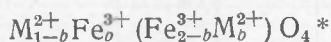


Ф. ГАЛЬПЕРИН

## МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 26 XI 1952)

В последнее время в иностранной литературе опубликован ряд работ<sup>(1)</sup> о так называемом «ферримагнетизме» ферритов с общей химической формулой



и аналогичных химических соединений, якобы радикально отличающемся от ферромагнетизма. В приведенной формуле  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn$ . В скобках указаны катионы, занимающие  $B$ -узлы решетки\*\*. Величина  $b$  представляет собой часть (в долях единицы) единственного в «молекуле» катиона  $M^{2+}$ , приходящаяся на  $B$ -узлы. При  $b = 0$  феррит является нормальным, при  $b = 1$  обращенным, а при  $0 < b < 1$  частично-обращенным. Последние два типа ферритов ферромагнитны, первый тип неферромагнитен.

Покажем, что упомянутое радикальное отличие в действительности не существует. В частности, покажем, что ранее предложенная автором простая формула для вычисления магнитных моментов ферромагнитных металлов и других ферромагнетиков<sup>(2)</sup> может быть обобщена и на ферриты и подобные им химические соединения в удовлетворительном согласии с опытом.

Рассмотрим ферромагнетик, состоящий из катионов (или атомов с таким же строением  $d$ -электронных оболочек, как у катионов)\*\*\*  $M^{n+}$  и  $M'^{(n+1)+}$  переходных металлов  $M$  и  $M'$ , моменты которых (в магнетонах) равны числам непарных  $d$ -электронов  $n_d^{n+}$  и  $n_d'^{(n+1)+}$ , соответственно\*\*\*\*. Допустим, что  $A$ - и  $B$ -узлы решетки молекулы  $M_{1-b}^{n+}M_b'^{(n+1)+}(M_{2-b}^{(n+1)+}M_b^{n+})$  заняты, соответственно, катионами, указанными впереди и внутри скобок. Пусть магнитный момент  $N_d$ , образуемый катионами в  $B$ -узлах, равняется сумме моментов этих катионов, а именно  $N_d = (2 - b)n_d'^{(n+1)+} + bn_d^{n+}$ . Для чистых ферромагнитных металлов, состоящих из одного сорта катионов  $M^{2+}$ ,  $N_d = n_d^{2+}$ . Для ферритов:  $N_d = (2 - b)5 + bn_d^{2+}$ .

\* В дальнейшем кислородная часть химической формулы феррита будет опускаться для краткости.

\*\*  $B$ - и  $A$ -узлами решетки назовем узлы, соответственно, с наименьшим взаимным расстоянием  $d_1$  и следующим наименьшим расстоянием  $d_2$ . Для ферритов  $B$ - и  $A$ -узлы это — соответственно, октаэдрические и тетраэдрические узлы.

\*\*\* Далее для краткости будут упоминаться только катионы.

\*\*\*\* Для ферритов  $n = 2$ ,  $M^{2+} = Mn^{2+}$  (5),  $Fe^{2+}$  (4),  $Co^{2+}$  (3),  $Ni^{2+}$  (2),  $Cu^{2+}$  (1) и  $Zn^{2+}$  (0).  $M' = Fe$ ;  $M'^{(n+1)+} = Fe^{3+}$  (5). В скобках отмечены значения  $n_d^{2+}$  и  $n_d^{3+}$ .

Пусть магнитный катион\* в  $B$ -узле окружен  $z_B$  ближайшими магнитными соседями в  $B$ -узлах, и  $z_A$  следующими ближайшими магнитными соседями в  $A$ -узлах. Введем обозначения:  $k_1 = \frac{7,7}{12} z_B$ ;  $k_2 = \frac{7,7}{12} z_A$ . Пусть  $z_B = z_1$ ;  $z_A = z_2$ ;  $z_1$  и  $z_2$  — числа ближайших и следующих ближайших узлов решетки, соответственно\*\*.

Формула для вычисления магнитного момента  $m$  катиона («молекулы») чистого ферромагнитного металла (химического соединения), по аналогии с ранее данной формулой<sup>(2)</sup>, может быть написана в виде:

$$m = N_d - [(2b - 1) \mp k_1 (d_1 - D) \mp k_2 (d_2 - D)]^{***}, \quad (1)$$

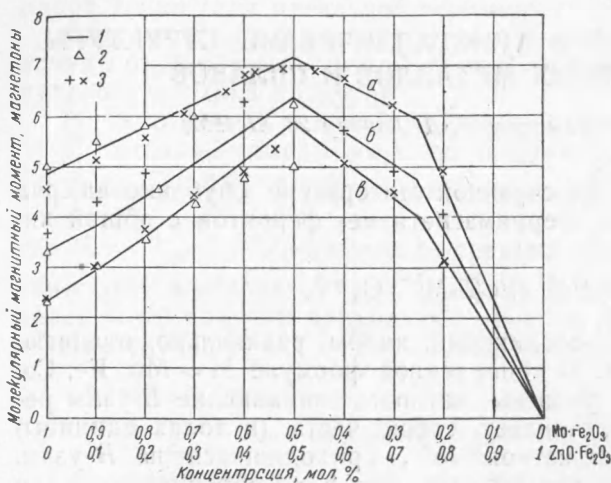


Рис. 1. Зависимость магнитных моментов смешанных ферритов от концентрации: 1 — вычисления автора, 2 — Гортер<sup>(4)</sup>, 3 — Гийо<sup>(5)</sup>.  $a$  —  $MnO \cdot Fe_2O_3$ ,  $б$  —  $CoO \cdot Fe_2O_3$ ,  $в$  —  $NiO \cdot Fe_2O_3$

В табл. 1 приведены примеры применения формулы (1) к самым различным ферромагнетикам: чистым металлам, чистым ферритам и высококоэрцитивным химическим соединениям окислов бария с окислами железа (так называемым феррооксдюрам). Из табл. 1 видно, что между вычисленными и опытными значениями имеется удовлетворительное согласие как количественное, так и принципиальное: вычисленные моменты выражаются дробными числами магнетонов.

На рис. 1 даны кривые зависимости молекулярных магнитных моментов смешанных ферритов  $Fe_b^{3+}Zn_{1-b}^{2+}(Fe_{2-b}^{3+}M_b^{2+})$  от концентрации компонентов ( $b$  мол. % феррита  $MO \cdot Fe_2O_3$ ). Как видно из рис. 1, имеется три интервала для  $b$ :  $1 \geq b \geq 0,5$ ;  $0,5 \geq b \geq 0,25$ ;  $0,25 \geq b \geq 0$ . В первом и втором моменты, соответственно, растут и падают симметрично, в третьем они изменяются приблизительно вдоль последнего прямолинейного участка каждой кривой моментов. Возможно, что концентрации  $b = 0,5$  и  $b = 0,25$  соответствуют электронные упорядоченные фазы  $AB$  и  $AB_3$  ( $A = MO \cdot Fe_2O_3$ ;  $B = ZnO \cdot Fe_2O_3$ ). Заметим, что

\* Магнитный катион — катион с незаполненной  $d$ -оболочкой, немагнитный — с заполненной (например, катион  $Zn^{2+}$ ).

\*\* Для кубической гранцентрированной решетки (A1) учитывается только  $z_1 = 12$ . Для кубической объемно-центрированной решетки (A2)  $z_1 = 8$ ,  $z_2 = 6$ . Для плотно упакованной гексагональной решетки (A3) и ферритов  $z_1 = z_2 = 6$ .

\*\*\* Для никеля первый член в квадратных скобках равен  $2b$ .

где  $D$  — эмпирическая константа переходного металла, катионы которого представлены в молекуле наибольшим числом непарных  $d$ -электронов. Для ферритов таким металлом является железо. Отрицательный знак перед вторым и третьим выражениями в круглых скобках в (1) соответствует чистому металлу, положительный знак — химическому соединению. Из (1) видно, что момент  $m$  существенно зависит от типа решетки, характера распределения катионов в ней,  $z_2$  и  $z_1$ ,  $d_2$  и  $d_1$  и т. д.

Таблица 1

## Магнитные моменты ферромагнетиков

Ферромагнетики	Тип решетки	$m_{0,1}$	$2m_{0,1}$	$m_{0,2}$	$2m_{0,2}$	$D, kx$	$d_1, kx$	$z_1, k_1$	$d_2, kx$	$z_2, k_2$	$k_1(d_1-D)$	$N_d$	$m$	
													выч	оп
														магнетона
Ni	A1	0	0	—	—	2,41	2,487 <sup>(10)</sup>	12,7,7	—	—	0,59	2	0,59	0,606 <sup>(11)</sup>
Co	A3	1	2	—	—	2,54	2,499 <sup>(10)</sup>	6;3,85	2,567	—	—	3	1,715 <sup>(11)</sup>	
Fe	A2	2	4	—	—	2,73	2,478 <sup>(10)</sup>	8;5,13	2,86	6;3,85	—	4	2,22	
FeCo***	A2	2	4	1	2	2,73	2,48	8;5,13	—	6;3,85	-1,28	—	4,72	
Ni <sub>3</sub> Fe	A1	0	0	2	4	2,41	2,508	12;7,7	—	—	0,77	—	4,77	
Ni <sub>3</sub> Mn	A1	0	0	2	4	2,41	2,54	12;7,7	—	—	1,00	—	4,00	
Ni <sub>3</sub> MnAl	A2	3	6	3	0	2,86	2,48	8;5,13	—	—	-1,95	—	4,05	
Cu <sub>2</sub> MnAl	A2	3	6	—	—	2,86	2,48	8;5,13	—	—	-1,95	—	4,05	
Cu <sub>2</sub> MnIn	A2	3	6	—	—	2,86	3,90	6;3,85	—	—	4,00	—	3,40	
La <sub>0,7</sub> Ba <sub>0,3</sub> (Mn <sub>0,7</sub> Mn <sub>0,3</sub> )O <sub>3</sub>	п *	0,8	1,6	-1,1	-2,2	2,86	2,54	12;7,7	—	—	-2,46	—	3,40	
MnAs	NiAs	3	6	—	—	2,86	2,54	12;7,7	—	—	-2,46	—	3,54	
MnSb	NiAs	3	6	—	—	2,86	2,54	12;7,7	—	—	-2,46	—	3,54	
MnBi	NiAs	3	6	—	—	2,86	2,54	12;7,7	—	—	-2,46	—	3,52	
CrTe	NiAs	3	6	—	—	3,06	2,60	12;7,7	—	—	-3,54	—	2,42	
Cu <sub>2</sub> -MnGa	A2	3	6	—	—	2,86	2,48	8;5,13	—	—	-1,95	—	4,06	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MnO	о. ш. **	—	—	—	—	2,86	2,54	12;7,7	—	—	-2,46	—	4,84	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·FeO	о. ш.	—	—	—	—	2,73	2,52	12;7,7	—	—	-1,62	—	4,00	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A1	—	—	—	—	2,73	2,52	12;7,7	—	—	+2,38	—	2,38	
Fe <sub>3</sub> (Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup> )O <sub>4</sub>	о. ш.	—	—	—	—	2,73	3,02 <sup>(7)</sup>	6;3,85	3,55	6;3,85	—	10	4,73	
Fe <sup>3+</sup> (Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> )O <sub>4</sub>	о. ш.	—	—	—	—	2,73	2,96 <sup>(7)</sup>	6;3,85	3,48	6;3,85	—	9	4,23	
Fe <sup>3+</sup> (Fe <sup>3+</sup> Co <sup>2+</sup> )O <sub>4</sub>	о. ш.	—	—	—	—	2,73	2,95 <sup>(7)</sup>	6;3,85	3,47	6;3,85	—	8	3,30	
Fe <sup>3+</sup> (Fe <sup>3+</sup> Ni <sup>2+</sup> )O <sub>4</sub>	о. ш.	—	—	—	—	2,73	2,95 <sup>(7)</sup>	6;3,85	3,47	6;3,85	—	7	2,30	
Fe <sup>3+</sup> (Fe <sup>3+</sup> Cu <sup>2+</sup> )O <sub>4</sub>	о. ш.	—	—	—	—	2,73	2,95 <sup>(7)</sup>	6;3,85	3,47	6;3,85	—	6	1,30	
Fe <sup>3+</sup> (Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> )O <sub>4</sub>	о. ш.	—	—	—	—	2,73	2,95	6;3,85	3,47	6;3,85	—	30	22,0 <sup>(8)</sup>	
BaO·6(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	гексаг.	—	—	—	—	2,73	5,79	6;3,85	3,49	6;3,85	—	48	24,0 <sup>(8)</sup>	
BaO·6(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	гексаг.	—	—	—	—	2,73	2,97	6;3,85	3,45	6;3,85	—	5	0	
Zn <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> )O <sub>4</sub>	н. ш. ***	—	—	—	—	2,73	2,94 <sup>(9)</sup>	6;3,85	—	—	—	—	—	—
Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> -)O <sub>3</sub>	о. ш.	—	—	—	—	2,73	2,94 <sup>(9)</sup>	6;3,85	—	—	—	—	—	—
														-2,38

\* п. — перовскит. \*\* о. ш. — обращенная шпинель. \*\*\* н. ш. — нормальная шпинель. \*\*\*\* Моменты твердых растворов и соединений (4—14 строки табл. 1) вычислены по формуле  $m = 2m_{0,1} + 2m_{0,2} + k_1(d_1 - D_1)$ , эквивалентной (1).  $m_0 = nd - 2$ ;  $n_d$  — число непарных  $d$ -электронов атома;  $m_{0,1}$  и  $m_{0,2}$  означают  $m_0$ , соответственно, для растворителя и растворимого;  $D_1$  это  $D$  для растворителя. Для чистых металлов и о. ш.  $b = 1$  ( $M^{2+}$  находится в В-узле). Для соединений в последней строке табл. 1  $b = 0$  ( $M^{2+}$  отсутствует в В-узле).

при растворении цинкового феррита его немагнитные катионы  $Zn^{2+}$  занимают только  $A$ -узлы решетки растворителя. Поэтому  $z_A < z_2$ . Предположим, что  $z_A = z_2 \cdot b^{1/2} \cdot (2 - b)$ . Формула для моментов смешанных ферритов для первого интервала получается из (1) подстановкой  $z_A = z_2 b^{1/2} \cdot (2 - b)^*$ , а для второго — заменой  $b$  на  $1 - b$  в формуле для первого интервала\*\*. Эта замена естественна, так как в первом и втором интервалах растворитель (с концентрацией  $b$ ) и растворимое (с концентрацией  $1 - b$ ) меняются местами.

Рис. 1 показывает, что опытные и вычисленные значения моментов удовлетворительно согласуются. То, что формула (1) позволяет одновременно вычислить моменты перечисленных выше самых различных магнетиков, показывает, что природа их ферромагнетизма одинакова\*\*\*.

Формулу (1) можно было бы истолковать следующим образом. В ферромагнетике существует два вида обменного взаимодействия: а) между непарными  $d$ -электронами односортовых катионов в  $B$ -узлах, обуславливающее параллельную ориентацию спинов и момент, выражаемый  $N_d$ , и б) взаимодействие, обуславливающее антипараллельную ориентацию спинов и соответствующее этому уменьшение момента на величину, характеризующуюся квадратными скобками (1). Для чистых ферромагнитных металлов последнее взаимодействие представляет собой обменное взаимодействие между непарными  $d$ -электронами и коллективизированными  $s$ -электронами. Возможно, что для ферритов, содержащих также и анионы, оно как-то связано с так называемым сверхобменом с участием анионов<sup>(3)</sup>. Может быть, и в ферритах и аналогичных им веществах также имеются коллективизированные электроны, влияние которых на момент — он уменьшается — такое же, как и для чистых ферромагнитных металлов.

Поступило  
12 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Neel, Ann. de Phys., 3, 137 (1948). <sup>2</sup> Ф. Гальперин, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 574 (1949); ДАН, 75, 647 (1950). <sup>3</sup> P. Anderson, Phys. Rev., 79, 350 (1950). <sup>4</sup> E. Gorter, Nature, 165, 798 (1950). <sup>5</sup> C. Guillaud, J. de Phys. et le Rad., 12, 239 (1951). <sup>6</sup> J. van Santen, G. Jonker, Physica, 16, 599 (1950). <sup>7</sup> E. Verwey, J. Chem. Phys., 15, 174 (1947). <sup>8</sup> J. Went, Philips Techn. Rev., 13, 194 (1952). <sup>9</sup> J. Snoek, J. de Phys. et le Rad., 12, 228 (1951). <sup>10</sup> L. Pauling, The Nature of Chem. Bonds, 1947. <sup>11</sup> С. Вонсовский, Я. Щур, Ферромагнетизм, 1948.

\* При этом:  $m = 5(2 - b) + bn_d^{2+} - [(2b - 1) + k_1(d_1 - D) + 3,85(d_2 - D)b^{1/2}(2 - b)]$ . При экстраполяции к 100% цинкового феррита, т. е. к  $b = 0$ , получаем:  $m_{\text{экстр}} = 10 + [1 - k_1(d_1 - D)]$ . Опыт показывает, что значение выражения в квадратных скобках близко к 0.

\*\* Манганиты с решеткой перовскита<sup>(6)</sup> во многом подобны смешанным ферритам. Кривые изменения моментов от концентрации похожи на кривые на рис. 1.

\*\*\* Радикальное различие магнетизма ферритов и классических ферромагнетиков, поведению Неелем, является следствием его «теории», порочной в самой ее основе: а) она механистически сводит ферромагнетизм кристалла к свойствам его частей (подрешеток, составляющих решетку ферромагнетика и катионов), что противоречит квантовой теории твердого тела и ферромагнетизма; б) она отрицает объективность дробности атомных и молекулярных магнитных моментов, что противоречит опыту; в) она приводит к парадоксальным и неправдоподобным заключениям, как, например, к тому, что моменты ряда обращенных ферритов обуславливаются не моментами их катионов железа, а моментами их немагнитных катионов (марганца, меди и др.) и т. д.; г) близость к опыту вычисленных по теории Нееля значений основана на случайной близости момента катиона  $Fe^{3+}$  (5 магнетонов) к моменту, выражаемому квадратными скобками (1) (дробное число около 5 магнетонов). Совершенно различная природа обоих моментов очевидна.