

## НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ\*)

*Е. В. Гортер*

### СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| VI. Магнитный момент насыщения и кристаллохимия ферримагнитных шпинелей, содержащих титан . . . . .                                                                                                                                                   | 435 |
| VII. Ферримагнитные окислы, содержащие хром: система $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-a}^{\text{III}}\text{Cr}_a^{\text{III}}\text{O}_4$ ( $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) . . . . . | 453 |
| VIII. Ферримагнитные шпинели, содержащие алюминий . . . . .                                                                                                                                                                                           | 463 |
| IX. Другие ферримагнитные окислы, содержащие хром: система $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}_{2-a}^{\text{III}}\text{Cr}_a\text{O}_4$ ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) . . . . .                                                 | 475 |
| Цитированная литература . . . . .                                                                                                                                                                                                                     | 481 |

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

#### VI.1. Введение к разделам VI—VIII

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

Путём замещения в обращённом феррите  $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  иона железа в подрешётке B полностью или частично немагнитным ионом или магнитным ионом с малым магнитным моментом момент насыщения понижается, и этим методом может быть в принципе осуществлено изменение знака разности  $m_b - m_a$ .

\*) Начало см. УФН, т. LVII, вып. 2.

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

1. Замещение  $1\text{Fe}^{3+}$  на  $1\text{Al}^{3+}$  могло бы при вышеуказанном предположении дать  $m_b - m_a = m_{\text{Me}^{2+}} - 5$  и, таким образом, привести к изменению знака момента, если магнитный момент двухвалентного иона  $m_{\text{Me}^{2+}} < 5$ . Алюминий, однако, как известно, не обладает большей склонностью к шестикратной координации по сравнению с четырёхкратной (см. силикаты и  $\text{Al}[\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{1,5}]\text{O}_4$  \*). Более того, нам было известно, что в системе  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  наблюдается определённый интервал смесимости (раздел I.2, ссылка 7). Ввиду большой разницы в величинах постоянных решёток ферритов и соответствующих алюминатов это может оказаться общим явлением. На этом основании указанное замещение не являлось единственным при исследовании.

Система  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ , так же как системы  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ , исследована другими авторами и будет обсуждена в разделе VIII.

2. Замещение  $1\text{Fe}^{3+}$  на  $1\text{Cr}^{3+}$ , который имеет сильную склонность к шестикратной координации, даёт  $m_b - m_a = m_{\text{Me}^{2+}} - 2$  (если предположить  $m_{\text{Cr}^{3+}} = 3$ ) и должно, таким образом, привести к изменению в знаке  $m_b - m_a$ , если  $m_{\text{Me}^{2+}} < 2$ . Поэтому замещением  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$  в Mg-феррите или в Cu-феррите можно добиться такого изменения, однако эти ферриты являются частично уже нормальными.  $\text{Fe}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}]\text{O}_4$  имеет полностью обращённую расстановку ионов, тем не менее с вышеприведёнными предположениями замещение указанным образом  $1,25\text{Fe}^{3+}$  на  $1,25\text{Cr}^{3+}$  даёт  $m_b - m_a = 0$ , а замещение  $> 1,25\text{Fe}^{3+}$  на  $> 1,25\text{Cr}^{3+}$  меняет знак  $m_b - m_a$ . Эта система будет описана в разделе VII.

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

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

В первой системе, которая будет описана в настоящем разделе, мы заменили  $1\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}[\text{NiFe}]\text{O}_4$  на  $(0,5\text{Ni}^{2+} + 0,5\text{Ti}^{4+})$ .

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

Никель, как известно, имеет сильную склонность к шестикратной координации: титанат никеля  $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$  не существует <sup>81, 82 \*</sup>). В другой серии, а именно  $\text{Zn}_{2-a}\text{Ni}_a\text{TiO}_4$ , исследованной Бирнбаумом и Скоттом <sup>81</sup>, шпинельная фаза существует только вплоть до  $a = 1,0$ , что наводит на мысль о том, что  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  будут занимать только октаэдрические узлы, что соответствует формуле  $\text{Zn}[\text{NiTi}]_a\text{O}_4$  при  $a = 1$ . По этой причине мы продолжили серию  $\text{Ni}_{1+a}\text{Fe}_{2-2a}\text{Ti}_a\text{O}_4$  (феррит никеля — титанат никеля), только до  $a = 0,5$ , т. е. до состава  $\text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ .

Были приготовлены материалы с  $a = 0,60, 0,70, 0,75$  и  $0,80$ : рентгенограммы этих препаратов обнаружили отражения от ильменитовой фазы ( $\text{NiTiO}_3$ ) с интенсивностями, увеличивающимися в высших порядках, вблизи шпинельных линий и, вероятно, отражения от  $\text{NiO}$ , которые, однако, совпадают с сильными отражениями шпинели. Это поведение аналогично тому, которое найдено <sup>81</sup> в серии  $\text{Zn}_{2-a}\text{Ni}_a\text{TiO}_4$  при  $a > 1$  и которое показывает нестабильность  $\text{Ni}_2\text{TiO}_4$  даже в смешанных кристаллах.

Были исследованы ещё две большие серии смешанных кристаллов, в которых, согласно вышеприведённым предположениям,  $m_b - m_a$  должно было бы изменять знак. Эти системы  $\text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4 - \text{NiZn}_{0,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$  \*\*) и  $\text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4 - \text{Mn}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$  описаны в разделах VI.3 и VI.4 соответственно.

## VI. 2. Система $\text{Ni}_{1+a}^{\text{II}}\text{Fe}_{2-2a}^{\text{III}}\text{Ti}_a^{\text{IV}}\text{O}_4$ ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ )

### VI.2.1. Экспериментальные данные

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

Эти материалы были приготовлены из

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

$\text{TiO}_2$  (Si 0,13%, Fe 0,02%, Al 0,01%, Mg 0,01%) методом (B); предварительный обжиг вёлся при  $600^\circ\text{C}$  до полного разложения нитратов, затем производился размол, предварительный обжиг в течение 4 часов при  $1000^\circ\text{C}$ , снова размол и окончательное спекание в течение 4 часов при  $1200^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$ .

Было приготовлено две серии:

1) охлаждённая медленно от  $1200^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$  и отожжённая в  $\text{O}_2$  при низких температурах в течение 3 часов при  $800^\circ\text{C}$ , 7 часов при  $700^\circ\text{C}$  и 30 часов при  $600^\circ\text{C}$ ;

2) закалённая от  $1200^\circ\text{C}$  быстрым опусканием в раствор хлористого натрия и обмытая затем кипящей дистиллированной водой.

\*) Неопубликованные наблюдения автора при различных температурах спекания.

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

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

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

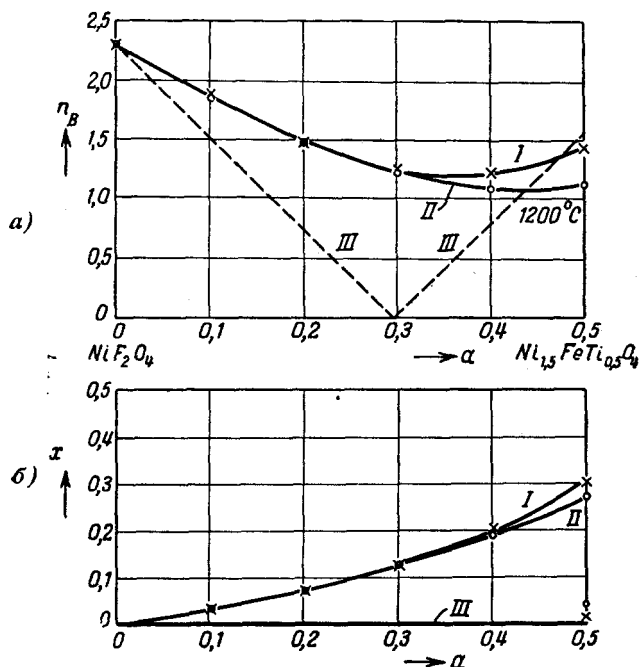


Рис. 16. а) Магнитные моменты насыщения серий смешанных кристаллов  $\text{Ni}_{1+a}\text{Fe}_{2-2a}\text{Ti}_a\text{O}_4$  для  $a = 0 - 0,5$ . Кривая I — отожжённые образцы; кривая II — образцы, закалённые от  $1200^\circ\text{C}$ ; линия III — магнитные моменты насыщения, вычисленные для случая, когда все ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  находятся в октаэдрической подрешётке. б) Количество ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в тетраэдрической подрешётке на молекулярную единицу ( $x$ ), вычисленное из магнитных моментов насыщения, показанных на рис. 16, а, при допущении, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  занимают октаэдрические узлы во всей серии. Кривая I — отожжённые образцы; кривая II — образцы, закалённые от  $1200^\circ\text{C}$ ; линия III — линия  $x = 0$ , для которой проведена линия III на рис. 16, а.

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

\*) При магнитных полях до 5900 эрстед и при  $20^\circ\text{K}$ .

метр решётки только для отожжённых материалов также указаны в таблице.

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

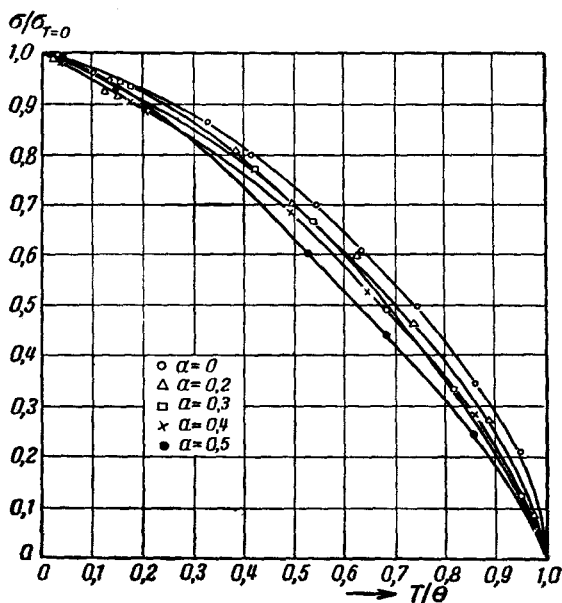


Рис. 17. Кривые зависимости относительной намагниченности от приведённой температуры ( $\sigma/\sigma_0$  от  $T/\Theta$ ) для серии смешанных кристаллов  $Ni_{1+a}Fe_{2-2a}Ti_aO_4$ .

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



(отожжённый)

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

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

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

К. Ф. Ниссен<sup>83</sup>, используя экспериментальные данные для другой серии смешанных кристаллов ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) и опираясь на теорию молекулярного поля Нееля, распространённую на случай наличия магнитных ионов двух различных сортов, показал, что случай непараллельности магнитных моментов ионов в подрешётке  $B$  (или  $A$ ) является неправдоподобным для серии ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ ). Поэтому мы будем придерживаться нашего предположения о том, что в исследуемой серии магнитные моменты ионов внутри каждой из подрешёток  $A$  и  $B$  параллельны.

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

$$\text{Ni}_y\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x-y}[\text{Ni}_{1+a-y}\text{Fe}_{1-2a+x+y}\text{Ti}_{a-x}]\text{O}_4, \quad (6.1)$$

где при антипараллельности магнитных моментов подрешёток  $A$  и  $B$

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

причём

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

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

\*) За исключением  $a = 0,5$ , где, кроме того, априори кажется вероятным следующее распределение катионов  $\text{Fe}[\text{Ni}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}]\text{O}_4$  вследствие возможности дальнего порядка типа  $\text{Fe}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}]\text{O}_4$ .

\*\*) Ввиду разницы между кристаллическими электрическими полями в подрешётках  $A$  и  $B$  ( $g_{\text{Ni}^{2+}})_A$  будет отличаться от (и, повидимому, больше, чем)  $(g_{\text{Ni}^{2+}})_B$ . Д. С. С্মарт (частное сообщение, которое будет опубликовано в Phys. Rev.) использует величину  $(g_{\text{Ni}^{2+}})_A = 3,5$ , полученную из измерений восприимчивости  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

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

Таблица X  
Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решёток  
серии  $\text{Ni}_1^{\text{II}} + a\text{Fe}_{2-2a}^{\text{III}}\text{Ti}_a^{\text{IV}}\text{O}_4$

| Содержание<br>Ti (a) | Формула                                                             | $n_B$<br>отожжён. | $n_B$<br>закалён. | $\Theta$ отож-<br>жён. ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Theta$ закалён.<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Постоянная<br>решётки<br>отожжён.<br>( $\text{\AA}$ ) |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 0                    | $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . . . . .                                 | 2,29              | 2,29              | 585                                           | 585                                         | 8,337                                                 |
| 0,1                  | $\text{Ni}_{1,1}\text{Fe}_{1,8}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$ . . . . . | 1,88              | 1,85              | 550                                           | 550                                         | 8,337 <sub>5</sub>                                    |
| 0,2                  | $\text{Ni}_{1,2}\text{Fe}_{1,6}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$ . . . . . | 1,49              | 1,48              | 500                                           | 500                                         | 8,338                                                 |
| 0,3                  | $\text{Ni}_{1,3}\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_4$ . . . . . | 1,25              | 1,23              | 440                                           | 440                                         | 8,338 <sub>5</sub>                                    |
| 0,4                  | $\text{Ni}_{1,4}\text{Fe}_{1,2}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_4$ . . . . . | 1,24              | 1,10              | 375                                           | 356                                         | 8,339                                                 |
| 0,5                  | $\text{Ni}_{1,5}\text{Fe}_{1,0}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . . | 1,45              | 1,12              | 293                                           | 265                                         | —                                                     |

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

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

2) Величина  $g_{\text{эфф}}$ , экстраполированная к  $T = 0^{\circ}\text{K}$ , может быть использована наряду с  $n_B$  для определения распределения катионов; при этом для  $g_{\text{эфф}}$  используется формула (4.6). Исходя из значений величин для  $\text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$  ( $a = 0,5$ ), мы имеем:

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

41

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

Эти уравнения дают только одно физически возможное решение:

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

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

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

Мы хотим привлечь внимание к тому факту, что вообще для ферромагнетиков, содержащих два различных сорта магнитных ионов, распределение катионов может быть подсчитано из  $g_{\text{эфф}}$  и  $n_b$ , если только  $g$ -факторы ионов известны и достаточно различны и если моменты ионов внутри каждой из подрешёток являются параллельными<sup>84\*)</sup>.

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

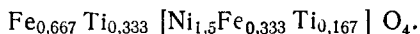
3) Нейтронограммы, любезно выполненные для нас Шулом, для отожжённых материалов с  $a = 0, 0,3$  и  $0,5$  показали регулярное уменьшение интенсивности отражения 220 (структурный фактор  $= 8f_{\text{тетр}}$ ), которое указывает на увеличение числа  $\text{Ti}^{4+}$  в узлах A в этом расположении и ввиду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

Сравнение экспериментальных интенсивностей нейтронограмм  $\text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$  с интенсивностями, вычисленными для распределения

$$\text{Fe}_{0,7}\text{Ti}_{0,3} [\text{Ni}_{1,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{0,2}] \text{O}_4 \quad (6.3)$$

с учётом магнитных дсбавск, мы дадим в другом месте.

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



Присутствие ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в тетраэдрической координации является несколько неожиданным. До сих пор по нашим сведениям единственным указанием на наличие ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в тетраэдрической координации является включение ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в качестве активатора в фосфоры  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ <sup>85</sup>: в структурах последних соединений катионы встречаются только в тетраэдрической координации.

\*) Д. С. Сمارт независимо использовал этот метод для нахождения распределения катионов в серии  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$  (см. раздел VIII) (частное сообщение Смarta будет опубликовано в Ph. s. Rev.). Случай непараллельности ионных моментов внутри одной подрешётки см. в разделе VI.3.2.

Смарт\*) показал для другой системы тройных шпинелей ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), что в двух формулах Больцмановского распределения типа уравнения (1.1) раздела 1.2.6 величины энергий  $E$  обмена двух катионов между двумя кристаллографическими подрешётками могут быть определены так, что кривые теоретического распределения катионов совпадают с экспериментальными кривыми. Эти кривые такого же типа, что и кривые, найденные для отожжённых и закалённых образцов исследуемой нами системы (рис. 16, б).

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

#### VI.2.3. Обсуждение результатов для закалённых образцов

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

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

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

\*) Смотри сноску на предыдущей странице.

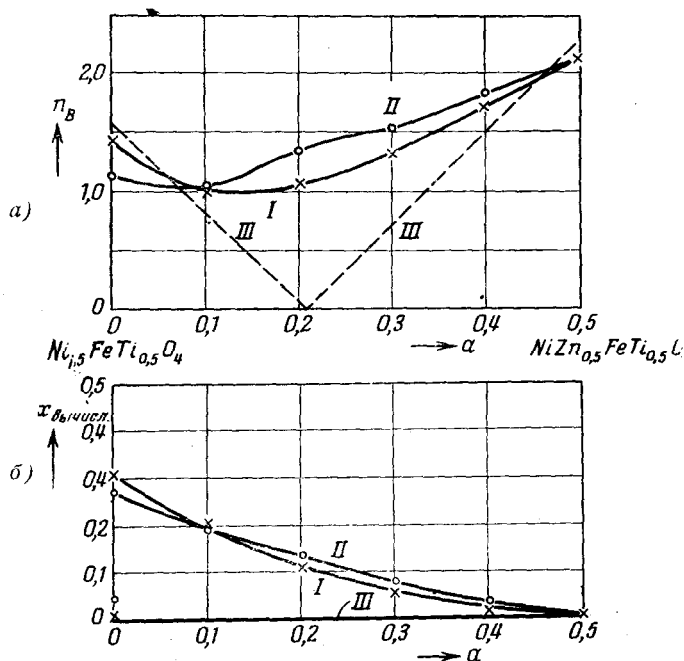
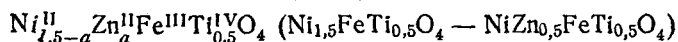


Рис. 18. а) Магнитные моменты насыщения серии смешанных кристаллов  $\text{Ni}_{1,5-a}\text{Zn}_a\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$  для  $a = 0 - 0,5$ . Кривая I — отожжённые образцы; кривая II — образцы, закалённые от  $1200^\circ\text{C}$ ; линия III — магнитные моменты насыщения, вычисленные в случае, когда все ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  находятся в октаэдрической подрешётке, а все ионы  $\text{Zn}^{2+}$  — в тетраэдрической подрешётке. б) Количество ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в тетраэдрической подрешётке на молекулярную единицу ( $x$ ), вычисленное из магнитных моментов насыщения, данных на рис. 18, а, при допущении, что ионы  $\text{Zn}^{2+}$  занимают тетраэдрические узлы, а ионы  $\text{Ni}^{2+}$  — октаэдрические узлы во всей серии. Кривая I — отожжённые образцы; кривая II — образцы, закалённые от  $1200^\circ\text{C}$ ; линия III —  $x = 0$ , по ней вычерчена линия III на рис. 18, а.

## VI.3. Система



## VI.3.1. Экспериментальные данные

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

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

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

Таблица XI

Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решёток серии  $\text{Ni}_{1,5-a}^{\text{II}}\text{Zn}_a^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}_{0,5}^{\text{IV}}\text{O}_4$

| Содержание Zn (a) | Формула                                                               | $n_B$ отожжён. | $n_B$ закалён. | $\Theta$ отожжён. ( $^\circ\text{C}$ ) | $\Theta$ закалён. ( $^\circ\text{C}$ ) | Постоянная решётки отожжён. (Å) |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|
| 0                 | $\text{Ni}_{1,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .                | 1,44           | 1,12           | 293                                    | 265                                    | —                               |
| 0,1               | $\text{Ni}_{1,4}\text{Zn}_{0,1}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . . | 1,02           | 1,04           | 267                                    | 250                                    | 8,348                           |
| 0,2               | $\text{Ni}_{1,3}\text{Zn}_{0,2}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . . | 1,07           | 1,34           | 265                                    | 235                                    | 8,355                           |
| 0,3               | $\text{Ni}_{1,2}\text{Zn}_{0,3}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . . | 1,32           | 1,52           | 264                                    | 220                                    | 8,365                           |
| 0,4               | $\text{Ni}_{1,1}\text{Zn}_{0,4}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . . | 1,73           | 1,82           | 240                                    | 195                                    | 8,372                           |
| 0,5               | $\text{NiZn}_{0,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .              | 2,1            | 2,1            | 225                                    | 172                                    | 8,382                           |

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

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

\*) Это материал предыдущей серии с  $a = 0,5$ .

\*\*) Были использованы поля вплоть до 5900 эрстед при  $20^\circ\text{K}$ .

показаны на рис. 19. Для отожжённого образца  $\text{NiZn}_{0,5}\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$  Бельджерсом был измерен эффективный  $g$ -фактор.

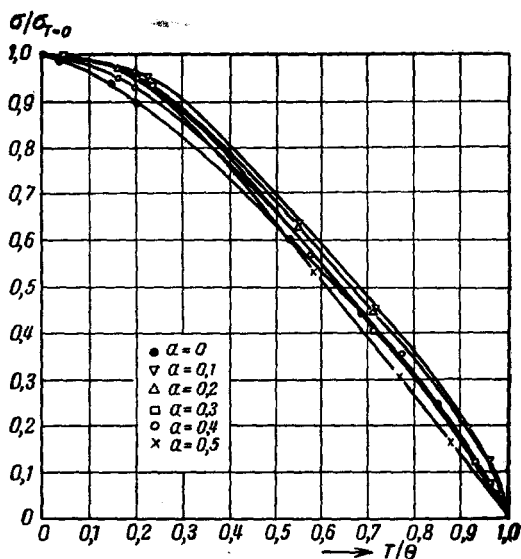
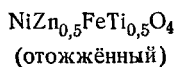


Рис. 19. Кривые зависимости относительной намагниченности насыщения от приведённой температуры ( $\sigma/\sigma_0$  от  $T/\Theta$ ) для серии смешанных кристаллов  $\text{Ni}_{1,5} - a \text{Zn}_a \text{FeTi}_{0,5} \text{O}_4$ .

Результаты этих измерений таковы:



| Длина волны<br>в см | Температура<br>в °K    | $g_{\text{эфф}}$ |
|---------------------|------------------------|------------------|
| 3,18                | 301                    | 2,33             |
| 3,24                | 90                     | 2,44             |
| 1,24                | 298                    | 2,19             |
| 1,24                | 143                    | 2,19             |
|                     | (экстраполяция к 0° K) | $\approx 2,19$   |

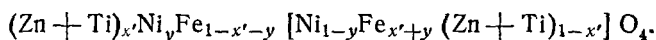
### VI.3.2. Обсуждение результатов

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

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

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

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



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

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

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

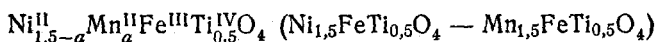
$$n_B = \left| \sum_i (x_i g_i S_i)_A - \sum_i (x_i g_i S_i)_B \sin \psi \right|, \quad (6.3)$$

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

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

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

#### VI.4. Система



##### VI.4.1. Экспериментальные данные

Материалы с вышеприведённой общей формулой были приготовлены с  $a = 0^*)$ , 0,2, 0,4, 0,57<sub>5</sub>, 0,67<sub>5</sub>, 0,77<sub>5</sub>, 0,95, 1,1 и 1,5.

Указанные материалы были приготовлены тем же самым путём, что и материалы, описанные в предыдущих разделах (VI.2 и VI.3); как добавочное сырьё использовался  $\text{MnCO}_3$  ( $\text{Na} < \text{приблизительно } 0,1\%$ ;  $\text{Mg } 0,01\%$ ).

Образцы были спечены при  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере, содержащей  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  в различных пропорциях: рентгенограммы и химический анализ показали, что материалы с различным  $a$ , т. е. различным отношением  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ , требуют для своего приготовления разного состава атмосфер спекания.

Регулировка содержания кислорода была проведена путём нагревания в течение трёх часов при  $1100^\circ\text{C}$  раскалённых стержней с известным недостатком кислорода в запечатанных эвакуированных кварцевых трубках, содержащих также определённое количество  $\text{BaO}_2$ , рассчитанное на то, чтобы дать именно столько  $\text{O}_2$ , сколько необходимо для окисления стержней до правильного состава.

Материалы, на которых были проведены измерения, указанные ниже, содержали следующие количества избыточного  $\text{O}_2$  (кислорода:

|                      |       |      |       |       |       |      |                    |     |      |
|----------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|--------------------|-----|------|
| $a =$                | 0,2   | 0,4  | 0,575 | 0,675 | 0,775 | 0,95 | 1,1                | 1,3 | 1,5  |
| Кислород (весовых %) | [0,04 | 0,11 | 0,04  | -0,04 | 0,06  | 0,05 | -0,01 <sub>5</sub> | 0,0 | -0,1 |

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

\*) Это материал раздела VI.2 с  $a = 0,5$ .

\*\*) Недостаток кислорода обозначается знаком минус.

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

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

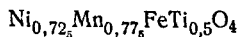
Таблица XII

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

| Содержание Mn ( <i>a</i> ) | Формула                                       | $n_B$             | $\Theta$ (°C) | Постоянная решётки (Å) |
|----------------------------|-----------------------------------------------|-------------------|---------------|------------------------|
| 0                          | $Ni_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . .             | 1,45              | 293           | —                      |
| 0,2                        | $Ni_{1,3}Mn_{0,2}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . .     | 0,32              | 277           | $8,3752 \pm 10$        |
| 0,4                        | $Ni_{1,1}Mn_{0,4}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . .     | 0,30              | 265           | $8,4033 \pm 4$         |
| 0,57 <sub>5</sub>          | $Ni_{0,925}Mn_{0,575}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . . | 0,10              | 249           | $8,4456 \pm 10$        |
| 0,67 <sub>5</sub>          | $Ni_{0,825}Mn_{0,675}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . . | 0,44 <sub>5</sub> | 192           | $8,4667 \pm 10$        |
| 0,77 <sub>5</sub>          | $Ni_{0,725}Mn_{0,775}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . . | 0,60              | 181           | $8,4834 \pm 4$         |
| 0,95                       | $Ni_{0,55}Mn_{0,95}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . .   | 1,11              | 152           | $8,5096 \pm 7$         |
| 1,1                        | $Ni_{0,4}Mn_{1,1}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . .     | 1,28              | 126           | $8,5412 \pm 7$         |
| 1,3                        | $Ni_{0,2}Mn_{1,3}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . .     | 1,42              | 109           | $8,5691 \pm 10$        |
| 1,5                        | $Mn_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ . . . . .             | 1,68              | 89            | $8,6025 \pm 10$        |

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

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



| Длина волны<br>в см                | Температура<br>в °K | $g_{эфф}$ |
|------------------------------------|---------------------|-----------|
| 1,25 <sub>5</sub>                  | 293                 | 2,58      |
| 1,25 <sub>5</sub>                  | 209                 | 2,68      |
| 1,25 <sub>5</sub>                  | 143                 | 2,75      |
| (экстраполяция к 0° K) (2,80—2,88) |                     |           |

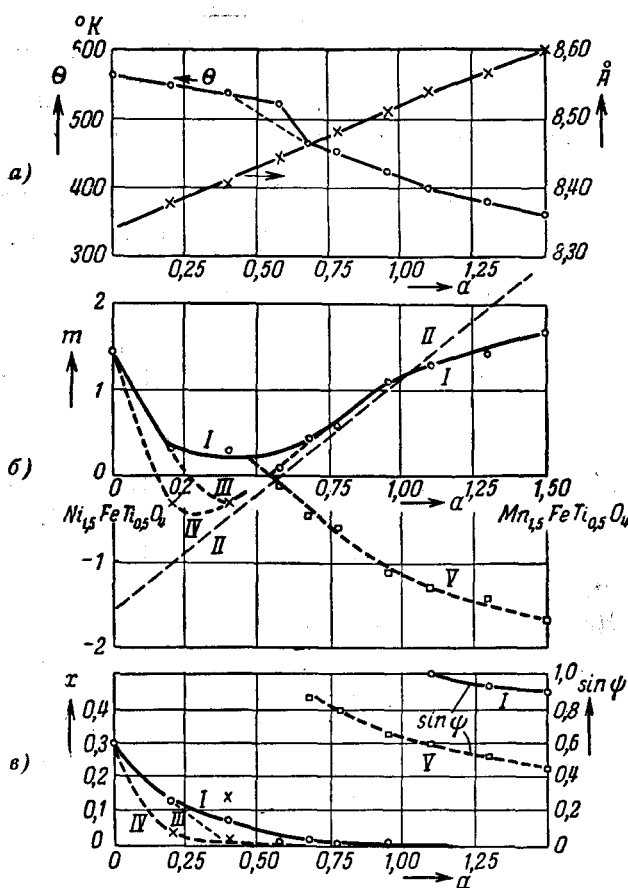


Рис. 20. Свойства серии смешанных кристаллов  $\text{Ni}_{1.5-a}\text{Mn}_a\text{FeTi}_{0.5}\text{O}_4$ . а) Температуры Кюри  $\Theta$  (°K, шкала слева) и постоянные решёток (Å, шкала справа). б) Магнитные моменты насыщения  $m$ ; знак  $m$  достоверно неизвестен. Кривая I — наиболее вероятная кривая; линия II — магнитные моменты насыщения, вычисленные для случая, когда все ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{N}^{2+}$  находятся в октаэдрических узлах и углов между ионными магнитными моментами внутри одной из подрешёток нет; кривые III, IV, V — другие возможные кривые. в) Количество ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в тетраэдрической подрешётке на молекулярную единицу ( $x$ ) для случаев I, III, IV (шкала слева).  $\sin \psi$  для углов  $180^\circ - 2\psi$ , встречающихся между направлениями ионных магнитных моментов в подрешётке B для случаев I и V (шкала справа).

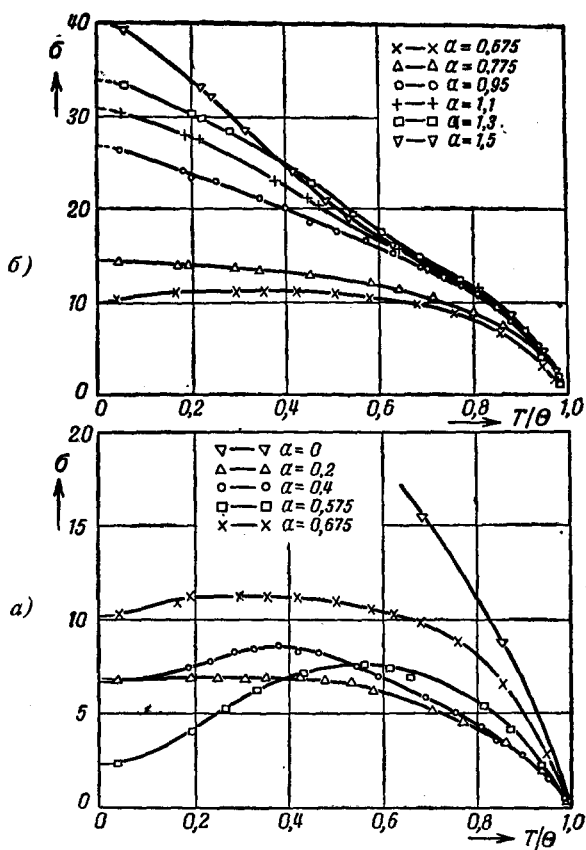


Рис. 21. а) и б) Кривые зависимости намагниченности насыщения от приведенной температуры для системы  $\text{Ni}_{1,5} - \alpha\text{Mn}_\alpha\text{FeTi}_{0,5}\text{O}_4$ .

## VI.4.2. Обсуждение результатов

Общая формула указанной серии смешанных кристаллов такова:  
 $\text{Ti}_x\text{Ni}_y(\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Mn}^{\text{II}})_{1-x-y}[\text{Ni}_{1,5-a-y}(\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Mn}^{\text{II}})_{a+x+y}\text{Ti}_{0,5-x}]\text{O}_4^*).$

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

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

в рассматриваемом случае

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Значения  $n_B$  вплоть до  $a = 0,95$  могут быть объяснены непрерывным уменьшением количества ионов  $Ti^{4+}$  в тетраэдрической подрешётке ( $x$ ) (см. рис. 20,8). Кривая зависимости  $x$  от содержания  $Ni^{2+}$  имеет ту же форму, что и в предыдущих разделах VI.2 и VI.3.

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

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

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

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

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

## VII. ФЕРРИМАГНИТНЫЕ ОКИСЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХРОМ:

СИСТЕМА  $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}^{III}Cr_a^{III}O_4$ , ( $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2O_4$ )

### VII. 1. Экспериментальные данные

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

Материалы были приготовлены из

$Fe(Ni\ 0,01\ \%),$

$Cr_2O_3(Ca < \text{приблизительно } 0,2\ \%,\ Cu\ 0,01\ \%,\ Si\ 0,01\ \%),$

$Li_2CO_3(Mg\ \text{и}\ Ca\ 0,02\ \%,\ Fe,\ Al\ \text{и}\ Si\ 0,01\ \%).$

Раствор  $Cr^{III}$ -нитрата был изготовлен путём растворения  $Cr_2O_3$  в воде и восстановления в этиловом спирте при  $40^\circ C$ ; после оставления на ночь студенистая масса была растворена в концентрированной  $HNO_3$ . К смешанному раствору  $Fe^{III} - Cr^{III}$ -нитратов был добавлен в избытке нашатырный спирт; после кипячения осадок был

профильтрован, хорошо промыт до удаления  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , высушен в вакууме и медленно нагрет до  $500^\circ\text{C}$ . Смешанные кристаллы окислов, имеющие формулу  $\text{Fe}_{2-0,8a}\text{Cr}_{0,8a}\text{O}_3$ , были размолоты вместе с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в присутствии бензина в агатовой мельнице Блоха-Разетти. Смесь была высушена и прогрета в течение 2 часов при  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере, содержащей равные объёмы  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ . После вторичного размолота из полученного порошка были спрессованы стержни и диски, которые спекались в течение 2 часов при  $1150^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$  и затем были медленно охлаждены. С помощью этого метода приготовления удалось избежать чрезмерных потерь  $\text{Li}_2\text{O}$  при выпаривании.

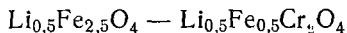
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$  ( $a=0,5$ ) был также приготовлен иным методом:  $1\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $1\text{Cr}_2\text{O}_3$  были размолоты в агатовой шаровой мельнице в присутствии бензина, затем смесь высушивалась и нагревалась в течение 2 часов при  $1100^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$ . Рентгенограммы показали, что в полученном порошке не имеется  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , или шпинельной фазы и, вероятно, он представляет собой смесь  $\text{LiCrO}_2$ . Этот порошок был смешан с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в требуемой пропорции и затем снова размолот, высушен и обожжён при  $1150^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$ .

Изучение рентгенограмм, полученных на диффрактометре Норелко, показало, что шпинель  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{2,5}\text{O}_4$  не образуется; препараты с  $a=2,5$  практически обнаружили только линии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  \*). Некоторые наблюдавшиеся добавочные слабые отражения происходили, вероятно, от  $\text{LiCrO}_2$ .

Другие материалы, приготовленные так, как описано выше, были чистыми шпинелями, исключая материал с  $a=2,00$ , который проявил слабые отражения от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Спрессованный диск из неспечённого материала с  $a=2,0$  был тогда помещён на плитку, спрессованную из того же материала (для того, чтобы поддерживать необходимое давление паров  $\text{Li}_2\text{O}$ ) и был спечён тем же самым методом, что указан выше. Благодаря этому линии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  становятся значительно слабее (подробнее см. <sup>14</sup>).

Распределение ионов  $\text{Li}^+$  в серии смешанных кристаллов



было определено Брауном <sup>14</sup>. Его результаты воспроизведены на рис. 22, б.

Продолжительный отжиг материалов при низких температурах (24 часа при  $500^\circ\text{C}$ , 96 часов при  $450^\circ\text{C}$ ) совершенно не изменил диффракционной картины. Измерения магнитных свойств были проведены на образцах, которые были только медленно охлаждены.

Материал  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$  ( $a=0,5$ ) обнаружил такие же сверхструктурные линии, как и материал  $\text{Fe}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4]$ ; материал  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $a=2$ ) обнаружил новую сверхструктуру

\*) Замечание о том, что  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{2,5}\text{O}_4$  является некубическим соединением <sup>86</sup>, следовало бы читать: не имеется кубической структуры  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{2,5}\text{O}_4$ .

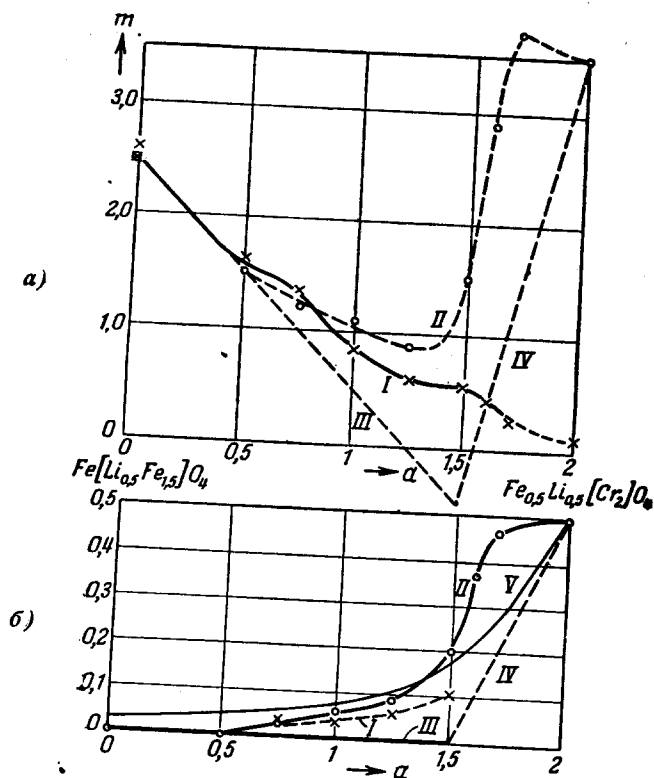
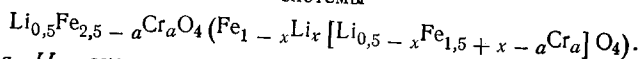


Рис. 22. а) Магнитные моменты насыщения системы  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5} - a\text{Cr}_a\text{O}_4$ . Кривая I — экспериментальные значения; кривая II — значения, вычисленные из распределения катионов, определённого с помощью рентгеновской дифракции (рис. 22, б, кривая II); линия III — значения, вычисленные для случая, когда все ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в октаэдрических узлах. Линия IV — значения, вычисленные для случая, когда все ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в тетраэдрических узлах. б) Количество ионов  $\text{Li}^+$  в тетраэдрических узлах на молекулярную единицу (x) для системы



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

( $1\text{Li}^+ : 1\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической подрешётке), уже описанную в разделе 1.2.3<sup>14</sup>. Возникновение такого дальнего порядка было обнаружено в материале с  $a = 1,6$ .

Относительное распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  не может быть определено рентгенографически. Тот факт, что, несмотря на переход всех ионов  $\text{Li}^+$  в тетраэдрическую подрешётку, когда  $a$  возрастает до 2, не образуется шпинель  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{2,5}\text{O}_4$ , ясно указывает на присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  только в октаэдрических узлах.

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

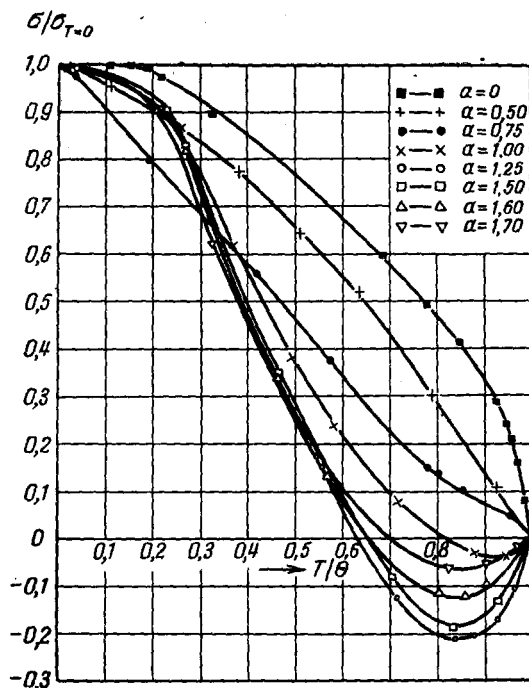


Рис. 23. Кривые зависимости относительной намагниченности от приведённой температуры ( $\sigma/\sigma_0$  от  $T/\Theta$ ) для системы  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$ . Ради ясности, значения  $\sigma/\sigma_0$  ниже и выше температуры компенсации ( $\sigma = 0$ ) отложены с различными знаками, хотя измерения определяют только абсолютные значения. Большинство измеренных точек указано в цитированной работе<sup>88</sup>.

Рис. 23 показывает зависимость относительной намагниченности насыщения ( $\sigma/\sigma_0$ ) от приведённой температуры ( $T/\Theta$ ). Видно, что для ряда материалов наблюдаются аномальные кривые  $\sigma = \sigma(T)$  неелевского типа (N) (см. рис. 8, кривую e), обладающие температурой компенсации  $T_{\text{ком}}$ , при которой  $\sigma = 0$ <sup>87</sup>.

На рис. 23 намагниченность насыщения имеет различные знаки как ниже, так и выше температуры компенсации, хотя измерения намагниченности насыщения дают, конечно, лишь абсолютные значения спонтанной намагниченности. Чтобы показать, что спонтанная намагниченность действительно изменяет знак при  $T_{\text{комп}}$ , мы измерили остаточную индукцию ( $B_r$ ) у  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_4$  в отсутствии магнитного поля, перпендикулярно земному магнитному полю. Рис. 25 показывает, что остаточная намагниченность действительно меняет знак при  $T_{\text{комп}}$ .

У  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_a\text{O}_4$  ( $a = 2,0$ ) было найдено, что  $\sigma$  уменьшается почти линейно от значения  $\sigma = 1\text{CGSM} \cdot \text{см}^3/2$  приблизительно при  $100^\circ\text{K}$  до  $\sigma \approx 0$  при температуре Кюри. Тем не менее измерения остаточной намагниченности ясно обнаруживали температуру компенсации. Причина этого кажущегося парадокса обсуждена в разделе VII.2.4 для смешанных кристаллов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Магнитные моменты насыщения (в магнетонах Бора) приведены на рис. 22,  $a$  (кривая 1) и в таблице XIII.

Таблица XIII

Распределения катионов, постоянные решёток, температуры Кюри, температуры компенсации и магнитные моменты насыщения для системы  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$

| Содержание Cr ( $a$ ) | Распределение ионов                                                                            | Постоянная решётки (А) | $\theta$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $T_{\text{комп}}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $n_B$            |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|------------------|
| 0                     | $\text{Fe}_{1,00}[\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{1,50}]\text{O}_4$ . . . . .                       | 8,331                  | 680                           | —                                      | 2,47;<br>2,60*)  |
| 0,50                  | $\text{Fe}_{1,00}[\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{1,00}\text{Cr}_{0,50}]\text{O}_4$ . .             | 8,306                  | 500                           | —                                      | 1,62;<br>1,50**) |
| 0,75                  | $\text{Fe}_{0,98}\text{Li}_{0,02}[\text{Li}_{0,48}\text{Fe}_{0,77}\text{Cr}_{0,75}]\text{O}_4$ | 8,296                  | 410                           | —                                      | 1,35             |
| 1,00                  | $\text{Fe}_{0,94}\text{Li}_{0,06}[\text{Li}_{0,44}\text{Fe}_{0,56}\text{Cr}_{1,00}]\text{O}_4$ | 8,292                  | 315                           | 205                                    | 0,84             |
| 1,25                  | $\text{Fe}_{0,91}\text{Li}_{0,09}[\text{Li}_{0,41}\text{Fe}_{0,34}\text{Cr}_{1,25}]\text{O}_4$ | 8,290                  | 214                           | +38                                    | 0,61             |
| 1,50                  | $\text{Fe}_{0,80}\text{Li}_{0,20}[\text{Li}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{Cr}_{1,50}]\text{O}_4$ | 8,287                  | 119                           | -16                                    | 0,55             |
| 1,60                  | $\text{Fe}_{0,64}\text{Li}_{0,36}[\text{Li}_{0,14}\text{Fe}_{0,26}\text{Cr}_{1,60}]\text{O}_4$ | 8,288                  | 167                           | +11                                    | 0,42             |
| 1,70                  | $\text{Fe}_{0,54}\text{Li}_{0,46}[\text{Li}_{0,04}\text{Fe}_{0,26}\text{Cr}_{1,70}]\text{O}_4$ | 8,290                  | 155                           | +20                                    | 0,22             |
| 2,00                  | $\text{Fe}_{0,50}\text{Li}_{0,50}[\text{Cr}_{2,00}]\text{O}_4$ . . . . .                       | 8,288                  | $80 \pm 16$                   | $+37 \pm 15$ ***)                      | 0,10             |

\*) Для материала, описанного в разделе IV.

\*\*) Получено для материала, приготовленного из  $\text{LiCrO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

\*\*\*) Получено из измерений остаточной намагниченности.

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

Эффективный  $g$ -фактор материала, обладающего температурой компенсации, обнаруживает аномальное поведение в зависимости от температуры. На рис. 25 показаны результаты измерений Ван Уирингена<sup>59, 87</sup> на  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_4$ .

## VII.2. Обсуждение результатов магнитных измерений

### VII.2.1. Магнитные моменты насыщения

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

Для  $0 \leq a \leq 1,25$  экспериментальные и вычисленные значения магнитных моментов практически одинаковы. Мы видели, что имеется косвенное рентгенографическое доказательство того, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  занимают только октаэдрические узлы. Величина магнитного момента  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_a\text{Cr}_{0,5-a}\text{O}_4$  ( $a = 0,5$ ), где наличие углов между ионными магнитными моментами внутри подрешётки  $B$  очень маловероятно ввиду высокой температуры Кюри ( $500^\circ\text{C}$ ), которая указывает на очень большое и потому пресобладающее взаимодействие  $AB$ , показывает, что ион  $\text{Cr}^{3+}$  действительно вносит 3 магнетона Бора в ферримагнетизм. Неплохое согласие между наблюдаемым и подсчитанным магнитными моментами насыщения для  $0 \leq a \leq 1,25$  показывает, что во всей этой области магнитные моменты ионов в узлах  $A$  и  $B$  практически все антипараллельны друг другу. Расхождение между наблюдаемой и подсчитанной величинами для материалов с  $a > 1,25$  должно быть объяснено предположением о том, что здесь ионные магнитные моменты внутри одной кристаллографической подрешётки не являются больше параллельными друг другу: тот факт, что  $m$  ниже, чем вычисленная величина, показывает, что при  $0^\circ\text{K}$  встречаются углы в подрешётке  $B$  (см. уравнения (2.18) и (2.19)).

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

## VII.2.2. Температуры Кюри

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

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

Таблица XIV

| Содержание<br>Cr ( $a$ ) | Произведение             |                          |                                   |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
|                          | $Fe_A \cdot Fe_B$<br>(1) | $Fe_A \cdot Cr_B$<br>(2) | $Fe_A \cdot (Fe_B + Cr_B)$<br>(3) |
| 0                        | 1,50                     | 0,00                     | 1,50                              |
| 0,50                     | 1,00                     | 0,50                     | 1,50                              |
| 0,75                     | 0,75 <sub>5</sub>        | 0,73 <sub>5</sub>        | 1,49                              |
| 1,00                     | 0,52 <sub>5</sub>        | 0,94                     | 1,46 <sub>5</sub>                 |
| 1,25                     | 0,31                     | 1,13 <sub>5</sub>        | 1,44 <sub>5</sub>                 |
| 1,50                     | 0,16                     | 1,20                     | 1,36                              |
| 1,60                     | 0,16 <sub>5</sub>        | 1,02 <sub>5</sub>        | 1,19                              |
| 1,70                     | 0,14                     | 0,92                     | 1,06                              |
| 2,00                     | 0,00                     | 1,00                     | 1,00                              |

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

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

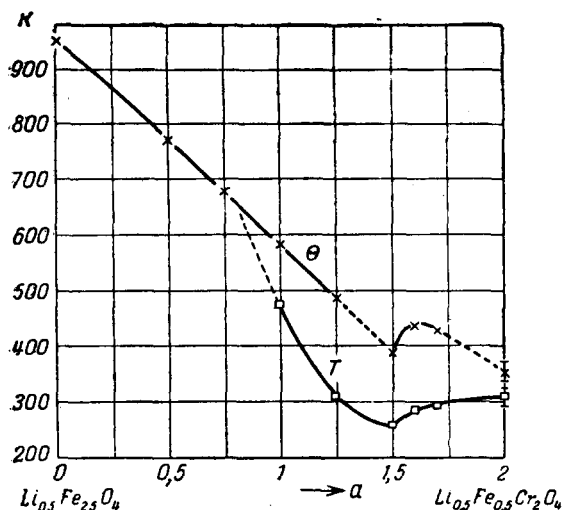


Рис. 24. Температуры Кюри ( $\Theta$ ) и температуры компенсации ( $T_{\text{комп}}$ ) для системы  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 - a\text{Cr}_a\text{O}_4$ .

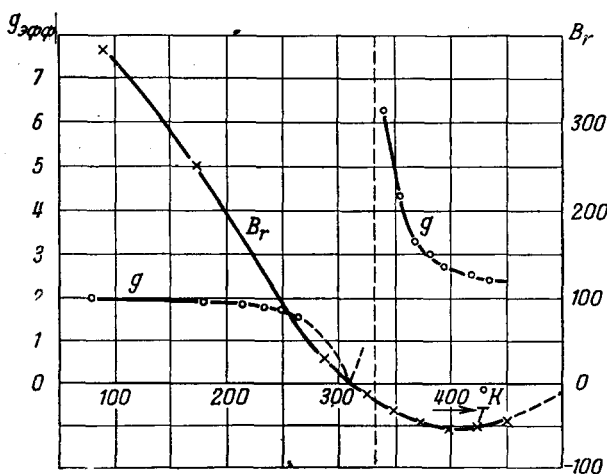


Рис. 25. Остаточная индукция ( $B_r = 4\pi I_r$ , шкала справа)  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_4$  в зависимости от температуры: показано изменение знака. Эффективный  $g$ -фактор ( $g_{\text{эфф}}$ , шкала слева)  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_4$ , измеренный Ван Уирингеном<sup>87</sup>. Показана гиперболическая кривая, соответствующая уравнению (4.5).

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

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

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

### VII.2.3. Аномальная температурная зависимость намагнитченности насыщения и эффективный $g$ -фактор

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

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

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

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

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

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

Практический результат того факта, что  $T_{\text{комп}}$  в системе не изменяется сильно с изменением состава, заключается в возможности сделать величину  $T_{\text{комп}}$  менее чувствительной к точному составу и к однородности материала, чем это должно было бы быть в случае, когда явление имело бы место только в узкой области составов. Следовательно, легко приготовить материал для указанного выше эксперимента с удобной  $T_{\text{комп}}$ , т. е. с  $T_{\text{комп}}$ , незначительно превышающей комнатную температуру (например,  $\text{Li}_{0,5}\text{F}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_4$ ).

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

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

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

### VII.3. Обсуждение распределения катионов

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

\*) Материал для постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой, имеющий следующий приблизительный состав:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ <sup>78</sup>.

В настоящей системе присутствие всех ионов  $\text{Li}^+$  в тетраэдрической подрешётке в  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$  легко понять, исходя из очень сильной склонности ионов  $\text{Cr}^{3+}$  к шестикратной координации.

Если мы предположим, что для  $\text{Li}_A^+ - \text{Cr}_B^{3+}$  обменная энергия весьма велика, а для  $\text{Li}_B^+ - \text{Fe}_A^{2+}$  мала, то тогда устойчивость обращённой расстановки в  $\text{Fe}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}]\text{O}_4$  обуславливается порядком 1:3 в октаэдрической подрешётке. Нельзя ожидать, что замещение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в этом материале изменит в сколько-нибудь значительной степени факторы, определяющие наиболее устойчивое  $\text{Me}^+ - \text{Me}^{3+}$  распределение ( $a$ ,  $u$ , энергию упорядочения и т. д.), так что наиболее устойчивым распределением при  $a=1,5$  является ещё  $\text{Fe}[\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}]\text{O}_4$ .

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

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

## VIII. ФЕРРИМАГНИТНЫЕ ШПИНЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМИНИЙ

### VIII.1. Обсуждение опубликованных данных о системах $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Al}_a\text{O}_4$ и $\text{MgFe}_2^{\text{III}}\text{Al}_a\text{O}_4$

Небольшая часть системы феррит железа — алкминат железа ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Al}_a\text{O}_4$ ) была изучена Гийо и Мишелем<sup>55, 91</sup> в случаях, когда  $a=0 \div 0,2$ .

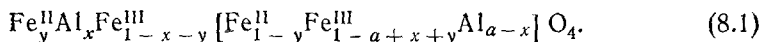
Магнитные моменты насыщения, определённые у четырёх материалов, уменьшались линейно с увеличением  $a$  и были очень близки к значениям  $n_B = 4 - 3a$ .

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

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

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

Общая формула рассматриваемой системы такова:



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

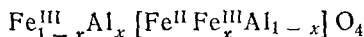
$$n_B = |m_b - m_a| \text{ и } m_b - m_a = 4 - 5a - 10x - 2y. \quad (8.2)$$

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

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

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

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



с  $x \leq 0,1$ .

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

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

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

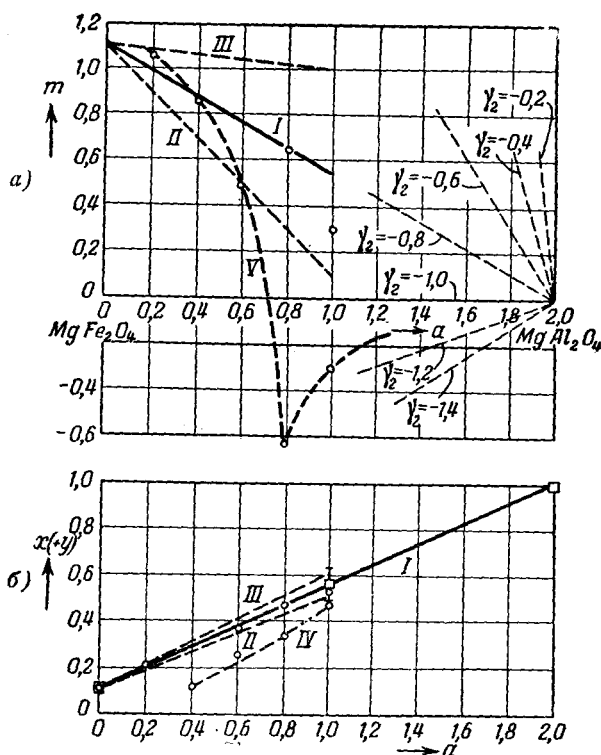


Рис. 26. а) Магнитные моменты насыщения системы  $\text{MgFe}_{2-a}\text{Al}_a\text{O}_4$  (Джонс и Робертс). Экспериментальные точки лежат вокруг линии I и между линиями II и III. Кривая V — гипотетическая кривая, идущая через экспериментальные точки, у которой  $m$  меняет знак в результате наличия углов в подрешётке B. Линии, обозначенные индексами от  $\gamma_2 = -0,2$  до  $\gamma_2 = -1,4$ , рассчитаны из (2.19) для распределения катионов линии I рис. 26, б.

б) Значения  $x+y$  и в некоторых случаях только  $x$  в формуле

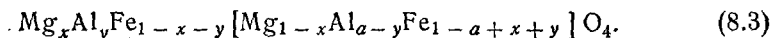
$$\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{1-x-y}[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{a-y}\text{Fe}_{1-a+x+y}]\text{O}_4,$$

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

после спекания значительно быстрее. Магнитные моменты насыщения (значения при  $20^\circ\text{K}$ ) показаны на рис. 26, а.

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

Общая формула этих материалов такова:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

\*) Последние данные были недавно подтверждены рентгенографически<sup>94</sup>.

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

Действительно, согласно уравнению (2.19) углы между ионными магнитными моментами в подрешётке  $B$  вообще не будут встречаться во всей системе  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ , пока  $|\gamma_2| < 0,8$ .

## VIII.2. Система $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{2-a}\text{Al}_a\text{O}_4$ ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiFeAlO}_4$ )

### VIII.2.1. Экспериментальные данные

Была приготовлена серия смешанных кристаллов  $\text{NiFe}_{2-a}\text{Al}_a\text{O}_4$  с  $a = 0, 0,25, 0,45, 0,50, 0,62_5, 0,66, 0,68, 0,68_6, 0,68_8, 0,70, 0,75$  и  $1,00$ .

Эти материалы были приготовлены из

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

$\text{Fe}$  ( $\text{C } 0,03\%$ ),

$\text{Al}$  ( $\text{Si } 0,01_3\%$ ,  $\text{Cr } 0,01_5\%$ ,  $\text{Pb} \sim 0,01\%$ ,  $\text{Ti } 0,01_3\%$ ) методом (B). Предварительный обжиг производился в течение 2 часов при  $700^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$ , спекание — в течение 2 часов при  $1350^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$ .

Было приготовлено три серии образцов:

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

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

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

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

Намагниченность насыщения была измерена в полях вплоть до  $9000$  эрстед до  $77^\circ\text{K}$ , а в интервале температур от  $77$  до  $20^\circ\text{K}$  измерения были проведены Джонгенбургером в полях вплоть до  $23000$  эрстед. Магнитные моменты насыщения для

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

Таблица XV

Магнитные моменты насыщения, температуры Кюри и постоянные решётки в системе  $\text{NiFe}_{2-a}\text{Al}_a\text{O}_4$   
( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiFeAlO}_4$ )

| Содержание Al (a) | Формула                                            | Постоянная решётки отожжён. (Å) | $\Theta$ (°C) | $n_B$ отожжён. | $n_B$ закалён. от 1350° C |
|-------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|---------------|----------------|---------------------------|
| 0                 | $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . . . .                  | $8,3370 \pm 4$                  | 580           | 2,29           | 2,29                      |
| 0,25              | $\text{NiFe}_{1,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_4$     | $8,3062 \pm 7$                  | 506           | 1,30           | 1,59                      |
| 0,45              | $\text{NiFe}_{1,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_4$     | $8,2769 \pm 4$                  | 465           | 0,61           | 1,19                      |
| 0,50              | $\text{NiFe}_{1,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_4$     | $8,2705 \pm 6$                  | 430           | 0,44           | 0,99                      |
| 0,62 <sub>5</sub> | $\text{NiFe}_{1,37_5}\text{Al}_{0,62_5}\text{O}_4$ | $8,2521 \pm 7$                  | 360           | 0—0,045        | —                         |
| 0,66              | $\text{NiFe}_{1,34}\text{Al}_{0,66}\text{O}_4$     | $8,2420 \pm 20$                 | 368           | *)             | —                         |
| 0,68              | $\text{NiFe}_{1,32}\text{Al}_{0,68}\text{O}_4$     | $8,2485 \pm 1$                  | 356           | *)             | —                         |
| 0,68 <sub>6</sub> | $\text{NiFe}_{1,31_6}\text{Al}_{0,68_6}\text{O}_4$ | $8,2388 \pm 4$                  | ≈ 340         | *)             | —                         |
| 0,68 <sub>8</sub> | $\text{NiFe}_{1,31_8}\text{Al}_{0,68_8}\text{O}_4$ | $8,2387 \pm 2$                  |               | *)             | —                         |
| 0,70              | $\text{NiFe}_{1,30}\text{Al}_{0,70}\text{O}_4$     | $8,2385 \pm 7$                  |               | *)             | —                         |
| 0,75              | $\text{NiFe}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_4$     | $8,2329 \pm 7$                  | 294           | 0,38           | 0,58                      |
| 1,0               | $\text{NiFeAlO}_4$ . . . .                         | $8,1951 \pm 7$                  | 198           | 0,64           | 0,42                      |

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

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

Материал с  $a = 1$ ,  $\text{NiFeAlO}_4$  был закалён от различных температур: магнитные моменты насыщения его даны в таблице XVI \*\*).

\*) Эти эксперименты были проведены Ф. Хершлебом.

\*\*) Эти эксперименты были проведены Дж. Шулкесом.

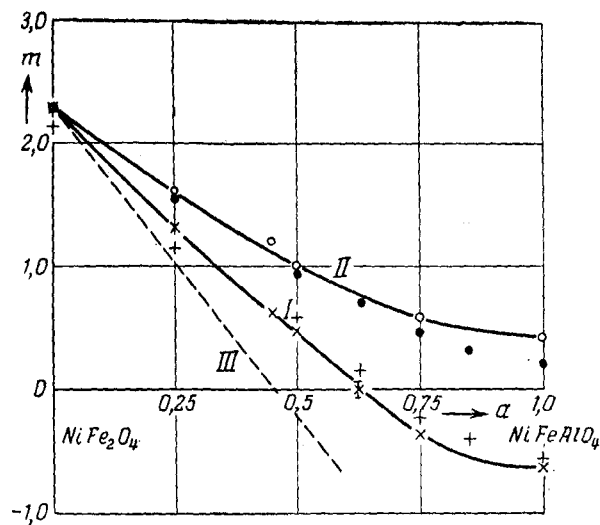


Рис. 27. Магнитные моменты насыщения ( $m$ ) серии смешанных кристаллов  $\text{NiFe}_2 - a\text{Al}_2\text{O}_4$  в пределах от  $a=0$  до  $a=1$ . Кривая  $I$  — экспериментальные значения для отожжённых образцов;  $\times$  — наши измерения;  $+$  — измерения Максвелла и Пиккара. Кривая  $II$  — экспериментальные значения для закалённых образцов;  $\circ$  — наши измерения на образцах, закалённых от  $1350^\circ\text{C}$ ;  $\bullet$  — измерения Максвелла и Пиккара на образцах, закалённых от  $1420^\circ\text{C}$ . Линия  $III$  — значения, вычисленные для случая, когда все ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  находятся в октаэдрической подрешётке.

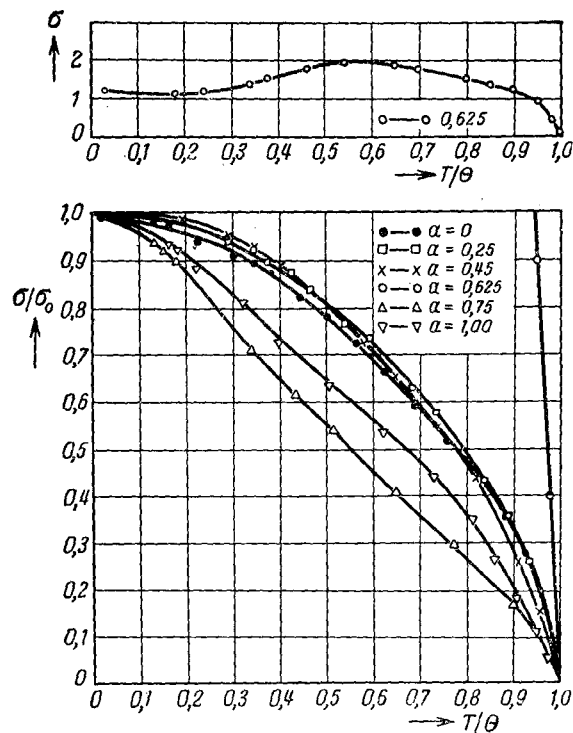


Рис. 28. а) Кривые зависимости относительной намагниченности от приведённой температуры ( $\sigma/\sigma_0$  от  $T/\theta$ ) для системы  $\text{NiFe}_2 - a\text{Al}_2\text{O}_4$  при  $a=0-0,625$  и  $a=0,75-1,00$ . б) Кривая зависимости намагниченности насыщения от приведённой температуры ( $\sigma$  от  $T/\theta$ ) для  $\text{NiFe}_{1,375}\text{Al}_{0,625}\text{O}_4$ .

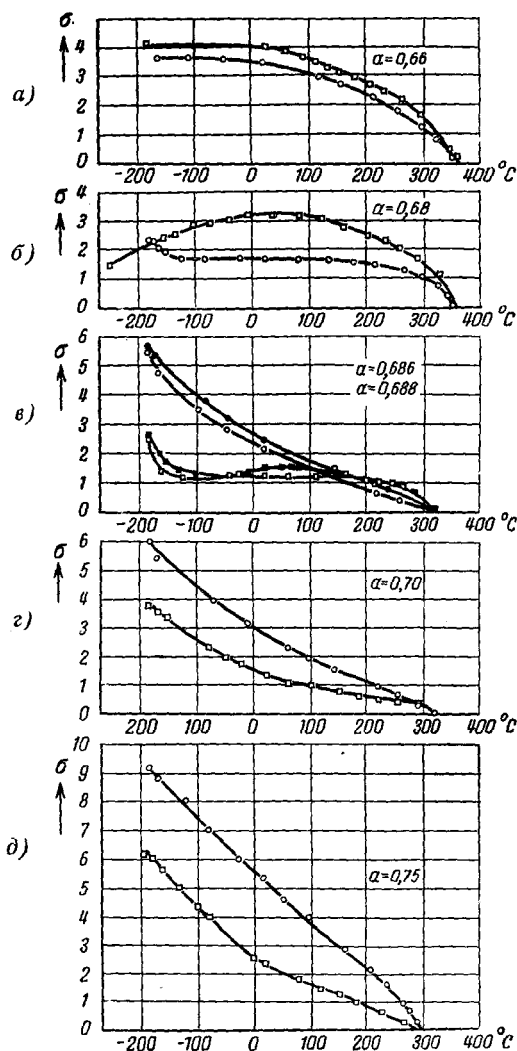


Рис. 29. Кривые зависимости намагниченности насыщения от температуры ( $\sigma$  от  $T$ ) для системы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $\alpha = 0,66 - 0,75$ .  $\square$  — до отжига (раздел VIII.2.1, пункт (1));  $\circ$  — после отжига (раздел VIII.2.1, пункт (2)).

Максвелл, Пиккар и Холл<sup>95, 96</sup> исследовали ту же самую систему вплоть до  $a=2,0$ . Их наиболее поздние данные при

Таблица XVI  
Магнитные моменты насыщения  
 $\text{NiFeAlO}_4$  в зависимости  
от температуры закалки

| Температура<br>закалки ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Магнитный момент<br>насыщения |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| 1350                                          | 0,42                          |
| 1120                                          | 0,08                          |
| 1020                                          | 0,05                          |
| 1000                                          | 0,02                          |
| 700                                           | 0,52                          |
| отожжён.                                      | 0,64                          |

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

$$a = 0 \quad 0,25 \quad 0,50 \quad 0,63 \quad 0,75$$

$$g_{\text{эфф}} = 2,3 \quad 2,7 \quad 6,9 \quad 3,8 \quad 1,5$$

#### VIII.2.2. Обсуждение магнитных моментов насыщения

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

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

\*) Подробности см. в работе<sup>98</sup>.

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

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

### VIII.2.3. Обсуждение распределения катионов

Общая формула указанных смешанных кристаллов имеет вид

$$\text{Ni}_y\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x-y}[\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_{1-a+x+y}\text{Al}_{a-x}]\text{O}_4, \quad (8.5)$$

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

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

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

Так как переход ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в узлы  $A$  значительно менее способствует росту  $m$ , чем переход ионов  $\text{Al}^{3+}$ , и ввиду недавно найденного рентгенографически распределения ионов у  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (а именно  $\text{Al}_{0,76}\text{Ni}_{0,24}\text{Ni}_{0,76}\text{Al}_{1,24}\text{O}_4$ )<sup>6</sup>, кажется несомненным, что в тетраэдрических узлах частично размещаются скорее ионы  $\text{Al}^{3+}$ , нежели ионы  $\text{Ni}^{2+}$ .

Распределения катионов могут быть подсчитаны по значениям  $n_B$  и эффективных  $g$ -факторов методом, описанным в разделе VI. 2. 2. Это было сделано независимо от нас Смартом<sup>99</sup> для системы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$  по данным, полученным в Военно-морской

\*) См. сноску в разделе VI.2.2.

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

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

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

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

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

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

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

Кривые типа  $d$  (неелевский тип ( $L$ )) и  $e$  (неелевский тип ( $N$ )) не найдены, но примерные кривые такого типа показаны на рис. 28,  $b$  и  $v$ .

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

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

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

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

Образцы  $\text{FeNiAlO}_4$ , закалённые от  $1020^\circ \text{C}$  и  $1000^\circ \text{C}$ , также обнаруживают «гибридные» кривые  $\sigma = \sigma(T)$  указанного выше типа; здесь также остаточная намагниченность изменяет с температурой знак.

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

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

IX. ДРУГИЕ ФЕРРИМАГНИТНЫЕ ОКИСЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХРОМ:  
 СИСТЕМА  $\text{Mn}^{II}\text{Fe}_2^{III}-a\text{Cr}_a\text{O}_4$  ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnCr}_2\text{O}_4$ )

## IX.1. Введение

На рис. 30 приведены свойства серии смешанных кристаллов  $\text{MnFe}_{2-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$ . а) Температуры Кюри ( $\Theta$  в  $^\circ\text{K}$ , шкала слева) и постоянные решёток (в  $\text{\AA}$ , шкала справа). б) Магнитные моменты насыщения. Кривая I — магнитные моменты насыщения (наиболее вероятная кривая); кривые I — III — магнитные моменты насыщения (другие возможные кривые); линия II — значения, вычисленные для случая, когда все ионы  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в октаэдрической подрешётке и между ионными моментами внутри одной из подрешёток нет углов; линия IV — магнитные моменты насыщения, вычисленные в тех же предположениях, что и линия II, но с моментами ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (в подрешётке B), параллельными моментам ионов в подрешётке A. в)  $\sin \psi$  для углов  $180^\circ - 2\psi$ , встречающихся между направлениями ионных магнитных моментов в подрешётке B для случаев I и III рис. 30,б. На кривой III выше  $a = 1,8$

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

Общая формула серии смешанных кристаллов  $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnCr}_2\text{O}_4$  имеет вид

$$\text{Cr}_x(\text{Fe}^{III} + \text{Mn}^{II})_{1-x}[(\text{Fe}^{III} + \text{Mn}^{II})_{2-a+x}\text{Cr}_{a-x}]\text{O}_4, \quad (9.1)$$

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

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

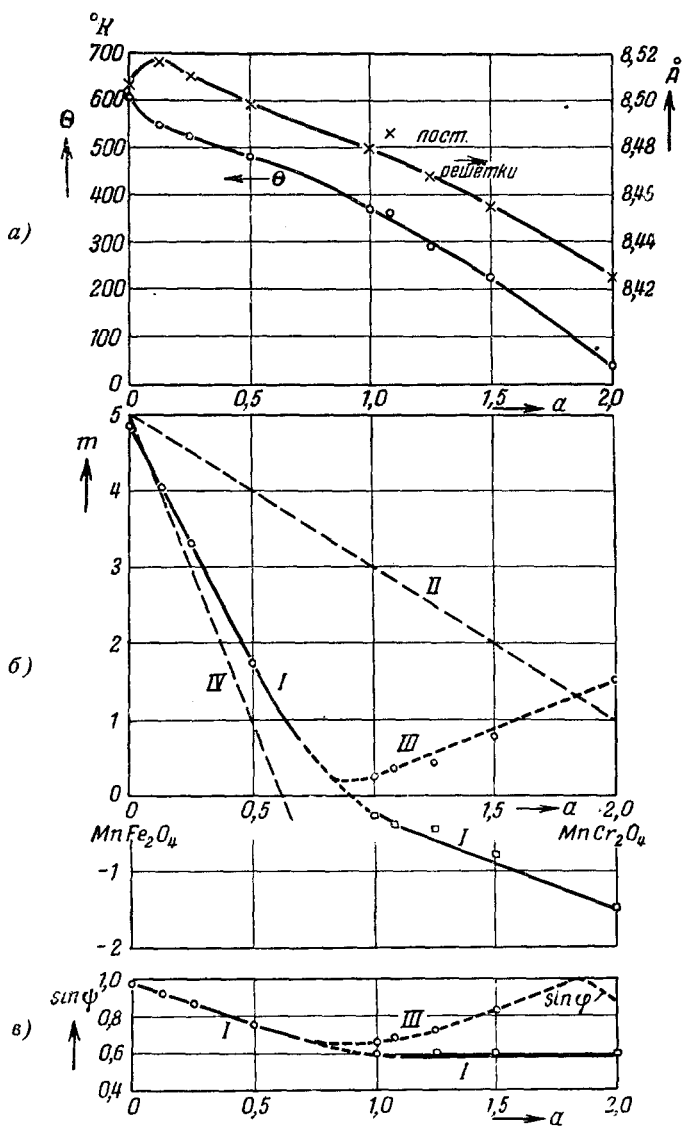
и

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

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

Для  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  ( $a = 2$ ) из имеющейся литературы известно значение  $n_B = 1,5$ , измеренное при температуре жидкого гелия. Мы предполагаем, что расхождение со значением  $5 - 2a = 1,0$  должно объясняться не предположением  $x = 0,125$ , а существованием углов между ионными магнитными моментами внутри подрешётки A или B.

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

Рис. 30. Свойства серии смешанных кристаллов  $\text{MnFe}_{2-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$ .

взаимодействие  $Mn-O-Cr$ , что равносильно указанному геометрическому аргументу.

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

## IX.2. Экспериментальные данные

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

Были использованы следующие материалы:

$MnCO_3$  ( $Na < \text{приблизительно } 0,1\%, Mg \text{ } 0,01\%$ ),

$Fe$  ( $Ni \text{ } 0,01_3\%$ ),

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

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

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

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

|                        |        |        |        |       |        |                   |       |       |
|------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|-------------------|-------|-------|
| $a$                    | 0      | 0,12   | 0,25   | 0,50  | 1,00   | 1,08 <sub>5</sub> | 1,25  | 1,50  |
| Весовых<br>% кислорода | +0,007 | —0,075 | —0,025 | +0,05 | —0,015 | +0,05             | +0,03 | +0,01 |

(Знак минус указывает на недостаток кислорода.)

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

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

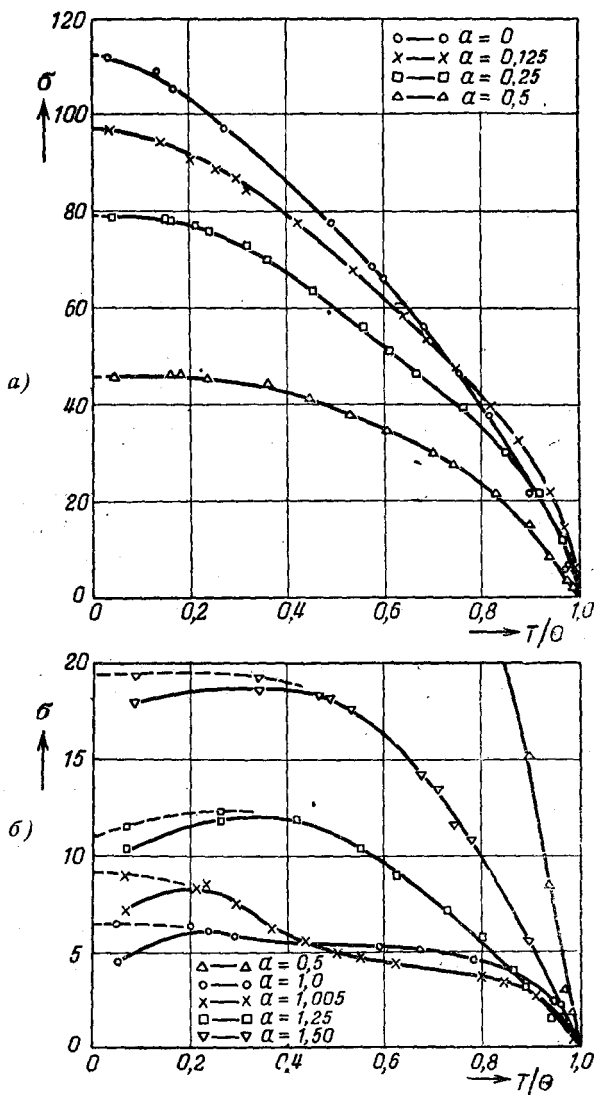


Рис. 31. а) и б) Кривые зависимости намагниченности насыщения от приведённой температуры для системы  $\text{MnFe}_2 - a\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Значения вплоть до 77° К были измерены в полях до 6000 эрстед, а значения при 77° и 20° К — в полях вплоть до 2300 эрстед. При  $a = 1 - 1,5$  сплошные кривые представляют собой измерения при 6000 эрстед, пунктирные линии — измерения при 2300 эрстед.

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

Таблица XVII

Температуры Кюри, постоянные решётки и магнитные моменты насыщения в системе  $\text{MnFe}_{2-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$

| Содержание $\text{Cr}_a$ | Формула                                                    | Температура Кюри $\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Постоянная решётки ( $\text{\AA}$ ) | Магнитный момент насыщения $n_B$ |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 0                        | $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . . . . .                        | 330                                              | $8,5074 \pm 2$                      | 4,85                             |
| 0,12 <sub>5</sub>        | $\text{MnFe}_{1,875}\text{Cr}_{0,125}\text{O}_4$ . . . . . | 272                                              | $8,5185 \pm 1$                      | 4,04                             |
| 0,25                     | $\text{MnFe}_{1,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ . . . . .   | 247                                              | $8,5107 \pm 3$                      | 3,28                             |
| 0,50                     | $\text{MnFe}_{1,50}\text{Cr}_{0,50}\text{O}_4$ . . . . .   | 210                                              | $8,4977 \pm 2$                      | 1,73                             |
| 1,00                     | $\text{MnFeCrO}_4$ . . . . .                               | 97                                               | $8,4809 \pm 2$                      | 0,25                             |
| 1,08 <sub>5</sub>        | $\text{MnFe}_{0,915}\text{Cr}_{1,085}\text{O}_4$ . . . . . | 88                                               | $8,4869 \pm 2$                      | 0,37                             |
| 1,25                     | $\text{MnFe}_{0,75}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_4$ . . . . .   | 15                                               | $8,4680 \pm 2$                      | ( $>$ ) 0,45                     |
| 1,50                     | $\text{MnFe}_{0,50}\text{Cr}_{1,50}\text{O}_4$ . . . . .   | -49                                              | $8,4567 \pm 1$                      | 0,77 <sub>6</sub>                |
| 2,00                     | $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . . . . .                        | -233 *)                                          | $8,426^{**})$                       | 1,5 *)                           |

\*) См. 106.  
\*\*) См. раздел I.2.5.1.

### IX.3. Обсуждение результатов

Таблица XVII показывает, что магнитные моменты насыщения  $m$  в системе  $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnCr}_2\text{O}_4$  проходят через минимум и, вероятно, через нуль, подобно тому как это изображено на рис. 30, б (кривая I): в любом случае все величины, исключая величину для  $a = 2$ , лежат ниже линии II, так что предположение  $x \neq 0$  не является существенным для того, чтобы объяснить их.

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

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

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

Если бы  $m$  не изменяло знака (линии  $I - III$ ), то это означало бы, что  $\gamma_2$  сначала уменьшается почти до  $-1$ , т. е.  $\sin \phi$  уменьшается до  $0,6$ , затем  $\sin \phi$  увеличивается до  $1$  при  $a = 1,8$ , после чего должны были бы возникать углы  $180^\circ - 2\phi$  между магнитными моментами ионов в подрешётке  $A$  и  $\sin \phi$  должен был бы уменьшаться до  $0,9$ , т. е.  $\alpha_2$  стремилось бы к  $-1,33$ ; такое поведение чрезвычайно мало вероятно.

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

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

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

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

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

Возможно, что настоящая серия является примером такого случая.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Bragg, *Nature* **95**, 561 (1915); *Phil. Mag.* **30**, 305—315 (1915).
2. S. Nishikawa, *Proc. Tokyo math.-phys. Soc.* **8**, 199—209 (1915).
3. *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham 1, 340 (1952).
4. P. P. Ewald and C. Hermann, *Strukturberichte*, 350 (1913—1926).
5. J. Robin and J. Bénard, *Comptes Rendus* **234**, 734—735 (1952).
6. F. C. Romeijn, *Philips. Res. Rep.* **8**, 304—342 (1953).
7. G. H. Jonker, в печати.
8. T. F. W. Barth and E. Posnjak, *Zeits. Krystallogr.* **82**, 325—341 (1932).
9. E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann, *J. chem. Phys.* **15**, 174—180 (1947).
10. F. Bertaut, *J. Phys. et Rad.* **12**, 252—255 (1951).
11. W. Rüdorff and B. Reuter, *Zeits. anorg. Chem.* **253**, 194—208 (1947).
12. P. B. Braun, *Nature* **170**, 1123 (1952).
13. E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, *Physica* **8**, 979—987 (1941), E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939).
14. P. B. Braun, *Physica*, в печати.
15. G. Aminoff, *Zeits. Krystallogr.* **64**, 475—490 (1926).
16. L. Weil, F. Bertaut and L. Bochirol, *J. Phys. et Rad.* **11**, 208—212 (1950).
17. T. R. McGuire, L. N. Howard and J. S. Smart, *Ceramic Age* **60** (1), 22—24 (1952).
18. Результаты, ещё не опубликованные автором.
19. B. Mason, *Amer. Min.* **32**, 426—441 (1947).
20. E. J. W. Verwey, F. de Boer and J. H. van Santen, *J. chem. Phys.* **16**, 1091—1092 (1948).
21. J. H. van Santen, частное сообщение.
22. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman and F. C. Romeijn, *J. chem. Phys.* **15**, 181—187 (1947).
23. E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **55**, 531—540 (1936).
24. J. H. de Boer, J. H. van Santen and E. J. W. Verwey, *J. chem. Phys.* **18**, 1032—1034 (1950).
25. L. Néel, *Comptes Rendus* **230**, 190—192 (1950).
26. R. Pauthenet and L. Bochirol, *J. Phys. et Rad.* **12**, 249—251 (1951).
27. J. H. van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 27—47 (1945); *Physica* **15**, 197—206 (1949).
28. P. Weiss, *J. Phys.* (4) **6**, 661—690 (1937).
29. P. Weiss and R. Forrer, *Ann. de Phys.* **10** (12), 279—374 (1929).
30. G. Hilpert, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **42**, 2248 (1909); H. Forestier, *Ann. Chim.* **10**, 9, 57 (1925); J. L. Snoek, *Philips Tech. Rev.* **8**, 353—360 (1946).

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

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