

ниям на нейтронограмме антиферромагнитной фазы можно приписать определенные индексы (рис. 16.8, а). Все значения h , k , l в этих индексах нечетные.

16.3.3. Шпинели

Некоторые важные в практическом отношении оксиды имеют структуру шпинели. Рассмотрим ее особенности на примере $MgAl_2O_4$. Структура типа $MgAl_2O_4$ представляет собой кубическую плотноупакованную решетку ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой находятся соответственно ионы Mg^{2+} и Al^{3+} . В настоящее время известно более ста соединений со структурой шпинели*. Большинство из них — оксиды. Известны также сульфиды, селениды и теллуриды со структурой шпинели. Такую же структуру имеют некоторые галогениды. В образовании структуры типа шпинели могут участвовать многие разнозарядные катионы. Ниже приведены примеры различных шпинелей и заряды образующих их катионов:

	$MgAl_2O_4$	Mg_2TiO_4	$LiAlTiO_4$	$Li_{0.5}Al_2O_4$	$LiNiVO_4$	Na_2WO_4
Заряд катиона	2, 3	2, 4	1, 3, 4	1, 3	1, 2, 5	1, 6

Подобные комбинации катионов разного заряда характерны и для сульфидов: $ZnAl_2S_4$ (2, 3) и Cu_2SnS_4 (2, 4). В галогенидных шпинелях заряд катионов может быть равен только 1 и 2, чтобы отношение числа катионов к числу анионов было равно 3:4, например как у Li_2NiF_4 .

В табл. 16.5 приведены кристаллографические параметры структуры шпинели. На рис. 16.9 изображена проекция элементарной ячейки $MgAl_2O_4$. Последняя содержит восемь формульных единиц ($Z=8$) и отвечает формуле $Mg_8Al_{16}O_{32}$. Ионы располагаются в позициях трех разных типов (табл. 16.5). Например, магний находится в позициях, кратность которых равна восьми (обозначены 8a). Для двух ионов магния в таблице приведены координаты: 0, 0, 0, и $1/4, 1/4, 1/4$. Позиции остальных шести ионов магния можно получить, имея в виду, что шпинель имеет кубическую гранецентрированную решетку. Таким образом, если имеется позиция с координатами x, y, z , то существуют три другие эквивалентные позиции с координатами: $x+1/2, y+1/2, z$; $x+1/2, y, z+1/2$; $x, y+1/2, z+1/2$. Таким образом, координаты остальных шести ионов Mg: $1/2, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$; $0, 1/2, 1/2$; $3/4, 3/4, 1/4$;

* Число их гораздо больше, если принять в расчет халькошпинели и галлошпинели. — *Прим. ред.*

Таблица 16.5. Кристаллографические параметры структуры шпинели
Пространственная группа $Fd\bar{3}m$, № 227, гранцентрированная
кубическая решетка

Атом	Тип позиции	Координаты атомов в $MgAl_2O_4$ (в долях периода решетки)
O	32e	$uuu; \bar{u}\bar{u}u; u\bar{u}\bar{u}; \bar{u}u\bar{u}; \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u,$ $\frac{1}{4} - u; \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u; \frac{1}{4} - u,$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u; \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u$ +гранцентрическое преобразование
Al	16d	$\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}; \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}; \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}; \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}$ +гранцентрическое преобразование
Mg	8a	$0\ 0\ 0; \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ +гранцентрическое преобразование
<i>Координационные числа</i>		
Mg	8a	тетраэдр MgO_4
Al	16d	октаэдр AlO_6
O	32e	тетраэдр $OMgAl_3$

$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$. Аналогично можно определить координаты ионов Al^{3+} и O^{2-} (табл. 16.5).

На рис. 16.9 показано координационное окружение ионов Mg^{2+} и Al^{3+} . Ион Mg^{2+} находится внутри тетраэдра, а ион Al^{3+} — внутри октаэдра. Ионы кислорода образуют идеальную кубическую плотную упаковку, если параметр u (табл. 16.5) принимает значение $\frac{3}{8}$. Чтобы увидеть это, элементарную ячейку, изображенную на рис. 16.9, следует разделить на октаэды (на проекции видны лишь квадранты), а начало координат сдвинуть вдоль объемной диагонали куба так, чтобы оно совпало с положением кислородного иона, а не с положением иона Al^{3+} (рис. 16.10).

Осложняющим фактором является то, что распределение катионов по позициям 8a и 16d может меняться. Необходимо различать два крайних случая такого распределения. В *нормальной*

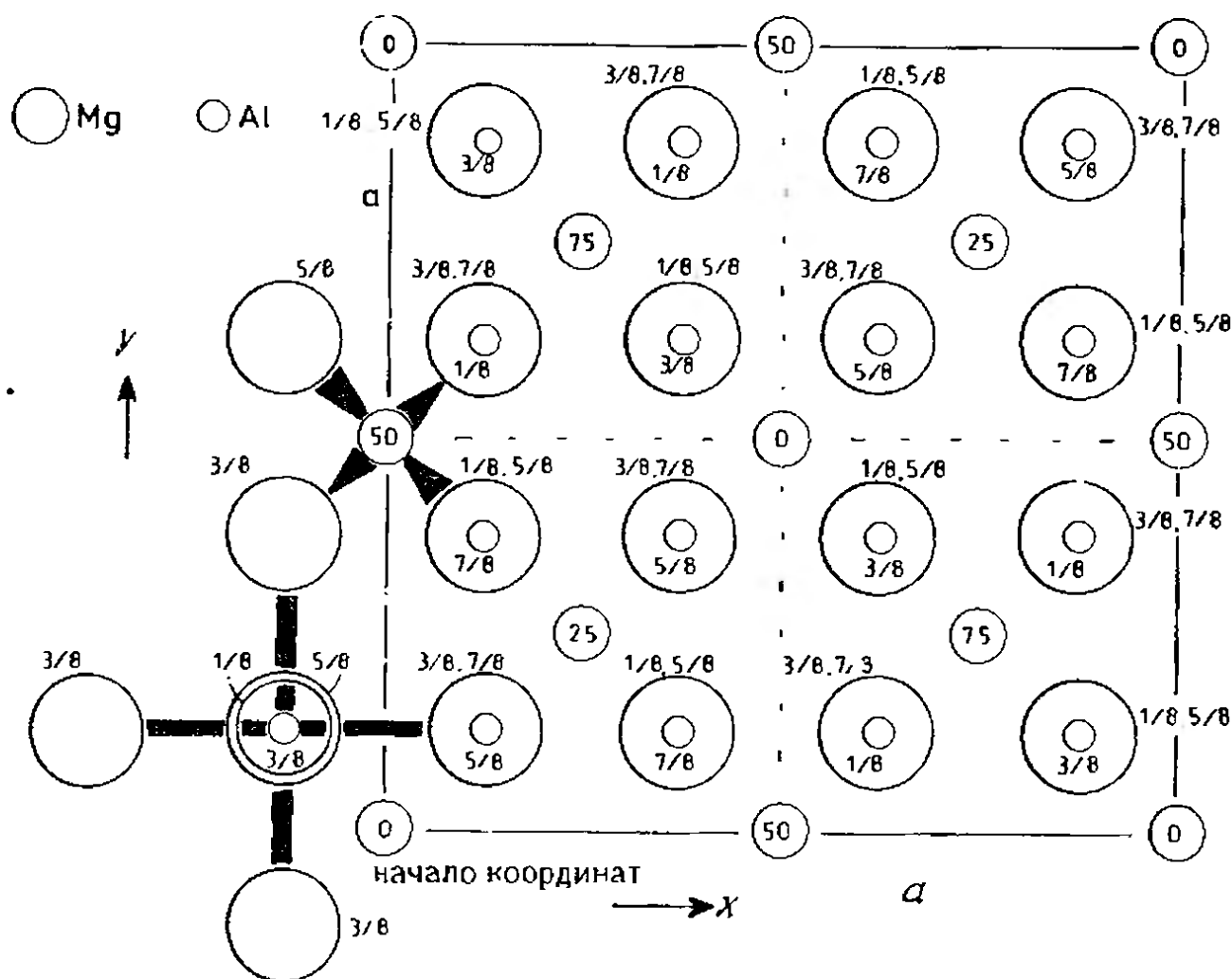


Рис. 16.9. Проекция структуры шпинели.

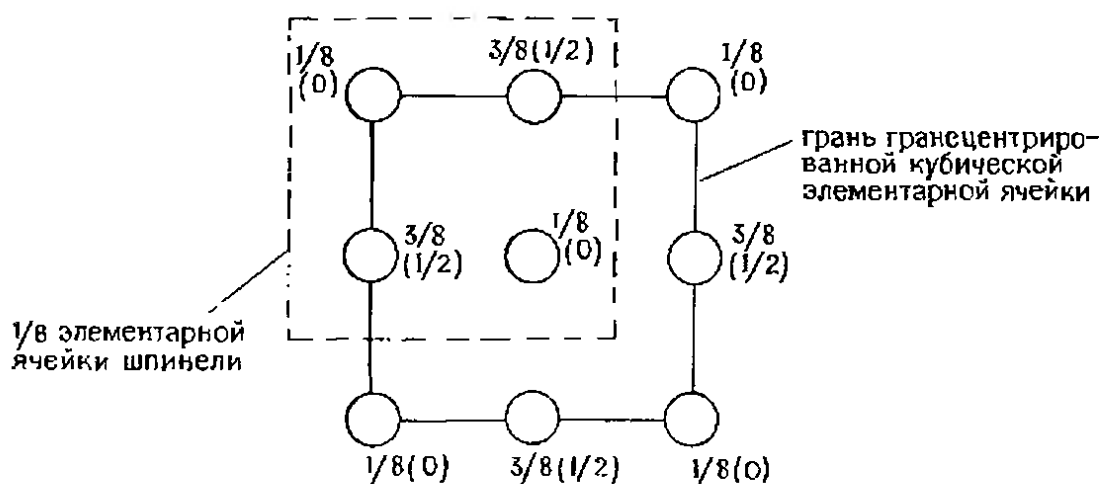


Рис. 16.10. Фрагмент структуры шпинели, демонстрирующий плотнейшую упаковку ионов кислорода.

шпинели катионы занимают позиции, которые определяются формулой AB_2O_4 , т. е. ионы А находятся в тетраэдрических позициях 8a, а ионы В — в октаэдрических позициях 16d. $MgAl_2O_4$ и $MgTi_2O_4$ — примеры нормальной шпинели.

В *обращенной шпинели* половина ионов В находится в тетраэдрических позициях 8a, а ионы А и оставшиеся ионы В зани-

Таблица 16.6. Кристаллографические параметры некоторых шпинелей

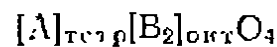
Соединение	Тип шпинели	a , Å	u	Структура
$MgAl_2O_4$	2,3	8,0800	0,387	Нормальная
$CoAl_2O_4$	2,3	8,1068	0,39	»
$CuCr_2S_4$	2,3	9,629	0,381	»
$CuCr_2Se_4$	2,3	10,357	0,380	»
$CuCr_2Te_4$	2,3	11,051	0,379	»
$MgTi_2O_4$	2,3	8,474	—	»
Co_2GeO_4	2,4	8,318	—	»
Fe_2GeO_4	2,4	8,411	—	»
$MgFe_2O_4$	2,3	8,389	0,382	Обращенная
$NiFe_2O_4$	2,3	8,3532	0,381	»
$MgIn_2O_4$	2,3	8,81	0,372	»
$MgIn_2S_4$	2,3	10,708	0,384	»
Mg_2TiO_4	2,4	8,44	0,39	»
Zn_2SnO_4	2,4	8,70	0,390	»
Zn_2TiO_4	2,4	8,467	0,380	»
$LiAlTiO_4$	1,3,1	8,34	—	Li в 8a
$LiMnTiO_4$	1,3,4	8,30	—	Li в 8a
$LiZnSbO_4$	1,2,5	8,55	—	Li в 8a
$LiCoSbO_4$	1,2,5	8,56	—	Li в 8a

мают позиции 16d. Обычно эти ионы распределены по позициям 16d статистически. Примеры обращенных шпинелей — $MgFe_2O_4$ и Mg_2TiO_4 .

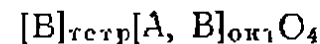
В табл. 16.6 приведено довольно много веществ, имеющих структуру нормальной и обращенной шпинели, а также параметры их элементарных ячеек и параметр u (если последний известен).

Чтобы различить нормальную и обращенную шпинель, формулы этих веществ записывают следующим образом:

нормальная шпинель



обращенная шпинель



Кроме крайних случаев (нормальная и обращенная шпинели) возможно промежуточное распределение катионов по позициям. Иногда распределение катионов меняется с температурой. Катионное распределение можно легко рассчитать с помощью

параметра γ (степень обращенности), который соответствует доли катионов А, находящихся в октаэдрических позициях:

нормальная шпинель	$[A]_{тетр}[B_2]_{окт}O_4$	$\gamma = 0$
обращенная шпинель	$[B]_{тетр}[A, B]_{окт}O_4$	$\gamma = 1$
смешанная шпинель	$[B_{0,67}A_{0,33}]_{тетр}[A_{0,67}B_{1,33}]_{окт}O_4$	$\gamma = 0,67$

В ряде работ детально изучены распределение катионов по различным узлам шпинели и степень обращенности γ . На величину γ влияет ряд факторов. Так, степень предпочтения ионов к тому или иному типу позиций определяется размером ионов, степенью ковалентности связи, энергией стабилизации кристаллического поля. Более подробно, на конкретных примерах это рассмотрено в разд. 8.6.1. В каждой конкретной структуре величина γ определяется совместным действием всех перечисленных параметров.

Наиболее важные в практическом отношении соединения со структурой шпинели — это ферриты MFe_2O_4 , где М — двухзарядный ион (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+})*. Ферриты, как правило, являются частично или полностью обращенными шпинелями. Причина этого состоит, видимо, в том, что ион Fe^{3+} с пятью d -электронами, согласно теории кристаллического поля, не имеет предпочтения к октаэдрическим позициям. Следовательно, двухзарядные ионы большого размера занимают в основном октаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} распределяются по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам.

Весьма интересна магнитная структура ферритов, которые могут быть либо ферримагнетиками, либо антиферромагнетиками. Это объясняется тем, что ионы, находящиеся в тетраэдрических узлах 8a, имеют магнитные спины, направленные антипараллельно спинам ионов, занимающих октаэдрические 16d-узлы. Магнитная структура шпинели представлена на рис. 16.11. Здесь изображены четыре октанта элементарной ячейки; начало координат, как и на рис. 16.9, совпадает с положением иона, находящегося в узле 8a. Кислородные ионы, находящиеся в позициях $1/8$, $1/8$, $3/8$, не изображены на рисунке. Ориентация элементарной ячейки такая же, как на рис. 16.9. Изображенную в таком виде элементарную ячейку можно представить как кубическую упаковку ионов, находящихся в узлах 8a. Эти ионы занимают вершины и центры граней кубической решетки. Кроме того, ионы этого сорта располагаются в центрах половины октантов ячейки. В целом в одной элементарной ячейке содержится 8 ионов, занимающих позиции 8a. Ионы, находящиеся в позициях типа 16d, располагаются в вершинах октаэдров

* На практике сравнительно редко используют индивидуальные соединения. Техническое значение имеют твердые растворы на основе этих шпинелей. — *Прим. ред.*

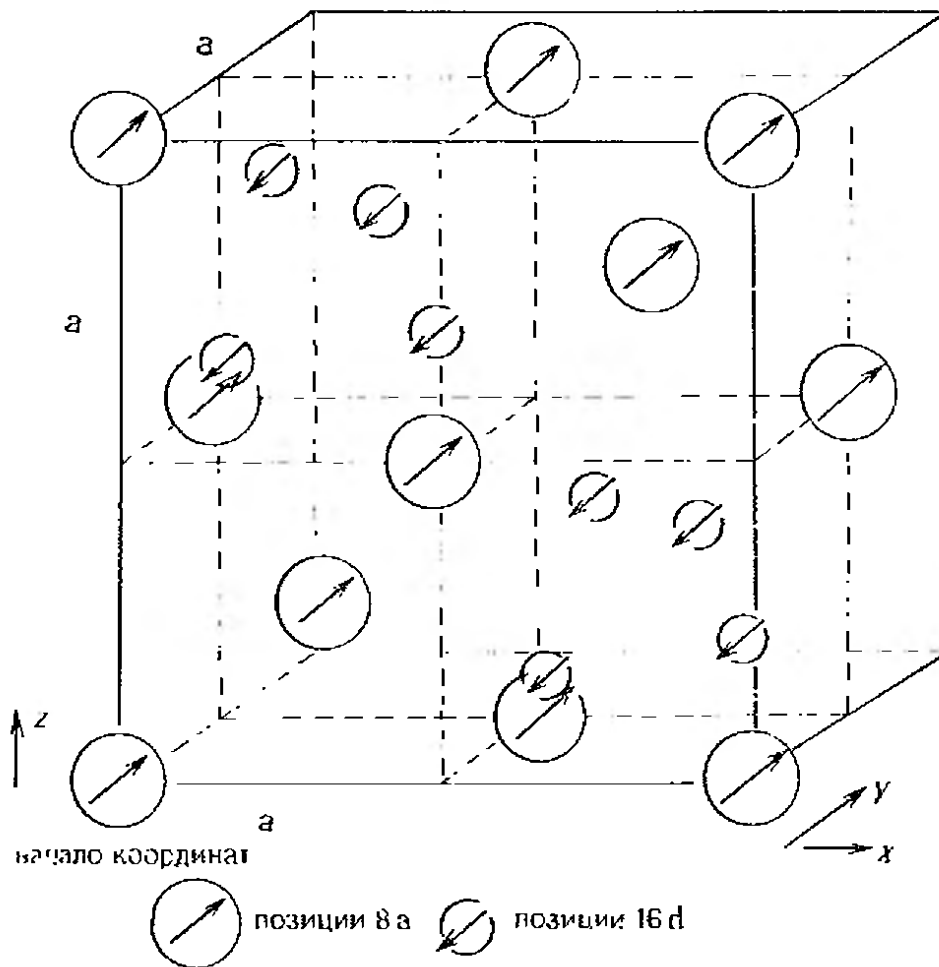
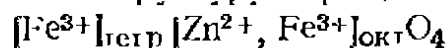


Рис. 16.11. Магнитная структура антиферромагнитной и ферримагнитной шпинелей.

в смежных октаэдах элементарной ячейки; на одну элементарную ячейку приходится 16 ионов такого типа. Как показано на рис. 16.11, магнитные спины ионов, находящихся в позициях 8a и 16d, антипараллельны. Рассчитаем магнитные моменты различных шпинелей по уравнению (16.13).

Для начала хорошим примером будет феррит цинка $ZnFe_2O_4$. При очень низких температурах он имеет структуру обращенной шпинели



Поскольку половина ионов Fe^{3+} находится в тетраэдрических позициях 8a, а другая половина — в октаэдрических позициях 16d и спины их антипараллельны, то суммарный магнитный момент ионов Fe^{3+} равен нулю. Ион Zn^{2+} имеет нулевой магнитный момент, поэтому и общий магнитный момент равен нулю. Это вещество — антиферромагнетик. Экспериментальные данные подтверждают эти выводы ($T_N = 9.5$ К)*.

К аналогичному результату можно было бы прийти, видимо, и в случае феррита магния $MgFe_2O_4$. Однако было найдено, что

* Более общепринятая точка зрения о причине нулевого магнитного момента феррита цинка изложена, например, в книгах [Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения: М.: ИЛ, 1962; Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов: В 2-х т. — М.: Мир, 1976]. — Прим. ред.

это вещество ферримагнитно, т. е. обладает некоторым магнитным моментом. Возможны два объяснения такого явления. Во-первых, возможно, что феррит имеет частично смешанную структуру, в которой большая часть ионов Fe^{3+} находится в октаэдрических узлах, а меньшая — в тетраэдрических. Поэтому антипараллельные спины этих ионов лишь частично компенсируют друг друга. Во-вторых, эффективные магнитные моменты ионов Fe^{3+} в разных позициях могут быть неодинаковы.

Экспериментальные исследования подтверждают первое предположение. При высоких температурах $MgFe_2O_4$ постепенно приобретает структуру нормальной шпинели. Степень обращенности шпинели при комнатной температуре сильно зависит от термической предыстории, в первую очередь от скорости, с которой образец охлаждался от высоких температур. Так, в быстро закаленных образцах степень обращенности шпинели невелика и магнитный момент таких веществ выше, чем образцов, медленно охлажденных до комнатной температуры.

Феррит марганца $MnFe_2O_4$ представляет собой смешанную шпинель, степень ее обращенности составляет 20%. Поскольку оба катиона Mn^{2+} и Fe^{3+} имеют одинаковую электронную конфигурацию (d^5), общий магнитный момент не зависит от степени обращенности и термической предыстории образца. Можно ожидать, что $MnFe_2O_4$ будет ферримагнитным веществом, а его общий магнитный момент $\sim 5 \mu_B$. Эксперимент это подтвердил.

Исключительно большое значение распределения катионов по узлам различного типа хорошо иллюстрируется на примере ферритов состава $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, где $M = Mg, Ni, Co, Fe, Mn$. При $x=0$ такие ферриты в основном имеют структуру обращенной шпинели, т. е. $[Fe^{3+}]_{тетр}[Fe^{3+}, M^{2+}]_{окт}O_4$. Для полностью обращенной шпинели можно ожидать, что магнитные моменты μ различных ферритов имеют следующие значения: $M=Mg \mu=0$; $M=Ni \mu=2$; $M=Co \mu=3$; $M=Fe \mu=4$; $M=Mn \mu=5$. Экспериментально найденные значения магнитных моментов несколько выше (см. величины μ , отложенные на левой вертикальной оси рис. 16.12). Чистый феррит цинка $ZnFe_2O_4$ ($x=1$) при комнатной температуре имеет структуру нормальной шпинели. Однако спины ионов Fe^{3+} , находящиеся в октаэдрических позициях решетки $ZnFe_2O_4$, ориентированы случайным образом, а вовсе не упорядочены вдоль какого-либо направления. Поэтому $ZnFe_2O_4$ — парамагнетик. Его намагниченность насыщения равна нулю. При образовании смешанных ферритов путем частичного замещения ионов M^{2+} на ионы Zn^{2+} происходит постепенный переход от структуры обращенной шпинели к структуре нормальной шпинели. Введение ионов Zn^{2+} в тетраэдрические позиции приводит к вытеснению ионов Fe^{3+} из них в октаэдрические узлы, т. е. $[Fe^{3+}_{1-x}Zn^{2+}_x]_{тетр}[M^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{1+x}]_{окт}O_4$.

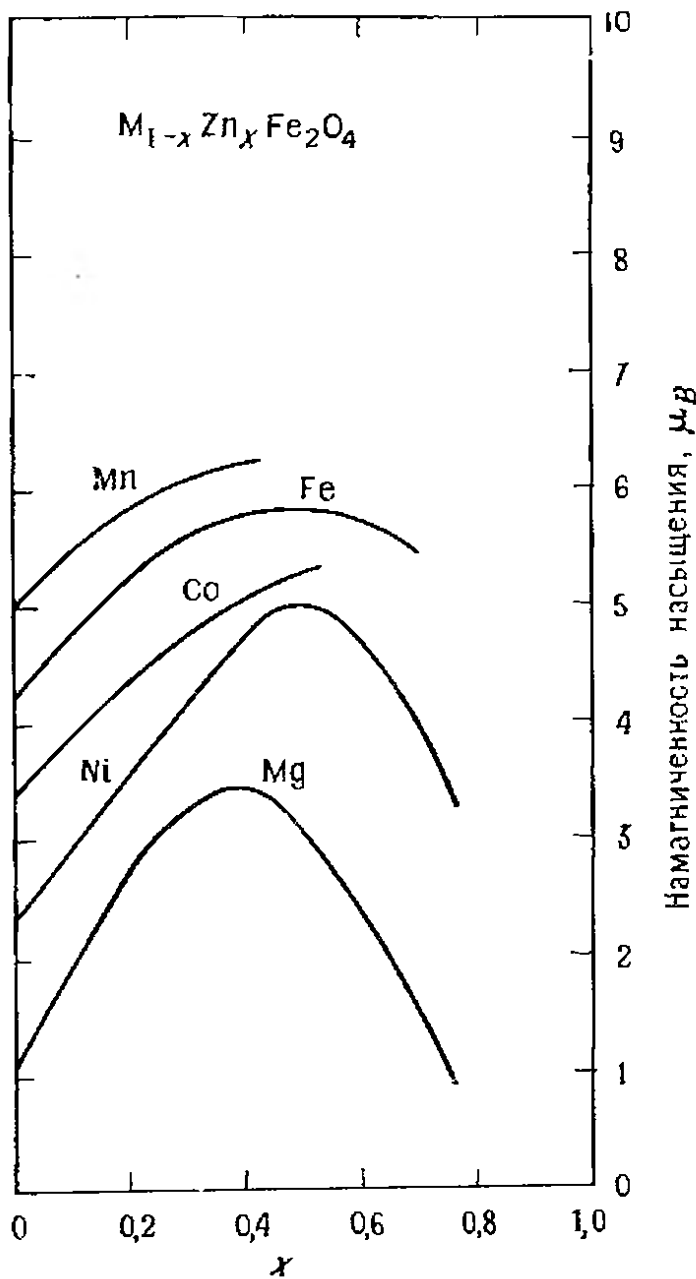


Рис. 16.12. Зависимость изменения намагниченности насыщения от состава твердых растворов [5].

Если бы твердый раствор оставался антиферромагнитным, как и MFe_2O_4 ($x=0$), то магнитный момент μ должен был линейно расти с повышением x , и при $x=1$ ($ZnFe_2O_4$) должен был стать равным $\sim 10\mu_B$. Однако задолго до состава $x=1$ антиферромагнитное взаимодействие ионов, находящихся в позициях 16d и 8a, нарушается и величина намагниченности насыщения начинает падать (рис. 16.12). При малых значениях x экспериментально найденная величина намагниченности насыщения возрастает, что находится в согласии с предположением об антиферромагнитном (ферримагнитном) упорядочении. При $x=0,4 \div 0,5$ зависимость намагниченности насыщения от состава твердого раствора проходит через максимум.

Магнитные свойства ферритов и их изменения определяются не только величиной их моментов, но и другими параметрами. К ним относятся намагниченность насыщения $M_{нас}$, постоянная магнитострикции λ_s , магнитная проницаемость P и постоянная магнитной кристаллографической анизотропии K_1 . Достаточно сказать, что значения этих параметров у различных ферритов существенно отличаются. Имеется возможность для практических целей выбрать феррит с желаемым значением того или иного свойства. Дальнейшее изменение магнитных параметров может быть достигнуто путем создания смешанных ферритов — твердых растворов двух или более чистых ферритов. Например, при замещении ионов Mn^{2+} на ионы Fe^{2+} в $MnFe_2O_4$ образуется твердый раствор $Mn^{2+}_{1-x}Fe_x^{2+}Fe_2^{3+}O_4$

с параметром магнитной анизотропии, равным нулю. Этот параметр характеризует легкость переориентации магнитного момента вещества во внешнем магнитном поле. Уменьшение магнитной анизотропии приводит к возрастанию магнитной проницаемости, что очень важно для практических применений. Нежелательный побочный эффект, однако, связан с увеличением электропроводности материала с ростом содержания Fe^{2+} в нем.

16.3.4. Гранаты

Гранаты — название обширного семейства сложных оксидов. Некоторые из гранатов являются важными ферромагнитными материалами. Их общая формула $A_3B_2X_3O_{12}$. А — ион с большим ионным радиусом ($\sim 1 \text{ \AA}$) и КЧ 8. В структуре типа граната ион А находится в центре искаженного куба. В и X — ионы меньших размеров, занимающие соответственно октаэдрические и тетраэдрические позиции. К веществам с интересными магнитными свойствами относятся гранаты, у которых $A = Y$ или РЗЭ (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), В и $X = \text{Fe}^{3+}$. Одним из наиболее важных представителей гранатов является железо-иттриевый гранат (ИЖГ) $Y_3Fe_5O_{12}$. Возможны и другие сочетания ионов А, В и X, например

	A	B	X	O
Гроссуляр	Ca_3	Al_2	Si_3	O_{12}
Уваровит	Ca_3	Cr_2	Si_3	O_{12}
Пироп	Mg_3	Al_2	Si_3	O_{12}
Андрадит	Ca_3	Fe_2	Si_3	O_{12}
	Ca_3	CaZr	Ge_3	O_{12}
	Ca_3	In_2	Zn_3	O_{12}
	Na_2Ca	Ti_2	Ge_3	O_{12}
	NaCa_2	Zn_2	V_3	O_{12}

В табл. 16.7 приведены кристаллографические параметры железо-иттриевого граната (ИЖГ). В объемноцентрированной кубической элементарной ячейке ($a = 12,376 \text{ \AA}$) содержится восемь формульных единиц. Мы не решились изобразить здесь кристаллическую решетку граната. Ее можно рассматривать как каркас, построенный из сочленившихся вершинами тетраэдров XO_4 и октаэдров BO_6 . Крупные ионы А занимают пустоты, окруженные восемью соседними ионами. В железо-иттриевом гранате и гранатах редкоземельных элементов позиции ионов В и X занимают ионы Fe^{3+} .

ИЖГ и все гранаты редкоземельных элементов — ферромагнетики с температурой Кюри от 548 до 578 К. Чтобы оценить общий магнитный момент этих гранатов, необходимо учитывать