на ΔM , а угловой момент J_z на ΔJ . Когда поле H_z изменяется, наблюдается резонансный пик для фиксированной угловой частоты ω .

Условие резонанса для сферы таково: $\omega = g(e/2mc)H_z$. Для поликристаллических материалов с хаотической ориентацией кристаллитов влиянием кристаллической анизотропии на условие резонанса можно пренебречь в случае, если H_z велико и кристаллическая анизотропия очень мала. Пусть M — намагниченность, а J — угловой момент на единицу объёма; Киттель⁶¹ показал, что

$$g \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta M}{\Delta J} = \frac{\Delta(M_{\text{спин}} - M_{\text{орб}})}{\Delta J_{\text{спин}}} \quad (4.3)$$

Так как $M_{\text{спин}}/J_{\text{спин}} = e/mc$ и изменения M и J пропорциональны их абсолютным значениям, получается

$$g = \frac{2(M_{\text{спин}} + M_{\text{орб}})}{M_{\text{спин}}} = \frac{2(\text{полный магнитный момент})}{\text{спиновый момент}} \quad (4.4)$$

Для случая сферической ферримагнитной шпинели с антипараллельными ионными магнитными моментами в узлах A и B

$$g_{\text{эфф}} = 2 \frac{(M_{\text{полн}})_A - (M_{\text{полн}})_B}{(M_{\text{спин}})_A - (M_{\text{спин}})_B} \quad (4.5)$$

Такая шпинель, содержащая различные магнитные ионы i (x ионов на молекулярную единицу в каждой подрешётке), имеет при 0°K

$$g_{\text{эфф}} = \frac{\sum_i (x_i g_i S_i)_A - \sum_i (x_i g_i S_i)_B}{\sum_i (x_i S_i)_A - \sum_i (x_i S_i)_B} = \frac{\sum_i x_i g_i S_i}{\sum_i x_i S_i} \quad (4.6)$$

В своих первых измерениях⁶² Бельджерс нашёл для NiFe_2O_4 $g = 2,36$, но позже было показано, что использованные им сферы были недостаточно малы. В его последних измерениях были

Таблица VI

Экспериментальные значения эффективных g -факторов различных простых ферритов *)

Ферриты	$g_{\text{эфф}}$	Температура ($^{\circ}\text{C}$)	Длина волны (см)	Авторы	Образец
MnFe_2O_4	2,05	Комн. темп.	1,24	a)	Поликрист.
MnFe_2O_4	2,16	Комн. темп.	3,14	b)	Поликрист.
	↓		↓		
FeFe_2O_4	2,02 2,06	Комн. темп. -153	0,64 3,35	c)	Синт. Монокрист.
	2,08; 2,09	-143	3,35; 1,25		
	2,17; 2,13	20	3,35; 1,25		
CoFe_2O_4	Широкий пик	Комн. темп.	1,24	a)	Поликрист.
CoFe_2O_4	2,22	100	3,2	d)	Поликрист.
	↓	↓			
	2,91	300	3,2		
	↓	↓			
	2,08	480	3,2		
NiFe_2O_4	2,21	Комн. темп.	1,24	a)	Поликрист.
	2,19	Комн. темп.	1,25	e)	Монокрист.
	2,25 ₃ (ср.)	-195—588	3,33	f)	Поликрист.
	2,43				
	↓	Комн. темп.	3,14	b)	Поликрист.
	2,12		↓		
CuFe_2O_4	2,20; 2,17	Комн. темп.	0,64		
	↓	-195	1,25	g)	Монокрист. Поликрист.
	2,05; 2,06	↓			
	2,03—2,06	450	1,25		
MgFe_2O_4	2,08	Комн. темп.	1,24	a)	
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$		Комн. темп.	3,18	h)	

a) W. A. Yager, F. R. Merritt and C. Guillaud, Phys. Rev. **81**, 477—478 (1951).

b) T. Okamura, Y. Torizuka and Y. Kojima, Phys. Rev. **88**, 1425—1426 (1952).

c) L. R. Bickford, Phys. Rev. **76**, 137—138 (1949).

d) T. Okamura, Y. Torizuka and Y. Kojima, Phys. Rev. **84**, 372 (1951).

e) W. A. Yager, J. K. Galt, F. R. Merritt and E. A. Wood, Phys. Rev. **80**, 744—748 (1950).

f) D. W. Healy, Phys. Rev. **86**, 1009—1013 (1952).

g) T. Okamura and Y. Kojima, Phys. Rev. **86**, 1040—1041 (1951).

h) Непубликованное значение H. G. Beljers.

*) Результаты, полученные на слишком больших образцах, игнорируются.

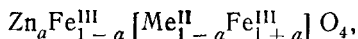
использованы сферы диаметром 0,8 — 0,1 мм, изготовленные по методу Бонда⁶³.

Значения g -фактора, опубликованные в литературе для нескольких ферритов, даны в таблице VI.

Из этой таблицы ясно, что $g_{\text{эфф}}$, которое для полностью обращённых ферритов равно $g_{\text{Me}^{2+}}$, как видно из уравнения (4.5), может качественно отвечать за расхождения между экспериментальными значениями магнитного момента насыщения столбцов 1—4 и цифрами столбца 5 таблицы IV.

IV.4. Магнитные моменты насыщения смешанных кристаллов ферромагнитных ферритов с цинковым ферритом ($\text{Me}_{1-a}^{\text{II}}\text{Zn}_a\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0,5-0,5a}\text{Zn}_a\text{Fe}_{2,5-2,5a}\text{O}_4$),

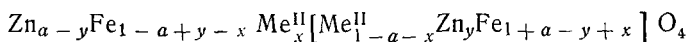
Вервей и Хейльман показали, что в смешанных кристаллах ZnFe_2O_4 и CuFe_2O_4 двухвалентные ионы занимают те же кристаллографические позиции, что и в составляющих их простых ферритах. Если допустить, что ионы Zn^{2+} занимают только тетраэдрические узлы, то смешанные кристаллы $\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ с полностью обращённым ферритом $\text{Fe}[\text{Me}^{\text{II}}\text{Fe}]\text{O}_4$ имеют формулу



которая при полной антипараллельности ионных магнитных моментов в подрешётках A и B даёт следующее значение момента насыщения:

$$n_B = m_b - m_a = 10a + (1 - a)m_{\text{Me}^{2+}}, \quad (4.7)$$

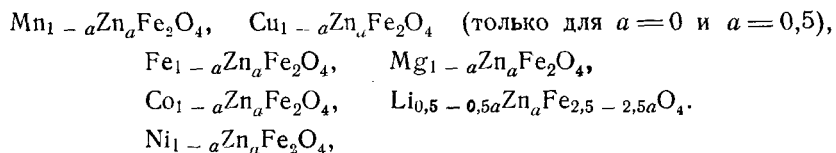
где m_a и m_b представляют собой результирующие магнитные моменты на молекулярную единицу, соответственно, в подрешётках A и B . Если принимается в расчёт вероятность нахождения ионов Zn в узлах B , а ионов Me^{II} в узлах A , то общая формула такова:



и ей соответствует

$$\begin{aligned} n_B &= m_b - m_a = \\ &= 10a + (1 - a)m_{\text{Me}^{2+}} + (10 - 2m_{\text{Me}^{2+}})x - 10y. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Рис. 11 показывает результаты наших измерений магнитных моментов насыщения серии смешанных кристаллов:



Пунктирные линии представляют собой значения n_B , рассчитанные из уравнения (4.7) или из уравнения (4.8), при условии, что x является постоянной дробью от $(1-a)$, а $y=0$, т. е. при условии, что относительное распределение Me^{2+} между тетраэдрическими и октаэдрическими узлами не подвергается изменению при образовании смешанного кристалла с $Zn[Fe_2]O_4$. Видно, что магнитные

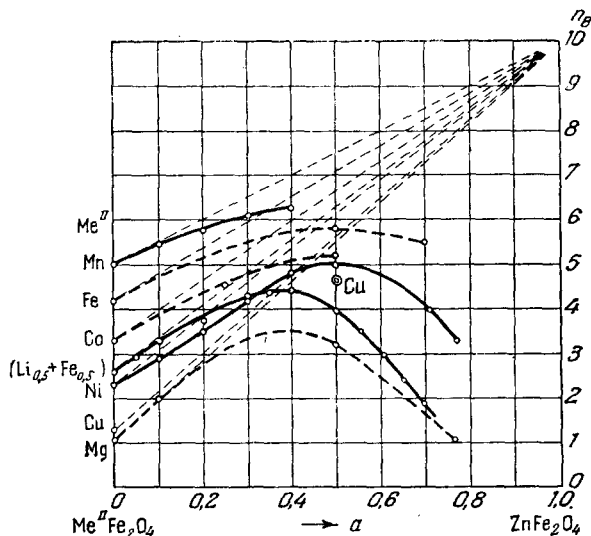


Рис. 11. Магнитный момент насыщения в магнетонах Бора различных серий смешанных кристаллов $Me^{II}Fe_2O_4 - ZnFe_2O_4$ (измерения автора).

моменты насыщения, найденные для малых значений содержания Zn_a , действительно возрастают с ростом a ; начальные наклоны кривых в нескольких случаях практически равны наклонам соответствующих пунктирных линий. Совпадение этих наклонов значительно лучше у кривых (рис. 12), полученных Гийо для нескольких из этих систем; эти кривые, как мы видели, были сняты при использовании более высоких полей и более низких температур и были экстраполированы к $H = \infty$ и $T = 0^\circ K$.

Последние результаты доказывают (по крайней мере, вплоть до $a=0,4$), что Zn^{2+} занимают, практически, исключительно тетраэдрические узлы и, между прочим, подтверждают, что $m_{Fe^{3+}} = 5$. Однако распределение ионов Zn зависит от температуры: Потенэ⁵² измерил магнитные моменты насыщения также и закалённых образцов никель-цинковых ферритов вплоть до $a=0,6$ и нашёл, что наклон кривых в этом случае больше отличается от наклона пунктирных линий, чем для отожжённых образцов. Это доказывает, что некоторые Zn^{2+} занимают

теперь октаэдрические узлы; разность между значениями n_B для отожжённого и закалённого образцов равна 10у (см. уравнение (4.8)).

Уменьшение n_B при повышающихся содержаниях цинка, как это показано на рис. 11 и 12, должно объясняться следующим образом: число ионов железа в узлах A и, следовательно, m_a уменьшается с ростом a . Там, где прямая линия $m = m_b - m_a$ пересекает прямую линию $m = -m_a \left(1 + \frac{1}{\gamma_2}\right)$, согласно теории начинают возникать углы между ионными моментами в подрешётке B .

Кривизна кривой $n_B = n_B(a)$ была объяснена Неелем⁶⁴ для NiZn ферритов флуктуациями отношения чисел ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} в узлах A , окружённых различными узлами B , т. е. местными флуктуациями взаимодействия AB . В этих вычислениях Неель

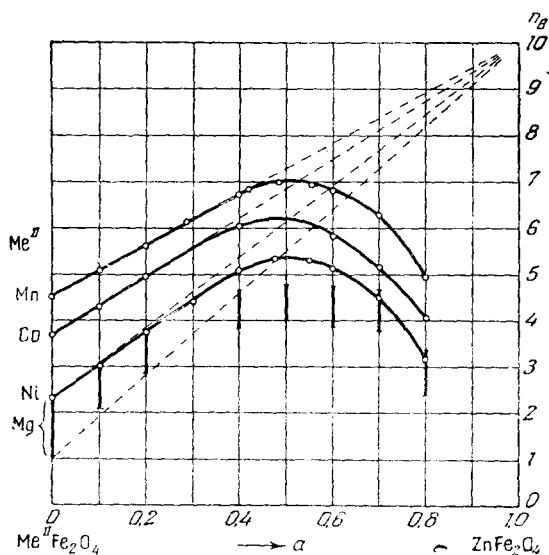


Рис. 12. Магнитный момент насыщения в магнетонах n_B различных серий смешанных кристаллов $Me^{II}Fe_2O_4 - ZnFe_2O_4$ (измерения Гийо с сотрудниками).

использовал константы взаимодействия, рассчитанные из его собственных данных о восприимчивости⁶⁵. Если иметь в виду то обстоятельство, что эти материалы содержат два рода магнитных ионов и что изложенную теорию следовало бы модифицировать по линии теории Яфета и Киттеля, то полученное совпадение является удивительным. Константа взаимодействия β (или γ_2) не обязана оставаться постоянной: она будет зависеть от постоянной решётки и от параметра кислорода u , а если Me^{2+} имеет

магнитный момент, то также от относительных интенсивностей взаимодействий $Fe^{3+} - Fe^{3+}$, $Fe^{3+} - Me^{2+}$ и $Me^{2+} - Me^{2+}$ и от распределения катионов.

Если взаимодействия по убыванию своей величины расположены в указанном выше порядке, то $|\beta|$ или $|\gamma_2|$ будут увеличиваться с увеличением количества ионов Fe^{3+} в подрешётке B .

Если бы мы допустили, что в $MnFe_2O_4$, исследованном Гийо, встречаются углы между магнитными моментами в подрешётке B , то уравнение (2.19) давало бы $\gamma_2 = -0,52$, в то время как для $Zn_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$ мы получаем $\gamma_2 = -0,17$. Это само по себе является аргументом против такого предположения, так как здесь взаимодействия в действительности убывают по величине в порядке $Fe^{3+} - Fe^{3+}$, $Fe^{3+} - Mn^{2+}$, $Mn^{2+} - Mn^{2+}$. Более серьёзным возражением против предположения Гийо о наличии углов в подрешётке B в $MnFe_2O_4$ является линейный рост n_B в зависимости от содержания a Zn , который найден им для $MnZn$ -феррита. Если допустить, что углы существуют, а γ_2 — постоянная, то m должно было бы уменьшаться линейно в зависимости от m_a , т. е. от $1 - a$. Чтобы объяснить линейный рост m , мы должны допустить, что $|\gamma_2|$ уменьшается в зависимости от a так, что угол $180^\circ - 2\psi$ остаётся очень малым вплоть до $a = 0,5$, что кажется весьма правдоподобным.

Если мы предполагаем, что у $MnFe_2O_4$ $n_B < m_b - m_a$ лишь в результате вышеупомянутых местных флуктуаций взаимодействия AB , то остаётся всё ещё трудным объяснить, почему этот эффект должен сперва убывать с возрастанием содержания a Zn .

Уменьшение температуры Кюри с содержанием $ZnFe_2O_4$ ^{53, 54б, с} может быть также объяснено качественными соображениями. Температура Кюри определяется, прежде всего, наисильнейшим взаимодействием (или взаимодействиями), т. е. взаимодействием AB , поскольку оно является преимущественным. Следовательно, температура Кюри будет убывать с уменьшением числа взаимодействий AB , т. е. при возрастании a . Ясно, что между ионными магнитными моментами в подрешётке B не будет углов в материалах с очень высокой температурой Кюри.

У нормального $ZnFe_2O_4$, приготовленного путём отжига, $n_B = 0,0$. Здесь могут иметь место только взаимодействия BB , и в результате будет появляться «антиферромагнитное» расположение, вероятно с различными направлениями спинов в каждой из четырёх гранцентрированных подрешёток в подрешётке B . Температура Нееля для такого материала до сих пор ещё не найдена.

Когда $ZnFe_2O_4$ закаливается, он становится ферромагнетиком^{67, 55} с высокой температурой Кюри ($60^\circ C$). Это, очевидно, обусловлено взаимодействием AB , которое появляется в резуль-

тате наличия некоторого количества Fe^{3+} в подрешётке A , как это было предложено в обеих указанных статьях.

Гийо поддал мысль о том, что наличие некоторого количества Zn^{2+} в узлах B , как это указывается диаграммами интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для его $NiZn$ -ферритов^{55,66}, может, не считая всех других гипотез, объяснять спад кривой $n_B = n_B(a)$ при больших значениях a . Кажется безопасным допустить, что этот эффект играет лишь второстепенную роль. Действительно, мы приведём примеры материалов, у которых магнитный момент насыщения не может быть объяснён вообще без предположения о наличии углов между магнитными моментами ионов внутри подрешётки B (разделы VI.4 и VII).

Наличие некоторого числа ионов Zn в октаэдрической подрешётке необходимо предположить для того, чтобы объяснить следующие результаты. Неель и Броше⁶⁵ подсчитали отношения взаимодействий AA/BB (α) и BB/AB (β) из своих данных о восприимчивости для $NiZn$ -ферритов, полагая, что все ионы Zn^{2+} занимают узлы A .

В этом случае они нашли чрезвычайно высокие значения α при больших содержаниях Zn , которые согласно теории Андерсона весьма маловероятны из геометрических соображений. Если же предположить, что некоторый малый процент Zn^{2+} занимает узлы B , α остаётся малым у всей серии смешанных кристаллов.

V. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ СВЕРХОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

V.1. Угол $A - O - B$ в шпинелях

V.1.1. Введение

Результаты, полученные для большинства серий смешанных кристаллов, обсуждённых в предыдущем разделе, показывали, что взаимодействие BB было значительно слабее, чем взаимодействие AB . Теоретическое обоснование такого положения, тем не менее, не было возможно*). Теория сверхобменного взаимодействия Крамера⁷¹ не дала ясных указаний ни относительно порядка величины сверхобменного взаимодействия, ни относительно зависимости величины этого взаимодействия от геометрической конфигурации. Неель, таким образом, первый сделал грубое предположение, названное им «заведомой неточностью», что все свехобменные взаимодействия $Me - O - Me$ равны по силе для ближайших соседств $Me - Me$ и что взаимодействие BB является слабым

*) Магнитные измерения, описанные в разделе V.1.2.1, были выполнены после публикации результатов, приведённых в разделе IV.4, но до того, как автору стала известна теория Андерсона.

благодаря тому, что прямое положительное взаимодействие $Me - Me$ проявляется одновременно с отрицательным сверхобменным взаимодействием $Me - O - Me$.

Мы предположили, что угол $A - O - B$, будучи большим, чем угол $B - O - B$, может играть важную роль. Угол $A - O - B$ изменяется в зависимости от параметра u и зависит от размера ионов. Следовательно, угол $A - O - B$ может быть увеличен посредством введения большого иона в подрешётку B .

Мы пробовали поэтому вводить ионы Ca^{2+} в структуру шпинели. $CaFe_2O_4$ является довольно определённым соединением, но оно не имеет структуры шпинели: его кристаллическая структура до сих пор неизвестна⁷². Мы нашли, однако, что при высоких температурах более трети ионов Zn^{2+} в $ZnFe_2O_4$ может быть замещено ионами Ca^{2+} ; эти смешанные кристаллы не разлагаются при закалке. Казалось бы, что ионы Ca^{2+} должны были бы иметь значительно большую склонность к шестикратной координации, чем ионы Mg^{2+} , так как в большинстве окислов Ca^{2+} встречается в шестикратной или ещё более высокой координации. Мы предполагали поэтому, что в этих $CaZn$ -ферритах большие ионы Ca^{2+} в подрешётке B должны были бы вызывать взаимодействие BB , значительно менее способное конкурировать со взаимодействием AB , чем в других соответствующих ферритах, т. е. что $CaZn$ -ферриты должны были бы иметь более высокие значения магнитных моментов насыщения.

V.1.2. $CaZn$ -феррит

V.1.2.1. Экспериментальные данные. Были приготовлены материалы с составом $a CaO \cdot (1 - a) ZnO \cdot 1Fe_2O_3$, где $a = 0,20, 0,30, 0,35, 0,40, 0,50, 0,90$ и $1,00$. Материалы были приготовлены из $CaCO_3$, ZnO ($Pb 0,01\%$, $Mg < 0,01\%$), Fe ($C 0,03\%$) методом с) путём предварительного обжига в течение 2 часов при $1000^\circ C$ и размола в течение 4 часов. Материалы спекались при различных температурах и либо медленно охлаждались, либо подвергались закалке.

Рентгенограммы дали результаты, приведённые в таблице VII. Эти результаты показывают:

1) При $1280^\circ C$ и $1300^\circ C$ равновесие получается для всех составов, но вплоть до $1250^\circ C$ получается неполная реакция, по крайней мере при $a = 0,2$.

2) Материалы с $a = 0,3$ и $a = 0,35$ являются чистыми шпинелями при температурах $> 1280^\circ C$, но разделяются на две фазы при более низких температурах; только материал с $a = 0,2$ не разделяется на две фазы при охлаждении с использованной нами скоростью.

3) Температура, при которой начинается плавление, по крайней мере, части материала, уменьшается с увеличением a . Только

материалы, закалённые от 1280° С, спекались в чистые шпинели при $a = 0,20 - 0,35$. Материалы, у которых имело место частичное плавление, были не все исследованы, потому что глинозёмная подставка была слегка пористой, так что правильный состав не был полностью сохранён.

Среди чистых шпинелей, полученных спеканием, шпинели с $a = 0,35$, т. е. с формулой $\text{Ca}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, получавшиеся

Т а б л и ц а V I I

Фазы, найденные у материалов $a \text{CaO} \cdot (1 - a) \text{ZnO} \cdot 1 \text{Fe}_2\text{O}_3$

$a =$	1,00	0,90	0,50	0,40	0,35	0,30	0,20
Температурная обработка	Ф а з ы						
1200° С охлаждён медленно	CaFe ₂ O ₄ *)		Шпинель + CaFe ₂ O ₄ и (или) α -Fe ₂ O ₃				
1250° С охлаждён медленно	Расплав (CaFe ₂ O ₄)		Шпинель + CaFe ₂ O ₄ и (или) α -Fe ₂ O ₃				
1300° С охлаждён медленно	—	—	—	—	Расплав (шпинель + α -Fe ₂ O ₃)	Шпинель + α -Fe ₂ O ₃	Шпинель
1250° С закалён	—	—	CaFe ₂ O ₄ + шпинель		Шпинель	Шпинель + α -Fe ₂ O ₃	
1280° С закалён	—	—	Расплав	Шпинель + следы CaFe ₂ O ₄	Шпинель	Шпинель	
1300° С закалён	—	—	—	—	Расплав	Шпинель	

*) Идентичный образец получается после закалки от 1200° С.

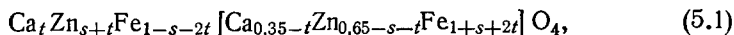
закалкой от 1250° С и 1280° С, дали значительно более высокий магнитный момент насыщения (5,3)⁷⁴ и температуру Кюри (приблизительно 300° С). После нагревания до температуры Кюри магнитный момент насыщения уменьшался на 3%, что является показателем неустойчивости этого состава при низких температурах. Результаты для других шпинелей здесь не приводятся; магнитные моменты насыщения их были ниже 1,0.

Недавно П. Б. Браун сделал попытку определить распределение катионов $\text{Ca}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Интенсивности, наблюдавшиеся на прецизионном рентгеновском диффрактометре Норелко при использовании $\text{MoK}\alpha$ -излучения, приведены в таблице VIII.

Таблица VIII

Σh^2	3	8	11	12	16	19	24	27	32
Наблюдаемое значение	28	102	383	25	62	≤ 1	41	116	147
Вычисленное значение	28	112	372	23	71	0	38	114	150

Количество ионов Ca^{2+} в тетраэдрической подрешётке на молекулярную единицу t не может быть определено из имеющихся данных, потому что для излучения Mo величина интенсивности рассеяния Fe^{3+} является промежуточной между величинами интенсивностей рассеяния Zn^{2+} и Ca^{2+} . Мы пишем поэтому общую формулу следующим образом:



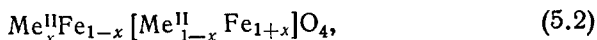
где s должно быть определено. Наилучшее согласие с наблюдаемыми интенсивностями было найдено при $s = 0,3 \pm 0,05$; интенсивности, вычисленные при $s = 0,3$, приведены в таблице VIII.

Параметр кислорода $u = 0,382 \pm 0,005$ и слегка уменьшается с ростом t . Постоянная решётки $a = 8,49 \text{ \AA}$.

V.1.2.2. Обсуждение результатов. Магнитный момент насыщения закалённого $\text{Ca}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был определён ранее. Первоначально мы сравнили его значение ($n_B = 5,3$) со значением для $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($n_B = 4,8$)^{73,74} и допустили, что все ионы Ca^{2+} занимают узлы B . Последнее допущение, как теперь доказано, ошибочно, но также неподходящим является и сравнение с соединением Ni , потому что замещение немагнитных ионов Ca^{2+} магнитными ионами Ni^{2+} будет увеличивать взаимодействие BB более, чем взаимодействие AB , т. е. увеличит $|\beta|$ или $|\gamma_2|$ в теории, учитывающей наличие одного типа магнитного иона, даже если не считать некоторого эффекта ионного размера.

В обсуждении, следующем ниже, мы покажем, что результаты рентгеновских измерений, полученные до сих пор, не доказывают, но и не опровергают предложенной выше картины.

Общая формула для CaZn - и MgZn -ферритов такова:



где Me^{II} представляет собой некоторую смесь двух диамагнитных ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} или Zn^{2+} ; x неизвестно. Магнитный момент

насыщения $n_B = 10x$ при антипараллельных магнитных моментах в подрешётках A и B , или меньше $10x$, если моменты в узлах B не являются взаимно параллельными. Логически следует, что у CaZn -феррита с $n_B = 5,3$ $x \geq 0,53$, а у MgZn -феррита с $n_B = 4,7$ $x \geq 0,47$. Для MgZn -ферритов кажется допустимым предположить, что γ_2 не зависит от перестановки ионов Mg^{2+} и Zn^{2+} в узлах A и B благодаря одинаковым ионным радиусам, так что γ_2 и, следовательно, n_B будут зависеть практически только от x .

Кривая $n_B = n_B(x)$ для MgZn -ферритов схематически представлена на рис. 13 (I), причём использовано значение γ_2 , выведенное из $n_B = 3$ для $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с помощью уравнения (2.19)

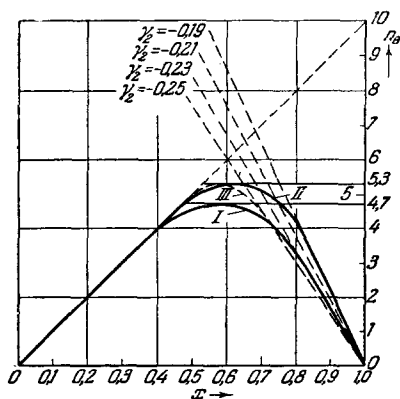


Рис. 13. Схематическое представление магнитных моментов насыщения материалов $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x[\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ с немагнитным ионом Me . Кривая I: экспериментальные данные Гийо для магнитных моментов насыщения MgZn -ферритов, схематически начерченные не в зависимости от содержания Zn , а в зависимости от x . Кривая II: схематическая кривая, проведённая через максимум $n_B = 5,3$ с тем же радиусом кривизны, что и кривая I, для того, чтобы оценить γ_2 для $\text{Ca}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$; γ_2 в этом случае больше, чем у MgZn -ферритов. Пунктирная кривая III: схематическая кривая для $\text{Ca}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с γ_2 , меньшим, чем у MgZn -ферритов; радиус кривизны здесь очень мал и, следовательно, маловероятен.

и при произвольном допущении, что в последнем материале $x = 0,82$, т. е., что, например, все ионы Zn^{2+} и 10% ионов Mg^{2+} оказываются в узлах A .

Радиус кривизны этой кривой определяется местными флуктуациями взаимодействия AB , и так как эти радиусы сходны для различных серий MeZn -ферритов (рис. 12), мы провели схематическую кривую II через максимум $n_B = 5,3$ с похожим радиусом кривизны для нашего CaZn -феррита, чтобы оценить γ_2 .

Видно, что таким образом получается более низкое значение $|\gamma_2|$, чем для MgZn -ферритов. Только, если радиус кривизны

значительно меньше (пунктирная кривая III), $|\gamma_2|$ будет больше, чем для MgZn-ферритов.

Нам кажется заманчивым сделать заключение о том, что $|\gamma_2|$ для CaZn-феррита в самом деле меньше, чем для MgZn-ферритов. Это как раз то, что мы и ожидали при наличии значительной части больших ионов Ca^{2+} в подрешётке B, т. е. при $t \leq 0,17_5$. При $t > 0,17_5$ мы ожидали, что $|\gamma_2|$ имеет большее значение, чем для MgZn-ферритов.

Минимальное значение t получается из рентгеновских и магнитных измерений: $x = s + 2t > 0,53$, где $s = 0,30 \pm 0,05$ даёт $t > 0,11_5 \pm 0,02_5$. Значения x , при которых $t <$ или $> 0,17_5$, получаются из соотношения $x = s + 2t$:

$$\begin{aligned} t < 0,17_5 & \text{ при } x < 0,6; \\ t \text{ либо } <, \text{ либо } > 0,17_5 & \text{ при } 0,6 < x < 0,7; \\ t > 0,17_5 & \text{ при } x > 0,7. \end{aligned}$$

При $x < 0,6$ радиус кривизны кривой $n_B = n_B(x)$ был бы очень мал; это очень неправдоподобно, так что мы не можем доказать, что $t < 0,17_5$. При $x > 0,7$ радиус кривизны был бы, вероятно, слишком большим, так что значение $0,6 < x < 0,7$ наиболее вероятно. Это значит, что мы только можем сказать, что возможность $t < 0,17_5$ не исключается. Ошибка в определении параметра кислорода $u = 0,382 \pm 0,005$ также не исключает этой вероятности.

Тот факт, что магнитные моменты насыщения CaZn-ферритов с более высокими содержаниями Zn меньше 1,0, не является также возражением против предположения о влиянии больших ионов на величину угла A—O—B и посредством этого на отношение взаимодействий BB/AB , потому что в этих материалах значения x могут быть значительно больше.

V.2. Предсказание магнитного поведения других кристаллических структур с помощью теории Андерсона

V.2.1. Введение

Теория Андерсона даёт следующее полезное приближённое правило для предсказания магнитных моментов насыщения ферромагнетиков, если известна их кристаллическая структура: если имеются магнитные ионы одного типа, то величина обменного взаимодействия возрастает с увеличением угла Me—O—Me от минимума при 90° до максимума при 180° ; величина взаимодействия, вместе с тем, быстро убывает с увеличением расстояния Me—O.

В кристаллических структурах, таких как структура шпинели и структуры, которые обсуждаются в настоящем разделе, ионы кислорода образуют приблизительно плотно упакованное распо-

жение с катионами, помещёнными в промежутках между ионами кислорода. Следовательно, все наикратчайшие расстояния $Me-O$ будут одинакового порядка величины (подобно p и q в структуре шпинели, см. таблицу I).

Относительные направления ионных магнитных моментов в ферримагнетиках, т. е. в случае, когда имеют место только отрицательные взаимодействия, могут быть найдены путём фиксирования произвольного направления произвольного ионного магнитного момента и путём размещения антипараллельно этому направлению магнитных моментов тех окружающих ионов, у которых угол $Me-O-Me$ является наибольшим и расстояния $Me-O$ равны расстояниям между ближайшими соседями, скажем $2,5 \text{ \AA}$. Мы применим это правило к некоторым соединениям с гексагональной кристаллической структурой, именно к $BaFe_{12}^{III}O_{19}$; $KFe_{11}^{III}O_{17}$ и $BaFe_2^{II}Fe_{16}^{III}O_{27}$.⁷⁸

V.2.2. Применение теории к $BaFe_{12}^{III}O_{19}$ и $KFe_{11}^{III}O_{17}$

Гексагональные элементарные ячейки $BaFe_{12}^{III}O_{19}$ (или $BaO \cdot 6Fe_2O_3$) и $KFe_{11}^{III}O_{17}$ (или $K_2O \cdot 11Fe_2O_3$) показаны схематически на рис. 14. «Шпинельные блоки» в них состоят из 4 горизонтальных плоскостей, содержащих каждая по 4 иона кислорода, с катионами между этими плоскостями. Ионные позиции в этих «блоках» не показаны; за исключением незначительной разницы в параметрах, они являются одинаковыми с позициями ионов в решётке шпинели с вертикальной ориентацией оси [111]*).

$BaFe_{12}^{III}O_{19}$ *) изоморфен⁷⁵ с минералом магнетоплумбитом, который имеет приблизительный состав $Pb(Fe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5})O_{19}$.⁷⁶ Кристаллическая структура этого минерала была определена Адельскольдом⁷⁵. $KFe_{11}^{III}O_{17}$ *) изоморфен⁷⁵ с « β -окисью алюминия» $NaAl_{11}O_{17}$, структура которой была определена Биверсом и Россом⁷⁷.

Средние расстояния между горизонтальными кислородными плоскостями*) и расстояния кислород—кислород внутри кислородной плоскости*) сравнены с подобными расстояниями у шпинели с $a = 8,35 \text{ \AA}$ (средний параметр решётки для феррита) в таблице IX.

Указанные незначительные разности в размерах и незначительные разности в величинах параметров, которые, несомненно, имеют место, однако не были точно определены и являются слишком малыми для того, чтобы иметь какое-либо влияние на применение вышеуказанного приближённого правила.

Разница между двумя структурами видна из рис. 14. В элементарной ячейке бариевого соединения плоскости, содержащие

*) Для сравнения элементарных ячеек в целом см. работу⁷⁸, часть III, рис. 2.

ион Ba^{2+} , содержат дополнительно три иона O^{2-} , образуя таким образом 12-кратную координацию иона Ba^{2+} с ионами кислорода и одним ионом Fe^{3+} . В элементарной ячейке калиевого соединения

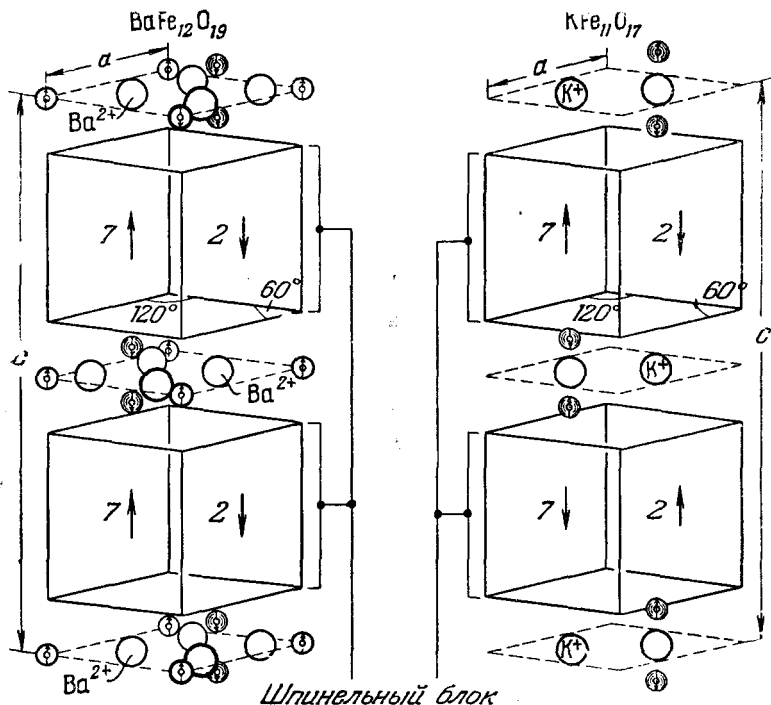


Рис. 14. Единичные ячейки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ (схематические). Большие кружки означают ионы кислорода или ионы K^+ и Ba^{2+} ; малые кружки представляют собой ионы железа. Позиции ионов внутри «шпинельных блоков» не указаны; каждый блок содержит 4 горизонтальные плоскости, содержащие 4 иона кислорода каждая; между этими плоскостями располагаются 9 Fe^{3+} , из которых 7 имеют ионные магнитные моменты, направленные в одном направлении, и 2 имеют моменты, направленные в противоположном направлении.

соответствующие плоскости содержат в дополнение к K^+ только один ион O^{2-} , образуя таким образом 9-кратную координацию иона K^+ , как было найдено и в других соединениях.

Измерения намагниченности насыщения были проведены на ориентированных монокристаллах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ^{78*}, а измерения воспри-

*) Недавние измерения на поликристаллическом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре жидкого водорода и в поле до 26 000 эрстед показали, что σ_0 очень близко к $100 \text{ CGSM} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, т. е. $\mu_B = 40$ (А. Л. Стайтс и Джонгенбургер готовится к печати).

Т а б л и ц а IX

Сравнение размеров структур $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ с размерами структуры шпинели с $a = 8,35 \text{ \AA}$

Структура	c (\AA)	a (\AA)	Среднее расстояние между плоскостями О (\AA)	Расстояния О—О в плоскости О (\AA)
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	23,21 ₅ *)	5,891 *)	$\frac{1}{10}c = 2,321_5$	$\frac{1}{2}a = 2,945_5$
$\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$	23,73 ₉ *)	5,932 *)	$\frac{1}{10}c = 2,374$	$\frac{1}{2}a = 2,966$
Шпинель		(8,35)	$\frac{1}{6}a\sqrt{3}=2,41_0$	$\frac{1}{4}a\sqrt{2}=2,95_2$

*) Значения, определённые Брауном.

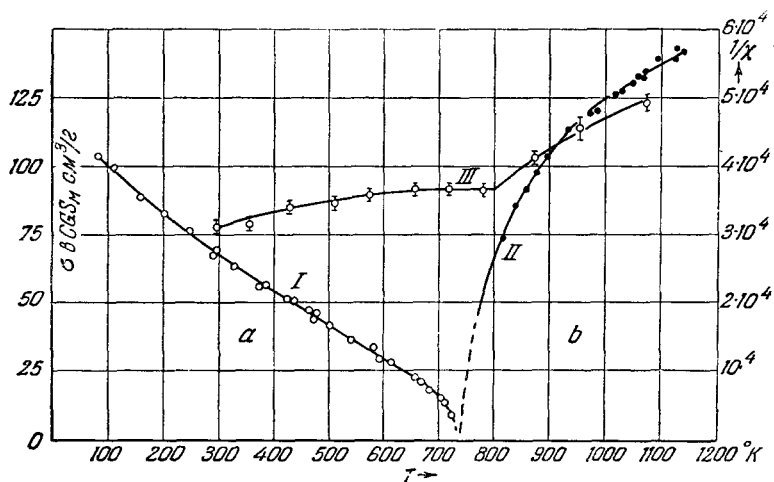


Рис. 15. Магнитные свойства $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ в зависимости от температуры. Кривая I: намагниченность насыщения (σ) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (шкала слева). Кривая II: $1/\chi$ на грамм для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ выше температуры Кюри (шкала справа). Кривая III: $1/\chi$ на грамм для $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ (шкала справа).

имчивости — на этих же монокристаллах и на поликристаллическом образце $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$. Результаты могут быть сравнены на рис. 15.

$KFe_{11}O_{17}$ был оригинально приготовлен разложением раствора К и Fe^{III} -нитратов в стехиометрической пропорции, полученных растворением в азотной кислоте K_2CO_3 и Fe (С 0,03%).

После предварительного обжига при $800^\circ C$ в O_2 , размол и спекания в течение 2 часов при $1200^\circ C$ в O_2 были получены на прецизионном диффрактометре Норелко рентгенограммы окончательных материалов. Рентгенограммы показали сильное отражение от $\alpha-Fe_2O_3$ в дополнение к отражению от $KFe_{11}O_{17}$. Материал стал ферромагнитным во влажном воздухе, возможно, благодаря наличию $KFeO_2$, который, как известно, реагирует с водой, давая $\gamma-Fe_2O_3$.

Затем материал был обработан пересыщенным раствором KNO_3 , высушен, размолот и спечён в течение 2 часов при $1200^\circ C$ в O_2 . Окончательный материал показал отражения только от $KFe_{11}O_{17}$ и был стабильным во влажном воздухе.

Между магнитными свойствами этих двух материалов имеется замечательная разница: $BaFe_{12}O_{19}$ обнаруживает ферромагнитное поведение с экстраполированным магнитным моментом насыщения, равным 40 магнетонам Бора на элементарную ячейку. $KFe_{11}O_{17}$ обнаруживает антиферромагнитное поведение (рис. 15). Этот факт может быть объяснён небольшой разницей между двумя структурами, описанными выше и показанными на рис. 14. В бариевом соединении пары смежных ионов железа на обеих сторонах плоскости, в которой лежит Ва (обозначены \bullet), обладают параллельными магнитными моментами. Это объясняется тем, что отрицательное взаимодействие \bullet — кислород — \odot превышает взаимодействие \odot — кислород — \bullet , так как для первого взаимодействия угол близок к 180° . В калиевом соединении имеется только большое отрицательное взаимодействие \bullet — кислород — \bullet между этими парами, так что магнитные моменты ионов антипараллельны.

Результирующие магнитные моменты шпинельных блоков антипараллельны магнитным моментам смежных ионов, так что в бариевом соединении эти результирующие моменты параллельны результирующим моментам соседних блоков, а в калиевом соединении они антипараллельны.

Для полных элементарных ячеек это приводит к расстановке $16Fe^{3+} + 8Fe^{3+}$ с магнитным моментом насыщения $n_B = 40$ у $BaFe_{12}O_{19}$

и к расстановке $11Fe^{3+} + 11Fe^{3+}$ с магнитным моментом насыщения $n_B = 0$ у $KFe_{11}O_{17}$. Согласие между экспериментальными и теоретическими величинами показывает, что магнитный момент насыщения $BaFe_{12}O_{19}$ может быть объяснён без предположения о наличии

углов между магнитными моментами ионов внутри одной из подрешёток. Кривая $1/\chi = 1/\chi(T)$ (рис. 15, кривая II), имеет гиперболическую форму, характерную для ферромагнетика.

Кривая $1/\chi$ для $KFe_{11}O_{17}$ (рис. 15, кривая III) обнаруживает излом около $530^\circ C$; это почти несомненно температура антиферромагнитного перехода Нееля. На основании вышеприведенного обсуждения не является неожиданным тот факт, что эта температура находится вблизи, точнее, несколько выше температуры Кюри для $BaFe_{12}O_{19}$.

Аномальный спад кривой $1/\chi = 1/\chi(T)$ для $KFe_{11}O_{17}$ ниже температуры Нееля не может быть подсчитан в настоящее время. Измерения выше температуры Нееля не были продолжены до достаточно высоких температур, чтобы определить, имеет ли кривая гиперболическую форму, как это найдено у ферромагнетиков. Из того факта, что касательная к кривой при высоких температурах должна пересекать ось T ниже $0^\circ K$, потому что все взаимодействия отрицательные, можно сделать заключение, что кривая действительно имеет такую форму.

Следует подчеркнуть, что $KFe_{11}O_{17}$ не является обычным антиферромагнетиком, потому что внутри довольно большой области (а именно шпинельных слоёв) антиферромагнетизм не скомпенсирован, так что его магнитное поведение может значительно отличаться от поведения других антиферромагнетиков.

Мы не можем в настоящее время объяснить практически линейный спад кривой $\sigma = \sigma(T)$ у $BaFe_{12}O_{19}$ (рис. 15, кривая I). Теоретическая трактовка, подобная теории Нееля, данной для решётки, содержащей две подрешётки, чтобы оценить различные константы взаимодействия, очень трудна, так как решётка $BaFe_{12}O_{19}$ содержит пять различных кристаллографических подрешёток⁷⁸. Даже если берутся в расчёт только взаимодействия, охватывающие кратчайшие расстояния $Me - O$, то здесь всё же остаётся ещё шесть различных видов взаимодействий.

Мы хотим обратить внимание на разницу между $BaFe_{12}O_{19}$ и шпинельными структурами, которая может иметь отношение к нашей проблеме. Мы видели (раздел II.3.4), что геометрия решётки шпинели такова, что взаимодействие AB является преобладающим по сравнению со взаимодействиями AA и BB . В $BaFe_{12}O_{19}$ одно из взаимодействий, которое не определяет ориентации магнитных моментов ионов, вероятно, ещё довольно сильно. Взаимодействие между подрешётками \odot и \otimes (⁷⁸, часть II, рис. 2), которые имеют параллельные друг другу магнитные моменты ионов в результате преобладающих (отрицательных) взаимодействий $\odot - \otimes$ и $\odot - \otimes$, должно быть довольно сильным, так как угол $\odot - \text{кислород} - \otimes$ приблизительно равен 125° .

Несложная теория Нееля для случая магнитных ионов одного рода, расположенных в двух подрешётках, показывает (см. рис. 8), что аномальный ход кривой $\sigma = \sigma(T)$ (включая практически линейную зависимость, которая наблюдается между типами f и g) встречается в широкой области x_a/x_b , когда $|\beta|$ велико, а $|\alpha|$ мало (или наоборот). Это может навести на мысль, что существование одного сильного «конкурирующего» взаимодействия в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ вызывает появление линейной кривой при полной занятости магнитными ионами всех подрешёток.

V.2.3. Применение теории к $\text{BaFe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_{16}^{\text{III}}\text{O}_{27}$

Было описано другое соединение⁷⁸ с аналогичной кристаллической структурой, а именно $\text{BaFe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_{16}^{\text{III}}\text{O}_{27}$ или $\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 2\text{Fe}_3\text{O}_4$. Кристаллическая структура его, которая была определена Брауном⁷⁹, отличается от $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ главным образом тем, что слой шпинели здесь толще: две молекулярные единицы $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ вставлены в каждый шпинельный блок в элементарной ячейке (см. ⁷⁸, часть III). Намагниченность насыщения этого соединения была изучена на монокристалле, приготовленном Вино с помощью описанной недавно высокочастотной плавки⁸⁰. Магнитный момент насыщения был найден равным приблизительно $n_B = 48$ на элементарную ячейку*), тогда как мы подсчитали $n_B = 56$, считая ионы Fe^{2+} находящимися в октаэдрических узлах внутри шпинельных блоков, т. е. допуская расположение $20\text{Fe}^{3+} + 4\text{Fe}^{2+} + 12\text{Fe}^{3+}$. Другие антипараллельные расположения ионов, при которых n_B ближе к 48 (например, 44), весьма маловероятны.

*) До сих пор не имеется измерений при температуре жидкого водорода и при больших полях.

(Окончание в следующем выпуске)

Редакторы Г. В. Розенберг и В. А. Узаров.

Техн. редактор С. С. Гаврилов.

Корректор А. С. Бакулова.

Сдано в набор 18/VIII 1955 г. Подписано к печати 21/X 1955 г. Бумага 60 × 92¹/₁₆.
Физ. печ. л. 10,75+2 вклейки. Условн. печ. л. 10,99. Уч.-изд. л. 11,52. Тираж 5585 экз. Т-08416.
Цена книги 8 р. Заказ 392.

Государственное издательство технико-теоретической литературы
Москва, В-71. Б. Калужская, 15.

Министерство культуры СССР. Главно: управление полиграфической промышленности.
13-я типография. Москва, Гарднеровский пер. 1а.