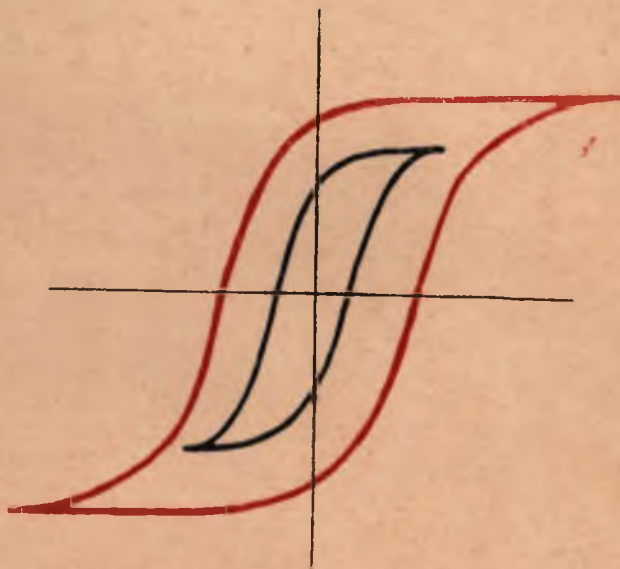


АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Научный совет по неорганической химии
Институт металлургии Уральского научного центра
МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
Ивано-Франковский государственный
педагогический институт им. В. С. Стефаника



**V ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
„ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ФЕРРИТОВ„**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
г. Ивано-Франковск, 15—17 сентября 1981 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ УРАЛЬСКОГО НАУЧНОГО
ЦЕНТРА
ИВАНО-ФРАНКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГО-
ГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. В.С.СТЕПАНИКА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
У ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

"Термодинамика и технология ферритов"

(15 - 17 сентября 1981 г.)



bn4197

ИВАНО-ФРАНКОВСК
1981

Редакционная коллегия

Киричок П.П. - ответственный редактор

Вариевич Л.Н.

Яцура О.Р.

Копеева Б.Н.

Процка Е.К.

Яцура М.М.

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ФЕРРИТОВ

Н.Л. Пахомова

МИИТ, Москва

Рассматриваются следующие виды магнитной анизотропии: магнитокристаллическая анизотропия, наведенная термомагнитной обработкой анизотропия и так называемая магнитная температура ферритов.

Анализируются экспериментальные методы исследования магнитной анизотропии и ставится вопрос о необходимости учета энергетических констант высших порядков. В частности, уточненная методика определения констант магнитокристаллической анизотропии из кривых намагничивания и крутящего момента устанавливает критерий обязательности учета третьей константы $1/3$. Это позволило определить температурную зависимость K_1 , K_2 , K_3 для ряда ферритов со структурой шпинеля и граната, показав непренебрежимую роль K_3 .

На основе экспериментальных и теоретических исследований магнитной анизотропии ферритов, содержащих катионы с невырожденным орбитальным состоянием, анализируется механизм расщепления спинового мультиплетта $3d^5$. Опираясь на экспериментальные и теоретические исследования магнитной анизотропии замещенных ферритов никеля, лития, марганца и, в частности, на полученные концентрационные зависимости параметров спинового гамильтониана ионов Fe^{3+} в тетра- и октаэдрических позициях, утверждается, что расщепление основного состояния $3d^5$ ионов в ферритах в общем случае не может быть объяснено в рамках ионной теории кристаллического поля. Показано, что для объяснения установленных концентрационных зависимостей $|D_1|$, A_1 , A_2 необходимо учитывать степень ковалентности химической связи, изменение спин-орбитального параметра, характер обменных взаимодействий и, в частности, ковалентный обмен.

Особое внимание уделяется магнитной анизотропии катионов, основное орбитальное состояние которых в ферритах может меняться. В частности, теоретические исследования /2,3/ свидетельствовали о том, что ионы Fe^{2+} и Co^{2+} в октаэдрических позициях ферритов могут находиться в различных орбитальных состояниях: синглетном (Fe_{eg}^{2+} , Co_{eg}^{2+}) и дублетном ($Fe_{t_2g}^{2+}$, $Co_{t_2g}^{2+}$). При этом оказалось, что двойное вырожденное орбитальное состояние у ионов Co^{2+} должно наблюдаться в ферритах со структурой обработанной шпинеля, а у ионов Fe^{2+} - нормальной шпинеля. Экспериментальные

в теоретические исследования последних лет /4,5/ показали, что ионы Fe^{2+} с остаточным орбитальным моментом могут присутствовать и в феррошпинелях с почти полностью обращенной структурой. Присутствием ионов Fe^{2+} в двух различных орбитальных состояниях объясняются, в частности, обнаруженные /5/ четыре типа зависимости $\chi(T)$, а также наблюдавшийся ряд последовательностей неоднотипный характер зависимости $\chi(T)$ и неоднородность других физико-химических свойств в изготовленных по одной технологии ферритах. С ионами Fe^{2+} связывают /5/ высокие значения констант наведенной анизотропии и особую чувствительность к термомагнитной обработке таких соединений. В то же время относительно слабая эффективность некоторых Mn-Co ферритов объясняется присутствием ионов кобальта с нулевым орбитальным моментом.

Анализ поведения ии-теллеровских ионов в ферритах и, в частности, ионов Mn^{3+} в I6с- позициях показал, что эти ионы могут быть ответственными не только за магнитокристаллическую анизотропию ферритов марганца /6,7/. В процессе синтеза поликристаллических ферритов, благодаря эффекту Яна-Теллера, они могут обуславливать наличие остаточных анизотропных деформаций, что приводит к анизотропному неравномерному распределению векторов спонтанной намагниченности, т.е. к возникновению магнитной текстуры в ферритах /8/. Такая магнитная текстура наблюдалась в ряде Mn-хл ферритов при температуре нагрева /8/.

Изучение основного состояния ионов Fe^{2+} и возникновение магнитной текстуры в Mn-хл ферритах открывает новые технологические возможности для направленного воздействия на параметры ферритовых сердечников.

1. Пахомова Н.А., Козлов В.А., Косиенко Л.М., Потакова В.А. Труды МИИТ. Межвузовский сборник. 1979, вып. 629, с. 131-138.
2. Stonckewski J.C. J. Appl. Phys., 1961, 325, p. 253-253.
3. Smit J., Wolgering F.H., van Stapels R.P. - J. Phys. Soc. Japan 1962, Suppl. B-I, p. 268-272.
4. Пахомова Н.А., Козлов В.А., Потакова В.А. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений, 1979, Харьков.
5. Пахомова Н.А., Козлов В.А., Потакова В.А. ФТТ, 1960, т. 22, вып. 10, с. 3055-3059.
6. Kasperka S. - Phys. Stat. Sol., 1963, v. 3, №3, p. K118-K121.
7. Novak P.N. Czech. Journ. Phys., 1972, v. 18, №11, p. 1134-1154.
8. Пахомова Н.А., Козлов В.А. Изд. - Электронная техника, серия 5, 1979, вып. 6, с. 125-137

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ТИПА ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА ДЛЯ МНОГОПОДРЕЗЕТОЧНЫХ СИСТЕМ В МЕТОДЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КВАЗИЧАСТИЦ

В. Б. Фетисов, В. М. Гайсинаский, А. Н. Мень

Институт народного хозяйства,

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Непосредственное определение параметров распределения катионов λ_i по неэквивалентным узлам кристаллической решетки связано со значительными экспериментальными трудностями.

В настоящей работе предлагается расчетная схема определения этих параметров в многокомпонентных многоподрезоочных структурах, которая базируется на методе кристаллических квазичастиц (МКК) /1, 2/.

Схема включает следующие этапы:

1. Определение матриц кристаллических квазичастиц по обычной методике /1/

2. Переход к "безструктурным" квазичастицам и конструирование из них раствора. Основным результатом этого перехода заключается в том, что вместо концентрационно зависимых параметров λ_i , закон изменения которых априори не известен, вводятся параметры $\lambda_i = Const$

3. Расчет параметров распределения по основному уравнению МКК

$$\lambda_j = \sum_i \alpha_i \lambda_{ij}^0,$$

где α_i - концентрации квазичастиц, λ_{ij}^0 - элемент матрицы, i - той квазичастицы, соответствующий j элементу матрицы раствора.

Приведены примеры расчета параметров λ_i для шпинельных и гранатовых структур.

Литература

1. В. Б. Фетисов, А. Н. Мень. Метод кристаллических квазичастиц. Деп. ВНИИТИ №1553-80
2. V. B. Fetisov, A. N. Men, J. Phys. Stat. Sol. 40, 1057 (1979)

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЯВЛЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫРОЖДЕННЫХ
(КВАЗИВЫРОЖДЕННЫХ) ОРБИТАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МАГНИТНЫХ ИОНОВ В
ОКТАЭДРОПРЕШЕТКЕ КУБИЧЕСКОЙ ШЛИНЕЛЫ ПРИ НАЛИЧИИ ХАОТИЧЕСКОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ

М. А. Иванов, А. Н. Мень, В. Я. Митрофанов, Л. Д. Фальковская, А. Я. Филман

Институт металлофизики АН УССР, Киев

Институт металлургии УНЦ АН ССОР, Свердловск

Институт физики металлов УНЦ АН ССОР, Свердловск

Рассмотрены кубические шпинели с магнитными ионами, основное состояние которых в кубическом кристаллическом поле трехкратно вырождено. Анализируются механизмы взаимодействия орбитального триплета с различными случайными полями $1/$. Исследуются условия, при которых картина энергетического спектра, характерная для шпинелей с заметными тригональными полями, может существенно измениться $2, 3/$

Проведена качественная оценка концентрации центров с обращенным и квантыврожденным основным состоянием ионов Fe^{2+} и Co^{2+} . При этом были использованы функции распределения случайных полей (диффузионных, кулоновских, обменных) на указанных центрах.

Полученные результаты используются для анализа поведения магнитной анизотропии в рассмотренных системах.

Литература

1. С. Крушчк. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов. Т. 2, М., Мир, 1976
2. J. C. Slonczewski. Origin Of Magnetic Anisotropy in Cobalt -Substituted Magnetite. Phys. Rev. 110, 1341, 1958.
3. J. C. Slonczewski. Anisotropy and Magnetostriction in Magnetic Oxides. J. Appl. Phys. 32, 2535, 1961.

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КУБИЧЕСКИХ
ШПИНЕЛЯХ ОТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В ОКТАПОДРЕШЕТКЕ

М.А. Иванов, А.Н. Мань, В.И. Митрофанов, Л.Д. Фальковская, А.Я. Филман

Институт металлофизики АН УССР, Киев

Институт металлургии УИЦ АН СССР, Свердловск

Институт физики металлов УИЦ АН СССР, Свердловск

Исследуется зависимость температур структурного и магнитного упорядочений в кубических шпинелях с магнитными ионами Fe^{2+} , Cr^{3+} от разбавления немагнитными центрами и характера распределения катионов в B -подрешетке.

Выполнен теоретический анализ ряда факторов, приводящих к изменению температур фазовых превращений. В частности, рассмотрено влияние немагнитного разбавления на обменные параметры системы и исследована роль полей внутренних напряжений в формировании овокотитноосладеваемых систем. При этом учитываются различные радиусы основного и замещающего ионов, характер распределения катионов в октаподрешетке и зависимость обменных параметров системы от орбитального состояния магнитных ионов.

Показано, что случайные поля, обусловленные обменным и упругим взаимодействиями с ян-теллеровскими ионами (Fe^{2+}), приводят к уменьшению температур фазовых превращений в шпинелях. Выполнены количественные оценки соответствующих факторов редукции при различных соотношениях параметров обменного и кооперативного ян-теллеровского взаимодействий (T_c и T_d). В качестве примера рассмотрены шпинели Fe_2TiO_4 с примесями ионов хрома. / I /.

Литература

- J. Ehringer and E. Schmidbauer. Low Temperature Crystallographic Phase Transitions in the Fe^{2+} - Cr - Ti Spinel System. Solid St. Comm., 21, 129, 1977.

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ ШПИНЕЛЬНОЙ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА ОТ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

С.Л.Меснянкина, Р.Д.Добровинский, Г.И.Чуфаров

Свердловский институт народного хозяйства, Свердловск
Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

В работе проведен качественный анализ кривых зависимости параметра решетки шпинельной фазы ($a_{\text{шп}}$) для трехкомпонентного раствора от степени восстановления (m).

$$a_{\text{шп}} = C_1 a_1 + C_2 a_2 + (1 - C_1 - C_2) a_3 \quad (1)$$

где a_1, a_2 и a_3 - параметры решеток компонентов, величины постоянные, C_1 и C_2 - концентрации. Рассмотрен частный случай, когда C_1 линейно зависит от m ($C_1 = C_0 - km$), а C_2 имеет максимум ($C_2 = d_1 m - d_2 m^2$). Тогда из (1)

$$a_{\text{шп}} = (C_0 - km)(a_1 - a_2) + (d_1 m - d_2 m^2)(a_2 - a_3) + a_3 \quad (2)$$

или

$$a_{\text{шп}} = Am^2 + Bm + C \quad (3)$$

Положительные кривые, описываемые уравнением (3), имеет экстремум в точке m_0 .

Ход кривых $a_{\text{шп}} = f(m)$ рассмотрен в интервале $0 < m < m_1$ при значениях $m_0 = 0$, $m_0 < 0$ и $m_0 > 0$. Показано, что при возрастании m в указанном интервале при $m_0 = 0$ и $m_0 < 0$ значения $a_{\text{шп}}$ будут либо уменьшаться ($A < 0$), либо увеличиваться ($A > 0$). Проведенный анализ использован для обсуждения измеренной в работе экспериментальной зависимости параметра решетки шпинельной фазы в системе $\text{Mg} - \text{Fe} - \text{Cr} - \text{O} / \text{I} /$ от степени восстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Л.Меснянкина, Р.Д.Добровинский, А.Н.Мень, Г.И.Чуфаров
ДАН СССР, 1980, 250, № 1, 135-138.

Ж.П.Трофимова, М.У.Шелег, Ж.Т.Арсеньева

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $CdCr_2S_4$

Г.Минск

Соединение $CdCr_2S_4$ также как и ферриты, сложные окислы и др. относится к числу фаз переменного состава. Недостаток серы в материале обуславливает появление ионов двухвалентного хрома для компенсации заряда. В общем виде формула такой нестехиометрической пленки может быть записана в виде



где y - анионный недостаток; ионы, заключенные в квадратные скобки, занимают β -узлы. Поскольку взаимодействие между ионами $Cr^{3+} - Cr^{3+}$ ферромагнитно, а взаимодействие между ионами $Cr^{3+} - Cr^{2+}$ - антиферромагнитно, то появление ионов Cr^{2+} приводит к ослаблению магнитных характеристик. Характерной особенностью магнитных полупроводников является взаимосвязь магнитных, магнитооптических и оптических явлений, поэтому ослабление магнитных свойств при нарушении стехиометрии по сере приводит к изменению и др. свойств этих соединений. При изучении температурной зависимости оптических характеристик пленок халькогенидов обнаруживает как "красное", так "голубое" смещение спектра пропускания.

В настоящей работе была поставлена задача получения халькогенидных пленок с минимальным отклонением от состава исходного соединения. Были исследованы оптические и магнитооптические свойства полученных пленок. Исходное соединение $CdCr_2S_4$ было синтезировано из раствора-расплава, в котором растворитель термодинамически согласован с кристаллизующим веществом. Пленки получали электро-лучевым испарением, этот метод позволяет получать пленки, близкие к исходному соединению. Фазовый состав пленок был исследован на электронографе ЭГ-100А. Полученное соединение имело структуру шпинели, постоянная решетки $a = 10,242 \text{ \AA}$, что соответствует литературным данным. Пленки имели структуру шпинели, причем постоянная решетки изменялась от 10,6 до 10,2 \AA при изменении температуры отжига от 200 до 500 $^{\circ}\text{C}$. Оптические характеристики пленок изменяются в соответствии с параметрами кристаллической структуры. Смещение спектральной кривой оптического пропускания обусловлено изменением дефектов нестехиометрии.

Применение ЭЦМ для обработки экспериментальных данных и управления рентгеновским дифрактометром в исследованиях ближнего порядка шпинелей.

М.П.Богданович, Л.Н.Кротов, С.А.Курушин, А.Н.Менз

Пермский политехнический институт,
институт металлургии УНЦ АН СССР г. Свердловск.

Измерение параметров ближнего порядка методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей в шпинельных соединениях затрудняется вследствие низкого отношения сигнал/шум, что приводит к невысокой точности результатов эксперимента, а в ряде случаев (например при близких атомных номерах катионов) к невозможности применения этого метода.

В данной работе рассматриваются возможности увеличения отношения сигнал/шум в измерениях диффузного рассеяния, достигнутые путём применения ЭЦМ ИБСМ-5 совместно с дифрактометром ДРОН-2. Повышение чувствительности получено благодаря применению многоканального накопления при многократном программном сканировании. Накопление сигнала происходит непосредственно в вычислительной машине, число каналов накопления может достигать в данной ЭЦМ 50-60. Кроме этого на ЭЦМ переложена задача предварительной обработки данных и Фурье анализ.

На установке проведено измерение диффузного рассеяния на образцах $Li_{1-x}Fe_{2x}O_4$, $Zn_{1-x}Cd_xFe_2O_4$. Из сопоставления экспериментальных данных, полученных по традиционной методике I/Δ и на предлагаемой установке, можно сделать вывод о значительном повышении чувствительности метода.

Литература.

Г. В.И.Ивернова, А.А.Кацнельсон, "Кристаллография", 5, 795, (1960).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ИНДИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО ФЕРРОАЛМИНАТА.

Антошук А.И., Бакуме Т.Д., Журковский Е.А., Подвельных Г.С.

Методами рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии

исследована система ферритов $NiAl_{0,3}In_xFe_{1,7-x}O_4$, где $0 \leq x \leq 0,5$.

Исследовано влияние ионов In^{3+} , введенных в матрицу никелевого ферроалюмината на кристаллоструктурные, электромагнитные параметры и на изменение электронной конфигурации ферритообразующих и легирующих ионов.

Показано, что замещение ионов железа ионами индия в тетраэдрической подрешетке никелевого ферроалюмината приводит к увеличению параметра кристаллической решетки с $8,281\text{Å}$ ($x=0$) до $8,418\text{Å}$ при $x=0,5$. Удельная намагнитченность насыщения повышается в интервале $0 \leq x \leq 0,3$, а при дальнейшем увеличении $x > 0,3$ - понижается. Такой характер изменения удельной намагнитченности насыщения объясняется теорией Нееля. Удельное электросопротивление при замещении ионов железа ионами индия в никелевом ферроалюминате увеличивается, при этом значительно уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь.

Методами рентгеновской и γ -резонансной спектроскопии установлено, что при увеличении количества ионов индия в системе $NiAl_{0,3}In_xFe_{1,7-x}O_4$ имеет место изменение электронной конфигурации ферритообразующих ионов. Энергетическое положение К-края поглощения железа смещается в сторону больших энергий. Изменение электронной конфигурации ионов железа, по данным рентгеновских спектров поглощения, находится в хорошем согласии с данными мессбауэровских спектров.

Гамма-резонансный спектр Fe^{57} ферроалюмината никеля представляет собой секстиплет, характерный для замановских схем расщепления. Введение ионов индия в систему никелевого ферроалюмината приводит к изменению тонкой структуры и параметров мессбауэровских спектров железа.

Изменение физических свойств никелевого ферроалюмината при замещении магнитных ионов железа немагнитными ионами индия объясняется изменением природы химической связи.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СПЕКАНИЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТ- НЫЕ СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

Л.И.Хаскин, С.Н.Орловская, Л.Г.Никифоров, В.В.Шувалов

В работе рассмотрено влияние некоторых технологических факторов на электромагнитные свойства $Mn-Zn$ ферритов, работающих в импульсных режимах. Основная цель работы заключалась в устранении недостатков технологии получения вышеуказанных ферритов /плохая воспроизводимость свойств, усложненная технология, высокая температура спекания/. При этом исходили из того, что одной из причин плохой воспроизводимости свойств феррита является то, что при его изготовлении вводится большое количество микродобавок, которые весьма трудно равномерно распределить по всей массе шихты, а также сравнительно высокая температура спекания: $\sim 1300^{\circ}\text{C}$. Указанная цель была достигнута тем, что комплекс технологических добавок был заменен одной микродобавкой. Такая замена обеспечивает лучшую воспроизводимость уровня однородности шихты и в конечном счете лучшую воспроизводимость свойств ферритов. Целесообразным подбором такой доминантной микродобавки можно активно воздействовать на процесс формирования микроструктуры в заданном направлении и через нее на электромагнитные параметры материала. Таким образом, открывается возможность на основе одного и того же базового состава за счет введения одной, в крайнем случае, двух доминантных добавок формировать ферриты разных марок. Нами получены сравнительные данные электромагнитных параметров феррита марки 1100 НМИ по Т.У. и опытные данные для материала, полученного на основе базового состава 2000 НМ1 с введением двух доминантных добавок. Сопоставление этих данных показывает, что нами получен материал по электромагнитным параметрам, отвечающий марке 1100 НМИ, но обладающий лучшей воспроизводимостью свойств и лучшей технологичностью в процессе производства.

ВОЗМОЖНЫЙ МЕТОД СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФЕРРИТОВ,
ФЕРРИТОВ-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ
С ОСОБЫМИ МАГНИТНЫМИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.

Л.Г.Никифоров, С.И.Урбанович, В.В.Шувалов, О.Н.Орловская
Авиационный технологический институт, 152900, Рыбинск

Известен способ создания кристаллических веществ с особыми диэлектрическими свойствами /в том числе представляющих практический интерес /1/ / путем необратимого полиморфного превращения в условиях высоких давлений и температур. Этот же метод может быть применен для направленного синтеза новых ферритов, ферритов-сегнетоэлектриков и других материалов с особыми магнитными и диэлектрическими свойствами. Для этого может быть использовано, например, превращение типа пироксид-перовскит для соединений с общей формулой ABO_3 /2/. Как известно, у перовскитов углы между связями O-B-O равны или близки к 180° , что является оптимальным условием для сверхобменного взаимодействия между катионами типа B с нескоординированными спинами и приводит к появлению магнитного упорядочения в подрешетке этих ионов. При этом следует учесть, что структура перовскита весьма благоприятна также к возникновению больших внутренних электрических полей, необходимых для появления сегнетов электрического или антисегнетов электрического состояния. Таким образом, в структура типа перовскита возможно сосуществование сегнетов электрического и ферромагнитного состояния.

В связи с этим, при высоких давлениях были синтезированы перовскиты состава $Pb_{1-x}B'_xV'_xO_3$. Изучены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости от температуры. По характеру этих зависимостей, а также по наличию либо отсутствию спонтанного момента было сделано заключение, что 2 перовскита являются ферритами-сегнетоэлектриками, один — антиферромагнетиком-сегнетоэлектриком.

1. С.И.Урбанович, Л.Г.Никифоров. Авторское свид. №729167, М., СО4В 35/00, 1978.
2. Л.Г.Никифоров. Изв.АН СССР. Неорг.материалы, 13, 1075 /1977/

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ
ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Уртаев А.А., Грамматинская А.М.

Авиационный технологический институт г.Рыбинск

В технологии оксидных радиоэлектронных материалов /РЭМ/: ферритов, терморезисторов, диэлектриков и др. - распространяется новый прогрессивный метод обработки порошковых композиций в виде суспензий /1,2/. Однако недостаточная изученность дисперсий, основных закономерностей формирования структуры и их связей с технологическими факторами затрудняют управление процессами и ограничивают применение метода.

В докладе приведены результаты исследований химических систем, наиболее широко применяемых в производстве РЭМ: ферритов $Mn-Zn-O$, $NiZn-O$, $Mg-Mn-O$; полупроводников - $Cu-Mn-O$; диэлектриков - $Al-Cr-Si-O$.

Водные суспензии указанных материалов упрочняются со временем, причем если, например, первые две системы ферритов после некоторого упрочнения стабилизируют свои структурные характеристики, то суспензии, содержащие MgO , образуют коагуляционно-гелеобразную структуру, загустевают или прочно схватываются. Ограничить образование структурных цепей и стабилизировать свойства суспензий позволяет введение в их состав поверхностно-активных веществ.

Введение разжижителей позволяет повысить концентрацию твердой фазы, не ухудшая реологических свойств суспензий.

Подавление пенообразования специальными пеногасителями улучшает технологичность суспензий и стабилизирует процесс их обработки.

В работе рассматриваются механизмы действия добавок различного функционального назначения.

Результаты исследований прошли промышленную проверку в производстве ферритов, терморезисторов, диэлектриков.

Литература:

1. Окадзэки К. Технология керамических диэлектриков, "Энергия", М., 1976.
2. Поляков А.А. и др. "Электронная техника" серия 7, вып.5 с.826 1978.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ТЕХНОЛОГИИ ФЕРРИТОВ

А.А.Поляков, В.А.Руденко

Авиационный технологический институт, Рыбинск

Поверхностно-активные вещества /ПАВ/ обладают высокой дисперсионной способностью, снижают поверхностное натяжение жидкостей, изменяют молекулярную природу межфазных слоев и активность материалов в гетерогенных системах. Это вызывает различные физико-химические эффекты - стабилизации, разжижения, анногашения, диспергирования, гластификации, смазывания и др., которые могут успешно использоваться в технологии ферритов/1/.

Изучалось влияние ПАВ различного функционального назначения при мокрых помолах порошков, регулировании реологических свойств суспензий, получении пресспорошков методом распылитель-ной сушки, повышении технологичности материалов в процессе изготовления ферритов методом прессования. При получении ферритовых пресспорошков актуальными являются вопросы повышения объемного веса, сыпучести и пластичности гранул. Это успешно достигается за счет понижителей вязкости суспензий и пластификаторов поливинилового спирта при получении пресспорошков в сушильно-грануляционных установках /2/.

С помощью ПАВ возможно регулирование параметров факелов плазмы, повышение производительности оборудования, уменьшение пористости прессуемых изделий. Эффективность ПАВ повышается при подогревах суспензий.

Приводится перечень и назначение стандартных ПАВ, исследованных при получении оксидных систем и прошедших промышленную проверку.

Литература

- Круглицкий Н.Н. «Основы физико-химической механики», Высшая школа, Киев, 1976.
Поляков А.А. «Стекло и керамика», № 10, 1980, с.17.

УДК 538.245:621.318

Пащенко В.П., Быков Ю.А., Михарский С.Н., Осыка Е.И.,
Киричек П.П., Яцура О.Р., Марченко И.М., Галавура Т.Я.

Нестехиометрия, степень обращенности и физические свойства горячепрессованных марганец-цинковых ферритов.

Рентгеновскими фазовыми и спектральным, магнитным и гидростатическим методами исследовано влияние давления (1-3 МПа) горячего прессования (1380°С) на физические свойства высокопроницаемых марганец-цинковых ферритов, используемых в магнитных головках /1/.

Все образцы содержали только шпинельную фазу с практически одинаковым периодом кристаллической решетки ($8,474 \pm 0,002$ Å). С увеличением давления горячего прессования увеличиваются содержание двухвалентного железа, температура Кюри, плотность и степень обращенности. Установлены различный характер отклонения от стехиометрии /2/ и тенденция к снижению начальной магнитной проницаемости. Показана взаимосвязь между содержанием двухвалентного железа, нестехиометрией и степенью обращенности /3/ феррошпинели $Mn_{0,49}Zn_{0,46}Fe_{2,05}O_{4+n}$. Изменения физических свойств объяснены изменением дефектности кристаллической решетки, содержащей не только точечные, но и протяженные (линейные, объемные) дефекты /4/.

Литература.

1. Сугая, Новая головка для магнитной записи с сердечником из горячепрессованного феррита. Зарубежная радиоэлектроника, 1970, I, 153-161.
2. Tashikazu Tanaka, *Effects of the Oxygen Nonstoichiometry on the Domain Structure and the initial Permeability in Mn-Zn Ferrites*, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1978, т. 17, №2, 349-354.
3. Пащенко В.П., Потапов Г.А., Исследование влияния температуры синтеза на дефектность кристаллической решетки и степень обращенности магниевого феррита, Порошковая металлургия, 1975, № 8, 65-67.
4. Архаров В.И., Богословский В.Н., Пащенко В.П., Исследование дефектности кристаллической решетки неравновесных шпинельных фаз, ДАН СССР, 1970, т.194, 628-631.

РАСЧЕТ СОСТАВОВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ТРЕБУЕМЫХ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ

А.К.Баранов, А.А.Никитин

Для расчета формульных индексов гранатовых пленок состава $(Y_3SmLuCa)_3(GeFe)_5O_{12}$ предлагается система трех уравнений для намагниченности ($4\pi M_s$), константы наведенной анизотропии (K_u) и параметра решетки (a).

$$4\pi M_s = 1767 - 30,7x + 16y - 1567z.$$

$$K_u \cdot 10^4 \left\{ \left(\frac{0,66z - 0,32}{z + 0,32} \right) [4xy + 3,30x(3-x-y-z)] + 80(1 + 0,85x - 0,27z)\Delta a \right\}$$

$$a = 12,376 + 0,051x - 0,031y + 0,002z$$

Уравнения намагниченности и параметра решетки получены на основе аддитивных вкладов компонентов гранатовых пленок с одним редкоземельным ионом. Уравнение для константы анизотропии получено суммированием ростовой анизотропии (K_r) и анизотропии от напряжений (K_σ) // /. В формуле для ростовой анизотропии учитывается попарное упорядочение РЗМ ионов различного радиуса. Анизотропия от напряжений связывается с магнитоэстрикционным механизмом. Учет замещения в железной подрешетке производится для ростовой анизотропии через коэффициент уменьшения обменной константы $\frac{A}{A_0} = f(z)$, а для $4\pi M_s$, a , K_r и магнитоэстрикции (Δm) через знание этих величин для гранатовых пленок с известным составом.

Задавая в уравнениях требуемые значения $4\pi M_s$, K_u и a и их допустимые изменения, получаем состав пленки и диапазон допустимого изменения аргументов x , y , z , т.е. индексов Sm , Lu и Ge .

ЛИТЕРАТУРА

1. Eschenfelder A.H. J. Appl. Phys., 49(3), 1891 (1978)

ОТКЛОНЕНИЕ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА В МАГ-
НИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ $CdCr_2S_4$ И $HgCr_2Se_4$
В СВЯЗИ С ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А.А.Сакохвалов, Н.М.Чеботаев, М.И.Симонова,

Б.А.Гихевский

Институт физики металлов УНЦ АН СССР, Свердловск

Известно, что существенное влияние на физические свойства халькогенидных хромовых шпинелей оказывает отклонение от стехиометрического состава. При обсуждении свойств $CdCr_2S_4$ и $CdCr_2Se_4$ обычно принимается во внимание только дефицит халькогена.

Методом твердофазных реакции нами приготовлены образцы $CdCr_{2-x}S_{4-x}$ ($-0,06 \leq x \leq 0,30$; $0 \leq y \leq 0,14$). Результаты тщательного количественного рентгеновского фазового анализа и измерения параметра решетки образцов показали, что в $CdCr_2S_4$, кроме дефицита серы, имеется значительный дефицит кадмия. Однофазными были образцы вблизи состава $CdCr_{1,99}S_4$.

Аналогичные результаты получали нами при исследовании $HgCr_2Se_4$ с целью направленного изменения дефектности, а следовательно и физических свойств, в частности существенного повышения подвижности носителей тока, поликристаллические образцы и монокристаллы $HgCr_2Se_4$, выращенные с использованием $HgCl_2$ или $CrCl_3$ в качестве газов-носителей, отжигаемых в атмосфере Se или Hg .

Изменения лекачим в типа проводимости, а также подвижности носителей тока обсуждаются с учетом отклонения от стехиометрического состава образцов $HgCr_2Se_4$.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_{1-x}\text{VO}_3$

Н.И. Стафеева, С.И. Хохлова, В.Н. Богословский
Донецкий физико-технический институт АН УССР

Известно, что электропроводность оксидов существенно зависит от вида и степени разупорядочения кристаллической решетки. Для бинарных твердых растворов $(1-x)\text{CaVO}_3 \cdot x\text{CaVO}_2$ электропроводность растет с увеличением x . Энергия активации для процесса переноса носителей заряда изменяется от 0,26 эВ до нуля вблизи $x = 0,5$. Уменьшение энергии активации обусловлено появлением в кристаллографических позициях разновалентных ионов ванадия. Для составов богатых гадолинием электроперенос сводится к обмену валентностями между близлежащими ионами. Переход от полупроводниковой ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлической ($\partial\sigma/\partial T < 0$) проводимости наблюдается вблизи состава с $x = 0,6$, для которого в исследованном температурном интервале 70 - 300 К электропроводность практически остается постоянной и равной $\sim 2 \cdot 10^3$ (ом см)⁻¹. Металлическая проводимость обусловлена образованием узкой d -зоны / 1 /. Как терм-э.д.с. указывает на преобладание дырочного типа проводимости при $x < 0,7$ и электронного типа при $x > 0,7$.

В исследованной системе твердых растворов происходит изменение характера разупорядочения кристаллической решетки с ростом x . При малых значениях x предпочтительнее образуются вакансии в металлических подрешетках, при x близких к единице проявляется склонность к образованию вакансий в анионной подрешетке, что подтверждается измерениями концентрационной зависимости плотности. Наибольшее отклонение плотности, измеренной пикнометрически от рассчитанной из рентгенографических данных без учета отклонения состава от стехиометрии, наблюдается вблизи $x = 0$ и $x = 1$.

Таким образом, изменение концентрации раствора обуславливает различную степень и вид разупорядочения кристаллической решетки, определяет соотношение между числом трех- и четырехвалентных ионов ванадия и, в конечном счете, влияет на величину и тип проводимости исследованных твердых фаз.

I. J. B. Goodenough, Czech. J. Phys., 512, 304 (1962)

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ
ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИТТРИЕВОГО
ФЕРРИТА-ГРАНАТА С ИТРИЙ-ГАЛЛИЕВЫМ ГРАНАТОМ

В.А.Одарич, В.А.Рубан, С.Н.Рудько

Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

Оптические спектры во многих случаях существенно зависят от магнитного упорядочения при замещении ионов железа в решетке ферритов гранатов немагнитными ионами.

В работе измерены спектры отражения монокристаллов железоиттриевого граната (ИИГ) и его твердых растворов с иттрий-галлиевым гранатом в инфракрасной области, где возбуждаются некоторые из основных колебательных мод кристаллической решетки гранатов.

Измерены также спектры и температурная зависимость поглощения, обусловленного одновременным возбуждением двух колебательных мод в монокристаллах $\text{Y}_3\text{Fe}_{3.97}\text{Ga}_{1.03}\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Обнаружено линейное увеличение частот трех высокоэнергетических колебательных мод 557, 620 и 674 см^{-1} при замещении ионов железа в решетке ИИГ ионами галлия. В области 420 см^{-1} наблюдается существенное изменение форм и интенсивности, а также появление новых полос отражения в спектрах галлий-замещенных кристаллов.

В двухфононных спектрах обнаружена тонкая структура наблюдавшейся ранее другими авторами полосы 1200 см^{-1} , которая не проявляется в спектрах частично замещенного галлием ИИГ.

Существенно новым является наблюдение нами не характерной для двухфононного поглощения температурной зависимости - с понижением температуры фоновое поглощение падает, а величина коэффициента поглощения в максимуме полос растет. Увеличение концентрации галлия приводит к уменьшению интенсивности поглощения как в двухфононных, так и в однофононных спектрах твердых растворов гранатов.

Высказано предположение, что температурное и концентрационное изменение оптических спектров в галлий-замещенных кристаллах связано с магнитным взаимодействием между ионами железа, находящимися в различных подрешетках ИИГ. Это взаимодействие существенно изменяется при изменении как температуры, так и концентрации немагнитных ионов и, по-видимому, способно усиливать одни колебательные моды кристалла и подавлять другие.

ЛИНИИ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ПО КИСЛОРОДУ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $LaMnO_{3+\lambda}$.

А.К.Богущ, В.И.Павлов, Л.В.Балыко

Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР, Минск

В работе исследовано изменение величины и типа искажения перовскитной структуры перовскита, а также магнитных свойств нестехиометрического манганита лантана $LaMnO_{3+\lambda}$ в зависимости от величины отклонения от стехиометрии по кислороду λ .

Для получения образцов с различной величиной λ было изучено влияние парциального давления кислорода в газовой среде и температуры синтеза на содержание сверхстехиометрического кислорода. По результатам исследований и литературным данным построена равновесная диаграмма состояний $LaMnO_{3\pm\lambda}$, указывающая условия получения нестехиометрического манганита лантана с $0,054 \leq \lambda < 0,15$.

Наличие сверхстехиометрического кислорода в манганите лантана обуславливает наличие катионных вакансий и частичный переход $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$. По мере уменьшения содержания ионов Mn^{3+} (при уменьшении λ) кооперативное Яна-Теллеровское искажение кристаллической структуры снимается, и симметрия кристаллической решетки переходит из O' - орторомбической в O - орторомбическую (при Mn^{3+} ионов Mn^{3+} при комнатной температуре). При достижении концентрации ионов Mn^{3+} 79% имеет место второй кристаллоструктурный переход из орторомбической в ромбоэдрическую симметрию.

Изменение содержания ионов Mn^{3+} при изменении λ и происходящие при этом кристаллоструктурные превращения обуславливают изменение магнитных свойств манганита лантана. Антиферромагнетизм в манганите лантана обусловлен сильно анизотропным магнитным взаимодействием между ионами Mn^{3+} , анизотропность которого является результатом кооперативного эффекта Яна-Теллера. Динамический эффект Яна-Теллера обуславливает изотропное магнитное взаимодействие между ионами манганца, в результате чего манганит лантана становится ферромагнитным при снятии кооперативного Яна-Теллеровского искажения кристаллической структуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА.

А.К.Изгородин, О.А.Лосева, Г.А.Шипко.

Текстильный институт, Иваново

Проведены комплексные исследования *Ni*-замещенных *Mn-Zn* ферритов нестехиометрического состава после термомеханической обработки. Образцы были изготовлены по стандартной керамической технологии на основе окислов металлов различных марок. Обработка образцов проводилась при $T = 1200-1250^{\circ}\text{C}$, $P = 300+500 \text{ кг/см}^2$ в течение 30-60 минут. Степень нестехиометрии определяли по данным химического анализа и термогравиметрии. Установлено, что с изменением степени нестехиометрии образца изменяется характер распределения ионов *Mn*, *Zn*, *Ni* и *Fe* по узлам кристаллической решетки феррита. В образцах с повышенной концентрацией кислородных вакансий обнаружена низкая заселенность тетраэдрических позиций ионами железа. Таким ферритам свойственны значительные локальные искажения их кристаллической решетки и низкие прочностные свойства. Особенностью этих материалов является значительная анизотропия механических свойств, неоднородность микротвердости материала.

Ферриты с малой концентрацией дефектов характеризуются относительно малыми искажениями кристаллической решетки, достаточно высокими прочностными свойствами.

При изучении характера разрушения ферритов методом микроударов установлено следующее: разрушение ферритов с малой концентрацией дефектов происходит по плоскостям спайности (по зерну), а в ферритах с повышенной концентрацией кислородных вакансий - по границам зерен.

Исследовано влияние термомеханической обработки на электромагнитные параметры ферритов различной стехиометрии. Обработка материала с относительно высокой степенью нестехиометрии приводит к значительному увеличению индукции насыщения, остаточной индукции в коэрцитивной силе.

Найдена корреляция между характером изменения физико-механических свойств и электрических параметров ферритов.

О ПЛАСТИНЧАТОЙ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА И МАГНИТНОЙ ДВУОКИСИ ХРОМА

Р.И.Агладзе, Г.Ш.Мампория, Дж.Гвелесиани, Д.Л.Гогичадзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

В последнее время в ферритовой технике особое внимание уделяется морфологии частиц ферромагнитной окиси железа. Магнитные пленки звукозаписывающих и других устройств, изготовленные на основе пластинчатой окиси железа, характеризуются высокой износостойкостью. Кроме того, в технике видео- и звукозаписи за последние годы вместо ферромагнитной окиси железа применяется магнитная двуокись хрома, которая по своим характеристикам в 2-3 раза превосходит окись железа.

В ИХХД АН ГССР ведутся работы по получению как пластинчатой ферромагнитной окиси железа, так и по получению магнитной двуокиси хрома.

Получение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде гексагональных пластинок включает следующие стадии: осадителем соли Fe(III) с аммиаком с последующим отделением, высушкой и сушкой твердой фазы. Затем Fe(OH)_3 подвергается гидротермальной обработке при температуре $400\text{--}480^\circ\text{C}$ и давлении до 10 атм. В зависимости от температуры, давления и времени выдержки получаются пластинчатые гексагональные или тетраэдрические кристаллики ферромагнитной окиси железа.

Гидротермальная обработка концентрированного раствора Cr_2O_3 при температуре $200\text{--}400^\circ\text{C}$ и давлении до 200 атм позволяет получить пластинчатые кристаллики магнитной двуокиси хрома в виде черноперегородка с удельной намагниченностью до $650 \text{ г.см}^3/\text{г}$. Аналогичный продукт получается из соединений трехвалентного хрома при гидротермальной обработке их под давлением в атмосфере кислорода.

Двуокись хрома термодинамически нестабильное соединение; оно подвергается медленному разложению путем диспропорционирования:



Это вызывает ухудшение магнитных характеристик. Для стабилизации магнитной двуокиси хрома применяются различные добавки.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СПИНОВЫЕ КОНФИГУРАЦИИ В НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРОСПИНЕЛЯХ

В.Н.Горбач, Д.А.Мамадуя

Госуниверситет им. А.М.Горького, Харьков

На поликристаллических образцах системы $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0, 0,9$) проведено исследование температурных зависимостей относительного удлинения в интервале температур $77K - T_C$. При $T = T_C$ на кривых обнаружены особенности, связанные с несколькими фазовыми переходами. Для объяснения фазовых переходов была использована модель, предложенная Розенцвейгом [1] для локальной неколлинеарной спиновой структуры, которая может возникнуть в диаманитно разбавленных ферромагнетиках. Эту модель мы применили для случая трехподрешеточной структуры. Никель - цинковая феррошпинель была условно разбита на три подрешетки $(Fe_{1-x}Zn_x)[Fe_{1+x}][Ni_{1-x}]$. Учитывалось шесть видов обменных взаимодействий: $J_{11}, J_{12}, J_{13}, J_{22}, J_{23}, J_{33}$. В рамках модели в приближении молекулярного поля для локальных углов между октаэдрическими катионами получено выражение

$$\cos_j(m\mu_j) \frac{(6-m_1)J_{11}S_1 - mJ_{13}S_3 \cos \bar{\theta}_3 - (6-m)J_{12}S_2 \cos \bar{\theta}_2}{[(6-m_1)^2 J_{11}^2 S_1^2 + m^2 J_{13}^2 S_3^2 + (6-m)^2 J_{12}^2 S_2^2 - 2m(6-m)J_{13}J_{12}S_1S_2 \times S_3 \cos \theta - 2(6-m_1)mJ_{11}J_{13}S_1S_3 \cos \bar{\theta}_3 - 2(6-m_1)(6-m)J_{11}J_{12}S_1S_2 \cos \bar{\theta}_2]^{0,5}}$$

где S_i - спин подрешетки, J_{ji} - обменный интеграл между решетками; m_1 - число Zn^{2+} в тетраэдрах; m - число Ni^{2+} в октаэдрах.

Угловая структура, характеризующаяся набором локальных углов между спинами в октаэдрах, по мере повышения температуры трансформируется в коллинеарную. Каждая группа спинов имеет некоторую характеристическую температуру T_{mn}^j перехода в коллинеарную структуру, которая может быть рассчитана по формуле

$$T_{mn}^j = \frac{(6-m)J_{12}S_2 + mJ_{13}S_3}{(6-m_1)J_{11}S_1} T_C$$

Полученные расчетные температуры перехода хорошо совпадают с экспериментальными.

МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ИНДИЯ В ФЕРРИТАХ-ШПИНЕЛЯХ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА.

Е. Ф. Ковтун, З. И. Сизова

Харьковский Государственный университет им. А. М. Горького,
Харьков

Изучены однофазные поликристаллические образцы индий-замещенных ферритов железа $FeFe_{2-x}In_xO_4$ и кобальта $CoFe_{2-x}In_xO_4$ в диапазоне индия $0 \leq x \leq 0,65$.

Изучены температурные зависимости намагниченности в интервале температур от азотной до температуры Кюри. Получены значения молекулярных магнитных моментов μ_m . Из характера концентрационных зависимостей μ_m сделан вывод о том, что для обеих систем замещение ионов Fe^{3+} ионами In^{3+} происходит как в тетраэдрических, так и октаэдрических позициях, причем в системе $CoFe_{2-x}In_xO_4$ преобладают тетраэдрические, а в системе $FeFe_{2-x}In_xO_4$ - октаэдрические замещения. Предложен вид катионного распределения, из экспериментальных значений молекулярного магнитного момента рассчитаны содержания ионов In^{3+} в А- и В-позициях. Различие в размещении ионов индия в ферритах кобальта и железа связывается с размерными факторами.

Наблюдаемое для феррита кобальта более быстрое понижение температуры Кюри с увеличением содержания индия связано с тем, что для магнитных замещений в тетрапозициях приводят к разрыву большого числа междоузельных обменных связей. Характер полученной зависимости коэффициента теплового расширения от состава указывает на то, что при содержании индия $x > 0,2$ определяющую роль в тепловом расширении играет увеличение степени ковалентности связи между атомами при замещении железа индием в тетраэдрах. С увеличением концентрации индия магнитострикция феррита железа увеличивается, а феррита кобальта - уменьшается в связи с уменьшением количества ионов Fe^{3+} , вносящих средний по величине отрицательный вклад в магнитострикцию. Удельное электросопротивление возрастает в обеих системах, что обусловлено увеличением параметра решетки и уменьшением содержания разновалентных ионов в октаэдрах.

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В ФЕРРОСПИННЕЛИ $Ni_{0,28}Zn_{0,72}FeO_4$

С.М. Килияков, Е.П. Найден, Т.Н. Симонцева

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, Томск

Несмотря на большое число исследований, данные о магнитной структуре $Ni-Zn$ ферроспиннелей весьма противоречивы. Так, например, выводы авторов работы [1] о существовании в этой системе трехугольной магнитной структуры типа Яфета-Киттеля опровергаются результатами работы [2]. В одном из последних исследований [3] в соединении $Ni_{0,28}Zn_{0,72}FeO_4$ обнаружена гексагональная магнитная структура. В то же время исследования эффекта Мессбауэра в образцах данной системы свидетельствуют в пользу существования в ней локальных угловых спиновых конфигураций [4, 5]. В этом случае в области магнитного упорядочения должны иметь место магнитные фазовые превращения, обусловленные трансформацией угловой магнитной структуры в коллинеарную.

Для выявления этих фазовых переходов проведено рентгенографическое исследование теплового расширения на монокристалле $Ni-Zn$ ферроспиннели состава $Ni_{0,28}Zn_{0,72}FeO_4$ в интервале температур 80-400 К. Обнаружена последовательность магнитных фазовых превращений, определены температуры переходов. На основе полученных данных в рамках модели локальных спиновых отклонений рассчитаны параметры обменного взаимодействия для исследованного образца. Полученные значения обменных интегралов находятся в согласии с теорией сверхобменного взаимодействия Андерсона.

1. Satya Murthy et al, *Phys. Rev.*, **181**, n 2, 969, 1969.
2. J. P. Kowalewski et al, *Acta phys. polon.*, **45**, n 2, 179, 1977.
3. V. C. Polosin et al, *Solid State Commun.*, **22**, n 5, 447, 1979.
4. G. A. Pettit, *Solid State Commun.*, **13**, n 10, 1611, 1973.
5. S. Bhargava, N. Zeman, *Phys. Rev.*, **218**, n 5, 1726, 1980.

ПАРАМЕТРЫ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В Zn - ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРОСПИНЕЛЯХ

С.М. Дидяков, В.В. Иволга, В.И. Мельцов, Е.П. Найден

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, Томск

Магнитная структура диамагнитно разбавленных ферроспинелей может быть описана в широком интервале концентраций и температур моделью локальных спиновых отклонений (ЛСО), развитой в [1]. На основе результатов магнитных измерений в данных о T_m (температурах критических превращений групп B -спинов с различным окружением) в рамках этой модели проведен расчет параметров обменного взаимодействия J_{ij} в системах $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ и $Li_{0,5-x}Zn_xFe_{2,5-x}O_4$.

В системе $Mn-Zn$ ферроспинелей $J_{ab} = -13,5 \pm 0,3$ К и практически не зависит от концентрации Zn^{2+} . Величина обменного взаимодействия между ионами октаэдрической координации J_{ee} увеличивается от $-3,5 \pm 0,2$ К до $-4,2 \pm 0,2$ К при изменении x от нуля до 0,8. В $Li-Zn$ ферроспинелях величины J_{ab} и J_{ee} с ростом концентрации Zn^{2+} уменьшаются ($J_{ab} = -24,0 \pm 0,3$ К; $J_{ab} = -6,8 \pm 0,2$ К при $x = 0$; $J_{ab} = -18,2 \pm 0,3$ К; $J_{ee} = -4,0 \pm 0,2$ К при $x = 0,7$). Обсуждаются зависимости интегралов обмена от межионных расстояний и геометрии связей.

Для указанных значений параметров обмена рассчитаны температурные зависимости локальных углов неколлинеарности, магнитных моментов водородов. Расчетные зависимости хорошо согласуются с данными нейтронографического эксперимента. Обнаружена и обсуждается сильная зависимость отношения обменных параметров $\delta = J_{ee}/J_{ab}$ от температуры.

С.М. Дидяков в докл. Тезисом докладов Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений, Харьков, 154, 1979.

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В ДИАМАГНИТНО ЗАЩЕПЕННЫХ
ФЕРРОГРАНАТАХ ИТРИЯ

С.М. Хиликов, В.В. Иволга, Е.П. Найден, Т.Н. Симонцева

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, Томск

Проведено рентгенографическое исследование коэффициентов теплового расширения (α) для ряда составов $Y-Sc$ и $Y-Sc-Al$ феррогранатов. В системе $\{Y_3\}[Fe_{2-x}Sc_x](Fe_3)O_{12}$ для $0,75 \leq x \leq 1,25$, в соответствии с выводами модели локальных спиновых отклонений (ЛСО), развитой в [1], обнаружено три магнитных фазовых перехода при $T < T_c$, обусловленных перестройкой угловой магнитной структуры в коллинеарную в группах Fe^{3+} с различным a -окружением. В феррогранате $\{Y_3\}[Fe_{0,5}Sc_{1,5}](Fe_3)O_{12}$ обнаружена одна аномалия $\alpha(T)$ в интервале температур $100 \div 120$ К, обусловленная образованием ближнего магнитного порядка.

В случае диамагнитного разбавления обеих подрешеток число возможных магнитно-неэквивалентных положений ионов Fe^{3+} увеличивается. Действительно, в феррогранатах $Y_3Fe_{4,0}Sc_{0,5}Al_{0,5}O_{12}$ и $Y_3Fe_{3,2}Sc_{0,6}Al_{1,2}O_{12}$ обнаружено пять аномалий $\alpha(T)$ в области магнитного упорядочения. Расчетные значения температур магнитных фазовых превращений, вычисленные в рамках модели ЛСО, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Исследовано влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру феррогранатов с локальными спиновыми конфигурациями. Рассчитанные диаграммы состояний (H-T) сопоставляются с результатами экспериментального исследования. Обсуждается зависимость параметров обменного взаимодействия (J_{ij}) от концентрации диамагнитных катионов.

Г. С.М. Хиликов и др. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений, Харьков, 154, 1979.

ФИЗИКО-ХИМИЯ *Mn* ФЕРРИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ
УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А.В. Сахненко, Е.Б. Новосадова, В.П. Чалый,
И.В. Рухайло, Р.И. Борисова, Б.С. Хоменко

Институт общей и неорганической химии АН УССР
и НПО "Иаяк", г. Киев

Изучены рентгенофазовый состав и физико-химические свойства
однофазных ферритовых порошков марки 1000 НН, полученных из
оксидов /1/ и гидроксидов соответствующих металлов /2/ при разли-
чных условиях их синтеза и термомеханической обработки. Определен
состав ферритной фазы и установлены условия образования однофазной
структуры образцов.

Изучено влияние условий термообработки : температуры и
времени обжига и процесса ударного горячего деформирования
на скорость и удельного давления деформирования и других факто-
ров на физико-механические и электромагнитные характеристики и
структуру ферритов.

Методом скоростного ударного горячего деформирования получе-
ны компактные ферритовые диски с пористостью, равной 0,03-0,05%.
Максимальная магнитная проницаемость изделий на их основе составила
100, максимальная магнитная индукция 0,28-0,30 Т, коэрци-
тивный ток 0,6-24,0 А/м, удельное электросопротивление 10^6 -
 10^7 Ом·см. Их механические параметры следующие: модуль упругости
100-150 ГПа, микротвердость 85-88 МПа, предел прочности на из-
гиб 12,5 ГПа.

Приведены результаты микроструктурного анализа, которые по-
казали, что микроструктура образцов ферритов существенно зависит
от условий термомеханической обработки и легко поддается регу-
лированию.

Литература

- Г.И. Дуралев, Хиция и термомеханика ферритов. Л., "Х.мия", 1970.
Н.П. Чалый, Е.Б. Новосадова, Б.С. Хоменко, Е.В. Палкова,
А.Г. Алексеев, Ф.Г. Банджанкова. Авт. свид. № 620337. Евр.
изобр., № 3 /1976/.
А.И. Гварди, И.В. Сундуровский, А.В. Сахненко, Е.Б. Рухайло,
Г.А. Алявчик. Авт. свид. № 699556. Евр. изобр., № 43 /1979/

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $FeSb - MnSb$

А. Н. Кулиев, Г. И. Сафаралиев, И. И. Дадашев, Б. Б. Абилов Абасов А.
Пединститут, Баку.

Большой научный и практический интерес представляет получение и исследование физико-химических и физических свойств сплавов, сочетающих в себе одновременно магнитные и полупроводниковые свойства. Существование самопроизвольной намагниченности в таких веществах вызывает ряд аномалий в кинетических свойствах, укрупняющих на то, что имеется существенная связь между магнитными и немагнитными свойствами вещества, таких как электрические, тепловые и гальваномагнитные свойства.

В данной работе приведены экспериментальные результаты по исследованию сплавов системы $FeSb - MnSb$. Исследования проводились методами рентгенографического, металлографического и термографического анализа. Кроме того определены твердость и плотность образцов этой системы. На основе результатов этих исследований построена часть диаграммы состояния квазибинарного разреза $(FeSb)_{1-x} - (MnSb)_x$ тройной системы $Fe - Mn - Sb$ и установлено образование твердых растворов на основе $FeSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.1$) с ферромагнитными свойствами.

Концентрация носителей тока в исследуемых образцах вычислялась на основе обыкновенной части коэффициента Холла (R_0), определенной по тангенсу угла наклона вертикальной части приведенной кривой Холла $\frac{V_H d}{I} (H)$.

Во всех образцах твердых растворов системы $(FeSb)_{1-x} - (MnSb)_x$ проведены исследования электропроводности, эффекта Холла, термоэдс, магнитной восприимчивости и проведена некоторая корреляция между магнитными и немагнитными свойствами.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДИДОВ И ТЕЛЛУРИДОВ ЖЕЛЕЗА.

В. А. Владимирова, Р. А. Звничук, М. П. Морозова, О. Ф. Панкратова
(Донецкий государственный университет)

В лаборатории химии соединений переменного состава Химический факультета ДГУ проводятся систематические исследования халькогенидов железа, кобальта и никеля, частью которых является и настоящая работа.

1. Рентгенографическим методом (методом порошка) установлены области однородности "моноселенида" железа от $FeSe_{0,8}$ до $FeSe_{1,0}$ при $900^{\circ}C$, а также определены границы области однородности "теллурида" железа со структурой, "стремящейся к $CdTe$ ", от $FeTe_{0,8}$ до $FeTe_{1,0}$ при $700^{\circ}C$. Порошковые образцы $FeTe_{0,8}$ обнаруживают расщепление линий, подтверждающее гомологическую закономерность, наблюдаемую ранее для моноклинной фазы $CoSe_{1,1}/V$. Рассмотрен характер распределения вакансий при постепенной убыли атомов железа.

2. В высокотемпературном вакуумном блочном калориметре по тепловому эффекту реакций прямого взаимодействия элементов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, определены энтальпии образования теллуридов и селенидов железа с молярностью 0,8 ккал/г-форм. (для теллуридов) и 0,9 ккал/г-форм. (для селенидов): $FeTe_{0,8}$ - 8,3; $FeTe_{0,9}$ - 8,4; $FeTe_{1,0}$ - 8,9; $FeTe_{1,1}$ - 9,4; $FeSe_{0,8}$ - 9,2; $FeSe_{0,9}$ - 10,2; $FeSe_{1,0}$ - 10,1; $FeSe_{1,1}$ - 17,5; $FeSe_{1,2}$ - 18,4; $FeSe_{1,3}$ - 18,4; $FeSe_{1,4}$ - 19,4; $FeSe_{1,5}$ - 18,1; $FeSe_{1,6}$ - 19,1; $FeSe_{1,7}$ - 18,7; $FeSe_{1,8}$ - 20,6 ккал/г-форм. Впервые определена энтальпия образования элементарного железа: ΔH_{Fe}° - 28,5 \pm 0,8 (ккал/г-форм).

3. Констатируется линейный характер зависимости стандартных энтальпий образования монохалькогенидов железа от индекса при образовании в пределах области однородности, аналогичный ранее установленному в системах $Co-Se$, $Ni-Se$ и $Co-Te$ [2,3].

Литература.

В. А. Владимирова, Р. А. Звничук, М. П. Морозова. Тезисы доклада У Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов, Баку, изд. Элм, с. 31 (1979).
В. А. Владимирова, М. П. Морозова, Т. А. Столярова, Л. А. Павличкова. Сб. "Химия и физика халькогенидов", изд. Наукова Думка, Киев, с. 52 (1977).
С. П. Арин, М. П. Морозова, Л. А. Павличкова. Сб. "Проблемы современной координационной химии", изд. ЛГУ, вып. 3, с. 196 (1979).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЛИТИЙ-ТИТАНОВО-МЕДНЫХ ФЕРРИТОВ

Э.Я.Сапожникова, Э.М.Кригер, Е.В.Марковский, Л.Э.Меламед,
В.М. Маслова

Всесоюзный научно-исследовательский институт реактивов и химически чистых материалов для электронной техники, Донецк

Исследован фазовый состав ферритизованных порошков, полученных керамическим методом. Изучено влияние условий их измельчения на физико-химическое состояние материала, для контроля которого использован электрохимический метод [1,2]. Систематизированы индивидуальные параметры, характерные для различных фаз, появление которых как промежуточных возможно при синтезе исследуемой системы.

Электрохимическими исследованиями показано, что ферритизованные материалы отличаются составом шпинельных фаз, сосредоточенных в поверхностных слоях частиц. Изучены закономерности их возникновения и распределения по объему при образовании феррита.

Рассмотрен вопрос зависимости состава поверхности частиц от характера измельчения. Показано, что процесс формирования шпинельной фазы протекает через образование магнетита, литий-титанового и медного ферритов. Найдено, что эти соединения располагаются послойно: в центре находится магнетит, затем литий-титановый феррит, а на поверхности феррит меди и Cu^{2+} -ионы, окружающие частицу.

Установлено, что только в результате интенсивного измельчения и смешения происходит усреднение состава, при этом наблюдается заметная активация поверхности порошков.

Определены основные параметры для контроля степени гомогенности и активности ферритового порошка - дисперсность (размер частиц ≤ 1 мкм) и электрохимические характеристики: определенные значения токов окисления магнетита и восстановления Fe^{2+} и Cu^{2+} -ионов образовавшихся шпинелей, а также величина pH на границе ферритовый порошок/электролит.

Литература

1. Кригер Э.М., Сапожникова Э.Я., Зотова Н.Л., Маслова В.М. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1271 (1975).
2. Сапожникова Э.Я., Кригер Э.М., Маслова В.М., Марковский Е.В., Ройзенблат Е.М. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т.13, 885 (1977).

ИХЛОДОНАНИЕ ОБЪЕМНЫХ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЙ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ИХ КАЧЕСТВА

Э.Я.Сапожникова

Исследованиям научно-исследовательский институт реактивов и
высокочистых материалов для электронной техники, Донецк

Проведены и теоретически обоснован электрохимический метод
предопределения физико-химического состояния и дефектности твердых
фаз /1,2/ и в частности, ферритовых материалов. Установлена при-
кладная информация и объяснена взаимосвязь электрохимиче-
ских величин поверхности и объемных дефектов твердых фаз. Пред-
ложено механизм преобразования этой взаимосвязи в индикаторные
показатели. Проведена систематизация последних в зависимости от ис-
точников объемных дефектов донорного или акцепторного вида.

Приведены результаты использования метода для установления
показателей проводимости, валентности катионов и протяжен-
ности неоднородности твердых растворов в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4 -$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Показана возможность контроля физико-химического состояния
структурного разупорядочения в СВЧ-ферритах и установлено влия-
ние этих факторов на магнитные параметры.

Исследовано влияние условий проведения технологического про-
цесса получения марганец-цинковых ферритовых порошков (стадий
окисления пасты, ферритизации, обжига) на формирование структур-
ной матрицы феррита, фазовый состав порошков и свойства изделий.
Приведены экспресс-методы контроля указанных процессов.

Проведены и внедрены в производство комплекс методик польт-
рометрического и потенциометрического контроля реакционной
способности окислов железа и карбоната марганца, применяемых в син-
тезе ферритов.

Литература

1. Э.Я.Сапожникова, Е.М.Ройзенблат, В.В.Климов, С.Э.Сафоно-
ва. В сб.: У Всесоюз.совещ. по электрохимии, тез.докл., ч.1, М.,
ВИНИТИ, 1975, стр.289.
2. Э.Я.Сапожникова, Е.М.Ройзенблат, В.В.Климов, В.М.Маслова,
А.А.Данилко, В.С.Салей. Электрохимия, 14, 1533 (1978).
3. Э.Я.Сапожникова, Е.М.Ройзенблат, В.В.Климов, В.М.Маслова.
Электрохимия, 14, 1630 (1978).

Исследование твердых растворов титохромитов общей формулы $Au_{0,5-x}Me_{0,5+x}Cr_2S_4$ (Me - Al, Ga, In)

В.В.Титов, В.И.Ковалив, Я.А.Каслер, И.В.Гордеев, Л.И.Королева

(Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Ивано-Франковский институт нефти и газа)

Образцы твердых растворов титохромитов систем $x Au_{0,5-x}Me_{0,5+x}Cr_2S_4$ (Al, Ga, In) получали методом твердофазного синтеза из простых веществ и бинарных соединений. Методами РСА и РФА, а также ИК-спектроскопии обнаружено наличие кристаллографического упорядочения по типу I:1 в тетраэдрической подрешетке шпинели. При этом степень упорядочения уменьшается с увеличением концентрации титохромита меди в твердом растворе. Определены области гомогенности шпинели, составляющие для алюминийсодержащих твердых растворов $0 \leq x \leq 0,2$; для галлийсодержащих - $0 \leq x \leq 0,5$; для индийсодержащих - $0 \leq x \leq 0,3$. На основании структурных исследований определены некоторые кристаллохимические параметры рассмотренных систем: координаты атомов, позиционные параметры, межатомные расстояния катион-анион. Методами истинной теплоемкости, дифференциальной калориметрии, ИК-спектроскопии исследованы некоторые термодинамические свойства шпинелидов. Определены вклады составляющих в теплоемкость, энтальпия и энтропия магнитных фазовых превращений.

Изучены магнитные и электрические свойства указанных твердых растворов. Все образцы в области гомогенности шпинели обладают полупроводниковым p-типом проводимости с удельным сопротивлением $\rho_{298} = 10^4 - 10^7$ ом-см. При этом составы с $0,1 \leq x \leq 0,2$ для алюминийсодержащей системы, $0,2 \leq x \leq 0,5$ для галлийсодержащей и $0,15 \leq x \leq 0,3$ для индийсодержащей системы имеют точки Кюри выше комнатной (от 335 до 369К).

На основании приведенных кристаллохимических, магнитных и электрических свойств твердых растворов описывается магнитная структура данной группы соединений.

Установлена корреляция кристаллохимических, термодинамических и физических свойств твердых растворов систем $Au_{0,5-x}Me_{0,5+x}Cr_2S_4$ (Me - Al, Ga, In).

МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ ЖЕЛЕЗА В $Y_3Fe_5O_{12}$

И.И.Веселовская, В.М.Луковский, А.С.Жуковская, А.Я.Нейман

Государственный университет, Свердловск

Свердловский политехнический институт, Свердловск

В работе показано / I /, что диффузионный массоперенос компонентов при твердофазной синтезе железиттриевого граната (ЖИГ) осуществляется переносом ионов железа по междоузельному механизму. Кристаллическая структура ЖИГа содержит две кристаллографически неэквивалентные подрешетки железа (окта- и тетра-), существует принципиальная возможность переноса железа по различным путям (механизмам).

В настоящей работе впервые предпринята попытка прямого определения подвижности железа, занимающего две неэквивалентные подрешетки структуры граната с использованием модельных образцов, являющихся твердыми растворами замещения на основе $Y_3Fe_5O_{12}$:
1. $(K_2)(Fe_2)(Ge_2)O_{12}$ и $\{YCa_2\}[Zr_2](Fe_3)^{tet}O_{12}$,
2. $(Y_3)(Fe_2)(Fe_{2,45}Mn_{0,55})^{tet}O_{12} = [Y_3][Fe_{1,02}Mn_{0,08}]^{oct}(Fe_3)O_{12}$

Радиометрирование диффузии ^{59}Fe проводили на практически беспримесных образцах в интервале температур 1250-1360°C.

Как показали экспериментальные данные, наиболее лабильной подрешеткой структуры граната является подрешетка с октаэдрической координацией по кислороду: $D_{Fe}^{oct} / D_{Fe}^{tet} \approx 10$.

Предложена модель атомного массопереноса в ЖИГе, предполагающая прямой междоузельный механизм диффузии ионов железа.

На основании полученных данных проанализирован механизм переноса ионов Fe^{3+} и Mn^{3+} на твердофазный синтез кристаллографических марок ЖИГов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Луковский, Т.Г.Веселовская, Е.В.Ткаченко. Изв.Сиб. отд. АН СССР, сер.хим.н., Вып.5,9 (1979).

ОСОБЕННОСТИ ШПИНЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОБРАЗЦОВ

Л.З. Пивоваров, Ю.С. Попов, П.П. Зарин

Москва

исследовалось влияние режимов одностороннего прессования при температурах 780–900°C на особенности спекания образцов $Li - Mg$ фритов со структурой шпинели, нашедших широкое применение в вакуумной технологии. Обсуждается возможный механизм возникновения неоднородности в подвергнутых высокотемпературной деформации образцах.

Методом рентгеновского фазового анализа было установлено, что в образцах, подвергнутых прессованию при температуре до 900°C, кроме основной шпинельной фазы присутствует небольшое, но достаточное для обнаружения этим методом, количество $\alpha - Fe_2O_3$. Это свидетельствует о том, что хотя при принятых режимах горячей прессовки усадка образцов заканчивается полностью, процесс шпинелеобразования еще не завершен. Дальнейшая термообработка этих образцов до температуры 1200°C без приложения давления приводит, как показал dilatометрический анализ, к некоторому увеличению геометрических размеров, что можно объяснить продолжением процесса шпинелеобразования, который сопровождается увеличением объема материала. Если эту термообработку проводить на воздухе или в обогащенной кислородом атмосфере, то возникающие неоднородности приводят к нарушению объемной целостности образцов. Как показали дополнительные эксперименты, включение в режим термообработки нагрева в вакууме в интервале температур 850–1000°C значительно уменьшает концентрацию неоднородностей в материале, что позволяет получать образцы без нарушения их геометрической целостности.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Киричок П.П., Копеев А.В., Ганин В.В.

Педагогический институт, Ивано-Франковск

В работе представлены результаты рентгенофлуоресцентного и микрорентгеноспектрального анализов, а также исследования рентгеновских спектров поглощения железа и марганца $MnZn$ -ферритов, прошедших низкотемпературный обжиг и охлаждение на воздухе. Подобные материалы широко используются в практике в качестве полуфабрикатов, и их свойства во многом определяют параметры готовых изделий.

1. Рентгенофлуоресцентный анализ широко используется для определения химического состава ферритов. В данной работе предлагается использование этого метода для определения степени нестехиометрии $MnZn$ -ферритов по кислороду. Полученные экспериментальные результаты хорошо соответствуют значениям концентраций активного кислорода, определенным классическим методом, при значительном сокращении времени измерения.

2. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что при охлаждении на воздухе $MnZn$ -феррит распадается на две фазы: шпинель и фазу типа $\alpha - Fe_2O_3$. В работе представлены результаты определения состава фаз с помощью локального рентгеноспектрального анализа и приведены соответствующие методические рекомендации.

3. Исследованы рентгеновские спектры поглощения железа и марганца $MnZn$ -ферритовых порошков, подвергнутых предварительному обжигу при различных температурах. Установлено изменение электронной конфигурации ионов железа и марганца в ферритовых порошках, обожженных в восстановительной атмосфере. Сопоставление параметров электронной структуры с величинами концентраций активного кислорода и намагниченности насыщения позволило определить валентность катионов в порошках и состояние газовой атмосферы в процессе обжига.

АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА СМЕШАННЫХ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

В.Г.Вологин, С.Ф.Дубинин

Институт физики металлов УИЦ АН СССР, Свердловск.

Получены и обсуждаются картины упругого рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей ферритов (пространственная группа $O_h^2 - Fd\bar{3}m$) являющихся твердым раствором соединений с различным типом магнитного порядка.

Установлено, что симметрия атомной структуры никель-цинковых ферритов ниже $T_M \approx 125$ К понижается. Волновой вектор несимметричной фазы $\vec{q} = (1/2 - \mu, 1/2 - \mu, 1/2 + 2\mu) 2\pi/a$ несоизмерим с основными векторами трансляций исходной обратной решетки. При понижении температуры $\mu \rightarrow 0$. Прохождение сверхструктуры связано со спонтанным модулированным смещением ионов из узлов идеальной шпинельной решетки. Обнаруженный тонкий эффект спонтанной потери устойчивости шпинельной решетки $O_h^2 - Fd\bar{3}m$, на примере $Ni-Zn$ ферритов, по нашему мнению, должен носить общий характер и является следствием определенной симметрии взаимодействий в кристаллах этого класса.

Наличие структурных искажений шпинельного кристалла оказывает определенное влияние на формирование магнитоупорядоченного состояния при $T_M < T_C$. С учетом этого обстоятельства удалось классифицировать концентрационные магнитные фазовые переходы (реконструктивные переходы) в шпинелях. Все реконструктивные переходы в твердых растворах данного класса осуществляются через промежуточные структуры двух типов - либо неколлинеарную структуру, либо структуру типа опиковое стекло. Показано, что тип промежуточной структуры определяется характером дальнего магнитного порядка моноферритов, образующих конкретный твердый раствор.

ОБ ОЦЕНОЧНОМ СОСТОЯНИИ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА
В ФЕРРИТАХ-ШПИНЕЛЯХ

И. Л. Пихомова, В. А. Козлов, В. А. Граник, С. А. Костяк

Установлено экспериментальное и теоретическое исследование температурной зависимости, магнитокристаллической анизотропии и обменно-дипольного взаимодействия показано, что ионы Fe^{2+} в феррошпинелях могут находиться в двух различных орбитальных состояниях: синглетном (Φ_{21}) и дублетном (Φ_{22}) с остаточным орбитальным моментом $/I/$ соответственно, что позволяет ионы $Fe_{Ф21}^{2+}$ в октаэдрических позициях ферромагнитный вклад в обменное (В-В)-взаимодействие, который значительно отрицательный ниже некоторой температуры, связан во вторую константу K_2 магнитокристаллической анизотропии, способствующей эффективности термомагнитной обработки ферритами.

Уточнение методики определения констант магнитокристаллической анизотропии впервые позволило определить температурную зависимость трех констант магнитокристаллической анизотропии K_1, K_2, K_3 ферритов. Обнаружены четыре типа зависимости $K_2(T)$ в ферритах двухвалентное железо ферритах, обусловленные присутствием ионов Fe^{2+} в различных орбитальных состояниях. Поскольку вторая константа в такого рода соединениях велика, указанные особенности необходимо учитывать при изучении спин-переходных фазовых переходов.

Применение модели Слободянского для ионов Fe^{2+} к ионам позволило рассчитать температурные зависимости трех основных констант $K_1(Fe_{Ф21}^{2+}), K_2(Fe_{Ф21}^{2+}), K_3(Fe_{Ф21}^{2+})$ и показать влияние на них спин-орбитального параметра λ и эффективного обменного поля $H_{эф}$. Ставится вопрос о пересмотре утвердившихся представлений об основном состоянии ионов Fe^{2+} в ферритах.

/1/ Пихомова И. Л., Козлов В. А., Потакова В. А. Влияние орбитального состояния ионов Fe^{2+} на магнитную анизотропию ферритами. ЖТТ, 1980, т. 22, с. 3055-3059.

/2/ Slonczewski J. S. Anisotropy and Magnetostriction in Magnetic Oxides Journal of Applied Physics
vol. 32, p. 253S-263S

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ВТД МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

С НАЧАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ 20000 - 40000

Ю.А.Быков, В.М.Попов, Л.М.Соколенко, В.В.Чекалкин, Д.А.Прокошкин

Московское высшее техническое училище им. Н.Э. Баумана

В работе установлены и исследованы факторы, определяющие формирование высокого уровня свойств марганцево-цинковых ферритов при их изготовлении методом ВТД, на основе чего сформулированы условия достижения наивысших значений начальной магнитной проницаемости:

1. Обеспечение максимально высокой плотности материала.
2. Локализация микропримесей на границах зерен.
3. Получение ферритов с максимально большим размером зерен (выше 200 мкм).
4. Устранение внутренних напряжений, вызванных ВТД и существованием градиента температур по сечению изделия при их охлаждении.
5. Обеспечение стехиометрии феррита по кислороду.

Показаны пути наиболее полного обеспечения указанных условий учитываемые: специальную подготовку порошка, предварительную перетертость ВТД термическую обработку заготовок, физико-химические особенности изолирующей засыпки при высокотемпературном деформировании ферритов в карбидкремниевых прессоформах, геометрические параметры заготовок и рабочей полости прессоформы, режимы ВТД и последующего отжига в порошке окиси цинка или воздушной атмосфере.

Установлено, что при назначении режимов отжига ферритов после ВТД необходимо принимать во внимание исходный размер зерен ферритовых материалов. Мелкозернистые ферриты должны отжигаться при более низких температурах.

В работе показано, что для повышения начальной магнитной проницаемости требуется устранение поверхностного дефектного слоя, возникающего при механической обработке ферритов. Удаление слоя достигается травлением ферритов в кипящем 50% водном растворе соляной кислоты. Эффект травления наиболее сильно проявляется для ферритов с начальной магнитной проницаемостью 20000 и более.

С учетом всех перечисленных выше факторов создана технология получения марганцево-цинковых ферритов, обеспечивающая высокий комплекс свойств:

$$\mu_n = 20000 + 40000, H_c \leq 0,8 \text{ А/м}, B_m = 0,35 + 0,4 \text{ Тл}, \rho = 5,12 \text{ Мг/м}^3.$$

Для изготовления ферритов используются окислы металлов квалификации "хч".

МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $CoMn_xMn_{1-x}O_3$.

Попларинко Э.Г., Павлоцкий Я.В., Шефтель И.Т.

Ленинград

Изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости (в интервале 77-1000 К), электропроводности и термо-э.д.с. твердых растворов замещения $CoMn_xMn_{1-x}O_3$ (0 ≤ x ≤ 1). Эти материалы имеют структуру кристаллической решетки типа перовскита кубической модификации /1/.
 При добавлении ионов Mn^{2+} в исследованных твердых растворах температура антиферромагнитного упорядочения (точка T_N), а следовательно и парамагнитная температура Кюри θ_p стремятся к нулю. Эффективный магнитный момент также уменьшается. Значение μ^2 не соответствует теоретическим, рассчитанным в предположении, что все электроны ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} локализованы и дают чисто спиновый магнитный момент. Это соотношение получается в предположении, что локализованы только e_g -электроны, а e_g -электроны коллективизированы.
 Результаты исследования электропроводности и термо-э.д.с. соответствуют с этим предположением.

И.С. Воробьева, Т.П. Ульянова, С.К. Филатов, Я.В. Павлоцкий, Я.И. Шендерович, Г.С. СЗБ (1980).

ИЗМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ В СИСТЕМАХ $(Me_{1-x}Fe_x)_{1-\delta}O$ ($Me = Mn, Ni$) В ФОРМАЛИЗМЕ МЕТОДА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КВАЗИЧАСТИЦ

М.А. Динкина, В.Б. Фетисов, Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень
Институт народного хозяйства
Институт металлургии УНЦ АН СССР

Предложена модель окисных дефектных фаз типа $Me_{1-x}O$, объясняющая образование дефектных комплексов $(O_{1/2}, Fe^{2+}, O)_n$ /1,2/.
 Приводится расчет равновесного давления кислорода в зависимости от нестехиометрии x для $Fe_{1-x}O$ и $Mn_{1-x}O$.
 Показано, что для раствора $(Mn_{1-x}Fe_x)_{1-\delta}O$ в модель неособенности упорядочение атомов железа и марганца по узлам кри-

кристаллической решетки.

Результаты расчета концентрационной зависимости параметра δ стехиометрии при A_0 -спайт находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Литература

1. В.Б.Фетисов, Ю.П.Воробьев, А.Н.Мень. УХН, 53, 54, 607 /1979/
2. В.Б.Фетисов, Ю.П.Воробьев, М.А.Двинина, А.Н.Мень. УХН, 53, 54, 911 /1979/

В.И.Павлов, О.А.Новицкий, С.Н.Пастушков
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ
СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ



Проведено исследование влияния парциального давления кислорода P_{O_2} в атмосфере при синтезе, а также температуры термической обработки на кристаллическую структуру и магнитные свойства манганитов неодима и диспрозия.

Рентгеноструктурный и магнитный анализ исследованных соединений показал, что использованные условия синтеза и термической обработки не оказали существенного влияния на их кристаллическую структуру и магнитные свойства, как это наблюдалось в случае манганита лантана.

Исследования на Ca - замещенных манганитах неодима и диспрозия позволили установить, что изменение параметров кристаллической структуры в обеих системах носит сходный характер при изменении концентрации ионов Ca, однако в системе $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ структурные искажения снимаются при $x \sim 0,6$, тогда как во второй системе - при $x \sim 0,7$. Все образцы системы $Dy_{1-x}Ca_xMnO_3$ являются парамагнитными при температурах ниже 77 К, однако магнитная восприимчивость этих образцов уменьшается по мере увеличения концентрации ионов Ca^{2+} .

В системе $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ при содержании ионов Ca^{2+} 60% образцы характеризуются магнитным усраждением при $\theta_3 = 55 \text{ K} \cdot \text{Ca}^3$.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ
СПИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ СПИНЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА**

**В.Д. Бондарь, А.И. Мень, А.В. Либерман, А.М. Хасанов,
П.И. Буткин**

**Центральный государственный университет
Институт физики металлов УИЦ АН СССР**

Исследования по изучению распределения ионов по магнитнонеэквивалентным позициям в зависимости от состава и условий синтеза, проведенные для правильного понимания характера магнитного взаимодействия в таких сложных объектах феррошпинели. Однако, такие данные получены в основном для замещения катионной подрешетки, в то время как влияние анионов на магнитную структуру ферритов изучено слабо.

Нами проведены детальные мессбауэровские исследования влияния ионов фтора на магнитную структуру феррошпинелей $Li_x Fe_{2-x} O_{4-x} F_x$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Все изученные образцы характеризуются наличием большого числа магнитных состояний ионов Fe^{3+} , связанных с неэквивалентностью, как в катионной, так и в анионной подрешетках. Для разделения вкладов различных катионов и анионов магнитную СТС мессбауэровских спектров нами проведены измерения при наложении на образец внешнего магнитного поля. Полученные данные позволили установить, что для ферритов с $x \geq 0,2$ появляются магнитнонеэквивалентные положения ионов железа, локализованных как в тетраэдрах, так и в октаэдрических узлах решетки шпинели.

**Новые ферромагнитные полупроводниковые шпинели
в системе титхромит меди - титхромит галлия**

**В.В.Титов, И.А.Кеслер, И.В.Гордеев, П.М.Мельник
Ивано-Франковский институт нефти и газа/**

Проведено исследование синтеза, кристаллохимии, магнитных и электрических свойств системы твердых растворов α $Gd_{1-x} Cr_x S_4$ (1-x) $Gd_{1-x} Cr_x S_4$. Установлено, что в рассматриваемой системе существует непрерывный ряд твердых растворов шпинельной структуры. На основании данных РФА и РСА определена область кристаллографической

ческого упорядочения по типу 1:1 в тетраэдрической подрешетке шпинели / $0 < x < 0,55$ /, т.е. образцы в данном интервале состава кристаллизуются в пространственной группе $\bar{1}43m$. При $x > 0,55$ твердые растворы кристаллизуются в пространственной группе намагнетной шпинели $\bar{1}43m$. Расчет структурных параметров проводился на ЭМ 15ВСМ-5, что позволило определить координаты атомов и атомные расстояния катион - анион.

Исследование магнитных и электрических свойств образцов двух растворов дало возможность определить область ферромагнитного упорядочения с температурой Кюри выше комнатной и полупроводнивым типом проводимости / $0,54 < x < 0,6$ /.

Полученные данные позволили предположить, что частичное упорядочение катионов в тетраэдрической подрешетке является необходимым условием сохранения полупроводниковых свойств при высоких температурах магнитного упорядочения.

ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ ПОДЛОЖКИ В ФЕРРИТ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ

Т.Г.Аминов, Г.И.Гладков, В.Б.Медведников, Ю.Г.Саксонов
г.Рыбинск

Диффузия компонентов химического состава шпотовой подложки Mg и Si в марганец-цинковый феррит в процессе высокотемпературного спекания исследовалась с помощью рентгеновского микроанализатора "Спекс". На глубине 60-80 мкм катионы Zn не обнаружены, тогда как содержание катионов Mg на этой глубине достигает 1,5 вес. %.

Диффузия Mg в образец в больших количествах увеличивает прежде всего, среднее содержание примесей, что приводит к изменению электромагнитных свойств ферритов. Когда размеры сердечника малы, т.е. велика относительная /к массе/ поверхность контакта феррита с подложкой / S/m /, эти изменения могут быть весьма значительны. В частности, величина начальной магнитной проницаемости ферритов при изменении S/m от 0,4 до 1,2 см²/г уменьшается от 1800 до 1000.

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОАТОМНЫХ ГРАНАТОВ, ВАЖНЫХ ДЛЯ ЦДД

В.И. Киселев, В.И. Боробьев, В.М. Камышов, А.Н. Мень,
А.В. Полюков

Институт металлургии УИИ АН СССР, Свердловск

Рассматриваются возможности использования метода кристаллографического анализа (ЛЭД) для описания свойств многоатомных гранатов без учета и с учетом неэквивалентных позиций.

Рассматриваются различные полуэмпирические методы определения параметра решетки, магнитного момента, температуры для гранатов и их твердых растворов.

Приводится сравнение теоретических и экспериментальных данных структурных и магнитных характеристик многоатомных гранатов, близких по составу к материалам, используемым в ЦДД.

Обсуждаются перспективы использования ЛЭД и машинного эксперимента для прогнозирования свойств и выбора новых составов гранатов, перспективных для ЦДД.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

ФЕРРИТОВ В СИСТЕМЕ $Ba - Fe - Cr - O$

Г.В. Добровинский, Н.В. Митрова

Свердловский институт народного хозяйства, Свердловск

Образцы были получены керамическим методом. Экспериментальные значения соответствующих окислов перемещались в агатовой диаграмме. Ватом производится ступенчатый отклик и свечение в окислительной среде. Полученные образцы проходят рентгеноструктурный и дифракционный анализ на аппарате ДРОМ - 2. Кроме того фазовый состав проверялся с помощью микрорентгеновского анализа.

Была измерена электропроводность образцов различного состава в зависимости от температур. Получены корреляционные зависимости - свойства.

ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В МАГНИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРИТАХ С ПЕРЕМЕННОЙ ДЕФЕКТНОСТЬЮ ☉

А.В. Каспарович, В.А. Костин, В.М. Кулаков, С.С. Диндун

Институт физики АН Латвийской ССР, Саласпилс

В работе исследуется влияние радиационных дефектов на импульсные и динамические свойства магний-марганцевых ферритов.

Показано, что скопления радиационных дефектов уменьшают сигналы отклика импульсного перемангничивания по амплитуде и увеличивают их по длительности, что свидетельствует о замедлении процесса импульсного перемангничивания. Изменения параметров выходного сигнала сложным образом зависят от величины перемангничивающего поля, U образцов, содержащих радиационные дефекты, увеличивается динамическая коэрцитивная сила, увеличивается также коэффициент перемагничивания в слабых полях (гистерезисный участок), однако в более сильных полях коэффициент перемагничивания остается почти неизменным. Приведенное динамическое сопротивление в слабых полях уменьшается, а в более сильных полях почти не изменяется. Таким образом дефектность ферритов в основном приводит к увеличению коэрцитивной силы. Кроме того изменения динамических и импульсных свойств зависят от состояния остаточной намагниченности во время облучения.

Изменения импульсных и динамических параметров сравниваются с изменениями квазистатических параметров перемангничивания.

Мессбауровское исследование механизма образования лантан-титановых ферритов.

Бабанки А.И., Сафентьевский А.И., Теслянюк С.П.

Изучен механизм образования лантан-титановых ферритов в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в концентрационном треугольнике $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Получены мессбауровские спектры ядер железа-57 составов $t = 0,45$ и $t = 1$, синтезированных на воздухе при температурах в диапазоне 650 - 1160°C, а также ряда химических соединений, образующихся в рассматриваемой квазитройной системе. Кроме

Влияние алианса ионов титана на величину внутреннего магнитного поля рассматривается материалами в $t = 0; 0, 2; 0, 45; 0, 8$.

Результаты исследований дополнены результатами рентгеновского анализа синтезированных материалов.

Экспериментально обоснована модель механизма формирования двойных титановых ферритов через твердые растворы на границах соединений $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ и $Li_2Ti_{2,5}O_6$.

Уменьшение величины эффективного магнитного поля происходит при помехе содержания ионов титана вследствие разбавления.

№ 00.046; 641.1:549,761.6

√ Δ

Пущига В.Г., Петренко А.Г., Паченко В.П.,
Осыка Е.И., Исковский А.М.

ЯМР - ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТРОПНЫХ БАРИЕВЫХ ФЕРРИТОВ

Исследования ядерного магнитного резонанса μ_2^{57} исследованы бариевые ферриты со структурой магнетитомита. Образцы образованы высоким изостатическим давлением $P_0, 20 - 0, 54 / \text{ГПа}$ при различной удельной поверхности $S_{уд} - 1140 - 1140 \text{ м}^2/\text{кг}$ при различных температурах $T_{пр} - 1280 / \text{С}$.

Спектры ЯМР показали, что для образцов спрессованных с малой удельной поверхностью $S = 640 \text{ м}^2/\text{кг}$ неоднородность размера кристаллитов, разматрицированных в двойной структуре. Изменение частоты спектра свидетельствует о том, что образцы, полученные из порошков с $S = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ имеют максимальное количество однодоменных частиц, с $S < 640 \text{ м}^2/\text{кг}$ - увеличенное число многодоменных частиц, а с $S > 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ - частями в состоянии суперпарамагнетизма.

Изменение изостатического давления прессования влияет на ЯМР, но в меньшей степени.

Ширина спектра ионов железа в октаэдрических блоках в 1,2 - 1,5 раза шире линий от Fe^{3+} в тетраэдрических блоках, что возможно обусловлено большой неравномерностью распределения ионов железа на поверхности кристаллитов.

С увеличением температуры спектры до 1240°C увеличиваются по ширине, линии спектра сдвигаются в сторону низких полей, ширина линий уменьшается, что от прямо связано с сферолизацией кристаллической структуры гексаферрита бария.

КОМПЕНСАЦИЯ ОБЪЕМНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С КАТИОННЫМ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕМ В ШПИНЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ.

Э.Н.Кузнецов, В.Н.Богословский

Физико-технический институт АН УССР, Донецк

Кристаллы со структурой шпинели при высоких температурах допускают перераспределение ионов металлов между окта- и тетраэдрами их кристаллической решетки. Это перераспределение приводит к дополнительному (вервеевскому) изменению объема ΔV кристаллов. Эти ΔV для обращенных и нормальных шпинелей различаются по знаку. В результате в сложных ферритных изделиях могут возникать неоднородные упругие напряжения, влияющие на их свойства. Этому можно было бы избежать, если бы удалось компенсировать вервеевский вклад в объемные изменения шпинельных кристаллов.

Проведенный анализ показал, что прикладывая к кристаллам внешнее давление P , изменяемое в зависимости от температуры, то есть используя их сжимаемость, можно компенсировать вервеевский вклад, если сжимаемость обращенной шпинели будет выше сжимаемости нормальной. Оценка показала, что при этом могут потребоваться давления порядка 200 - 300 кбар.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ФЕРРИДОБРАЗУЩИХ ОКСИДОВ В РАСТВОРЕ $BaO - B_2O_3$

С.М.Кухарев, П.В.Селюков, Г.И.Шварцман

институт автоматизированных систем управления и радио-
электроники.

Томск

Проведены измерения электропроводности растворов-расплавов $V_2O_5 - Fe_2O_3 - BaO - B_2O_3$, $V_2O_5 - Fe_2O_3 - Ca_2O_3 - BaO - B_2O_3$, $NiO - ZnO - Fe_2O_3 - BaO - B_2O_3$ в растворителе $BaO - B_2O_3$ в области температур 1300-1620°С. Измерения проводились методом вольтметра-амперметра на перемен-

в диапазоне частот $20 \pm 2 \cdot 10^5$ Гц. Для исключения осаждения на поверхности кристаллов в пересыщенных растворах-расплавах предложена специальная программа охлаждения раствора-расплава. Выходу ради в переносе зарядов в расплаве $BaO - BaO_3$ при $0,1$ В. При добавлении в этот расплав ферритообразующих элементов электропроводность существенно не меняется. Вольт-амперная характеристика исследованных растворов-расплавов линейна до $0,1$ А / при больших токах происходит нагрев электродной поверхности. В области частот $10^3 \pm 2 \cdot 10^4$ Гц зависимость электропроводности от частоты незначительна и этот частотный диапазон применим для измерения электропроводности методом вольтметра-амперметра. С повышением температуры электропроводность монотонно увеличивается на исключенном участке от температуры насыщения / $T_{нас.}$ / до температуры / $T_{пл.}$ - $25/^\circ K$, на котором наблюдается повышение электропроводности.

Полученные результаты могут быть использованы для контроля качества раствора-расплава и разработки автоматически управляемых процессов выращивания кристаллов раствор-расплавным методом.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ- ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

Г.Г.Амминов, А.И.Егоров, В.Б.Медведников
г.Рыбинск

Рентгенофлуоресцентным методом исследовалось изменение химического состава в процессе высокотемпературного синтеза марганец-цинковых ферритов. Влияние этого изменения на электромагнитные свойства изучалось на кольцевых сердечниках диаметром от 4 до

Вспаривание цинка наблюдается выше $950^\circ C$ при пониженных парциальных давлениях кислорода. Исследование зависимости изменения элементов на сечении образцов дозволило определить средний химический состав сердечников различных типоразмеров после спекания. Установлено, что среднее содержание основных компонентов сердечников разных размеров из феррита марки 2000НМ1 после спекания может колебаться на 1 вес.%. Это приводит к изменению электромагнитных свойств изделий в широких пределах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИОПИНАЛЕЙ
СПЕКТРАЛЬНЫМИ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.В.Титов, В.И.Ковалив, П.М.Мельник, Р.М.Моргарт
Ивано-Франковский институт нефти и газа

Разработана методика и определены термодинамические функции ($\Delta H, \Delta S, C_p$) тиопиналей $ZnAl_2S_4, ZnCr_2S_4, CrAl_2S_4, Cu_{45}Ga_{45}Cr_2S_4, Me-Ga, In$). Расчет термодинамических функций произведен на основании ИК-спектров, снятых в диапазоне $400-30 \text{ см}^{-1}$. Проведена интерпретация ИК-спектров тиопиналей. ИК-спектры $ZnAl_2S_4$ и $ZnCr_2S_4$ содержат 4 основных полосы поглощения, в то время как для соединений $CrAl_2S_4, Cu_{45}Ga_{45}Cr_2S_4$ и $Cu_{45}In_{45}Cr_2S_4$ наблюдается и более полос. Проведено отнесение полос к определенным видам колебаний в решетке шпинели. На основании ИК-спектров рассчитаны релативная составляющая теплоемкости в диапазоне температур $50-300 \text{ К}$. оценена стандартная энтальпия образования и энтропия исследуемых соединений. Вклад термического расширения в теплоемкость определен на основании измерения коэффициента линейного термического расширения методом dilatометрии.

Теплоемкость исследуемых соединений определена также экспериментально с применением адиабатического калориметра. Полученные результаты в пределах погрешности эксперимента согласуются с расчетными, что свидетельствует о корректности определения термодинамических функций тиопиналей методом ИК-спектроскопии. Значения теплоемкости $C_p / \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$ тиопиналей $ZnAl_2S_4, ZnCr_2S_4, CrAl_2S_4, Cu_{45}Ga_{45}Cr_2S_4$ и $Cu_{45}In_{45}Cr_2S_4$ при 298 К равны соответственно $144,7 \pm 4,5; 149,9 \pm 4,5; 148,8 \pm 4,5; 159,7 \pm 5,5; 157,9 \pm 5,5$.

На основании экспериментальных данных описана температурная зависимость теплоемкости в интервале $298 - 650 \text{ К}$ по уравнению Майера-Келли, коэффициенты которого рассчитаны по стандартной программе на ЭВМ "Mettler". Уравнения $C_p / \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$ для $Cu_{45}Ga_{45}Cr_2S_4$ и $Cu_{45}In_{45}Cr_2S_4$ соответственно приведены ниже:

$$C_p = 171,07 + 10,92 \cdot 10^{-5} T - \frac{13,01 \cdot 10^5}{T^2}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

$$C_p = 162,87 + 24,28 \cdot 10^{-5} T - \frac{11,01 \cdot 10^5}{T^2}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ $Li-Ti$ ФЕРРИТА МЕТОДОМ ЯГР

М. И. Короткова, И. И. Марчин, А. П. Сафьянцевский

Измерения были проведены с источником Co^{57} в постоянных скоростях. Регистрировались отношения N_+/N_- и N_0/N_- (N_{∞} , N_+ , N_- - бесконечная, положительная и отрицательная скорости соответственно). Прибор позволял определять положение линий с точностью 0,02 м/сек с помощью статистики $N = 10^6$ импульсов.

Измерялись спектры образцов, синтезированных при температурах $T_{оп} = 450, 750, 950$ и $1050^\circ C$. Обнаружено, что при $T_{оп} = 450^\circ C$ в продуктах синтеза появляется Li -феррит (локальное поле $H_{эфф} = 507$ кВ). При $T_{оп} = 750^\circ C$ линии Li -феррита уширены и разделены с соответствующими полями $H_{эфф} = 50^\circ C$ кВ. При $T_{оп} = 950$ и $1050^\circ C$ спектр состоит из четырех секторов, при этом получены $H_{эфф} = 490, 485, 470, 454$ кВ.

Полученные данные по исследованию магнитной структуры позволяют сделать предположение, что введение диамагнитных ионов Ti^{4+} в структуру Li -феррита, не только уменьшает величину локального магнитного поля на ядрах Fe^{3+} , но и приводит к появлению магнетнонеэквивалентных положений тетраэдров железа с собственными локальными магнитными полями. Замещение одного иона Fe^{3+} магнитным ионом Ti^{4+} , уменьшает $H_{эфф}$ на 15 кВ. Приведенные данные свидетельствуют о том, что ионы Ti^{4+} участвуют в косвенном сверхтонком взаимодействии.

О МАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ КАТИОНОВ МАРГАНЦА В РАВНОВЕСНЫХ СПЛАВАХ

В. П. Баркатов, Д. В. Голышев, В. Ф. Балакирев
Институт металлургии УИЦ АН СССР

Предполагается, что несмотря на высокое значение четвертой степени окисления марганца, в богатых трехвалентным марганцем сплавах в равновесных условиях кубическая симметрия структуры может быть нарушена в результате реакции электронного обмена

$2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$, ведущей к уменьшению упругой энергии решетки, и, видимо, весьма значительной в случае высокой концентрации антеллеровских ионов Mn^{3+} в октаэдрах, создавших локальные деформации структуры в условиях разупорядочения одноосной ориентации искаженных октаэдров тетрагональной фазы.

С учетом вышеприведенной реакции, а также энергий предпочтения катионов Mg^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} к тетраэдрическому и октаэдрическому анионному окружению предлагается модель образования кубической и тетрагональной областей гомогенности шпинельных фаз и области их несмешиваемости /на воздухе/ в системе $Mg-Mn-O$, прогнозируется распределение катионов в них.

Методом высокотемпературного рентгеновского структурного анализа определены концентрации катионов Mg, Mn в неэквивалентных катионных подрешетках на низкотемпературной границе области гомогенности кубической фазы на воздухе.

Обнаружено удовлетворительное совпадение прогнозируемых и экспериментальных значений параметров катионного распределения.

ИСПАРЕНИЕ И СУБЛИМАЦИЯ ЦИНКА ПРИ СПЕКАНИИ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

Т.Г.Аминов, В.Б.Медведев, В.В.Солтык
г.Рыбинск

Рентгенофлуоресцентным методом исследовалось распределение концентрации катионов цинка по сечению таблеток из марганец-цинковых ферритов различных составов. Спекание таблеток проводилось на воздухе с последующим охлаждением по компьютерной программе, обеспечивающей пониженное парциальное давление кислорода. Это создавало благоприятные условия для испарения цинка с поверхности таблеток с большим его содержанием и обеспечивало вытекание паров цинка в газовой фазе. Метод исследования позволял измерять химический состав поверхности таблеток. Для измерения химического состава внутренней области таблеток предварительно сублимировалась ее поверхность с

Обнаружено обогащение цинком поверхности таблеток, имеющих до спекания малое или нулевое /марганцевый феррит/ содержание цинка. Полученные результаты объясняются сублимацией паров цинка из газовой фазы на поверхность таблеток и его диффузией в объем феррита.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАНГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

И.Т.Шефтель, И.В.Строкан, В.Г.Прохватиллов, Ю.Л.Костиков,
В.И.Иванов, Я.Д.Шайович, Р.А.Звинчук

Ленинград

Приводятся результаты исследования изменений кристаллической структуры шпинелей $CuMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$ и $MnCo_2O_4$, а также материалов на основе тройных оксидов Mn, Co , Ni и Mn, Co, Cu в результате длительной термообработки материалов (до 7000 ч) при 200°C и длительного (до 13 лет) хранения их в нормальных условиях. Исследования выполнены методами рентгенографического фазового анализа, электронной и просвечивающей электронной микроскопии, а также ЭСХА-микроскопии.

Установлено, что в нормальных условиях и при температурах до 200°C кубическая шпинель $CuMn_2O_4$ метастабильна и постепенно переходит в тетрагонально искаженную шпинель с последующим распадом и образованием фазы $\delta-Mn_2O_3$.

Наиболее стабильны шпинели $NiMn_2O_4$ и $MnCo_2O_4$ и материалы, легированные на их основе (тройные твердые растворы). Имеет место изменение валентных состояний марганца и меди в результате термообработки $CuMn_2O_4$ и $NiMn_2O_4$ при 200°C.

Установлена хорошая корреляция между наблюдающимися изменениями кристаллической структуры материалов и стабильностью термофакторов, изготовленных на их основе.

ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Р.Д.Добровинский, Ф.А.Ищенко,

М.Т.Варшавский, А.Н.Мень

Свердловский институт народного хозяйства

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Влияние газовой фазы на состав и свойства гомогенных ферритов является одним из важнейших факторов, который необходимо учитывать при их производстве. В настоящей работе сделана попытка на основе коррелятивных связей структуры, состава, дефектности гомогенных ферритов установить связь с составом газовой фазы.

В основу положены следующие представления области гомогенизации феррита:

1. Структура, состав и свойства компонентов при описании данного нестехиометрического соединения или раствора остаются неизменными, меняется только лишь соотношение между ними, причем одни компоненты могут исчезать, а другие появляться по мере изменения состава и дефектности.
2. Взаимодействия между атомами, ионами и точечными дефектами вложены внутри компонентов, поэтому они не взаимодействуют друг с другом.
3. Свойство твердого раствора выражается как аддитивная сумма вкладов свойств компонентов раствора.
4. Твердые продукты реакций диссоциации или окисления феррита не выпадают в виде самостоятельных фаз, а растворяются в исходной, образуя дефектный раствор.

Состав и строение дефектов в соединениях
 $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ со структурой граната

Ю.П.Костиков, А.И.Леонков

Институт химии силикатов им.И.В.Гребенникова АН СССР

Исследованы поверхностные образования в соединениях $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ методом рентгеноэлектронного спектрального анализа. Локальность анализа по глубине образца 7-10 нм.

Экспериментально установлено, что в соединениях со структурой граната $A_3B_5O_{12}$ на дефектах образуются микроструктуры типа перовскита ABO_3 . Микроструктуры ABO_3 возникают на поверхности образца и пор, на границах кристаллов, блоков и на дислокациях, т.е. в зонах концентрации дефектов. Образование микроструктур ABO_3 на дефектах в соединениях типа $A_3B_5O_{12}$ определяется термодинамической предпочтительностью их формирования в зонах искажения матрицы, т.е. в микроучастках с избыточной энергией.

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $Mn-V-Fe-O$
МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОНЕЙТРОГРАФИЧЕСКОГО И МАГ-
НЕТОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.

Н. И. Пономарев, Р. Г. Захаров, А. А. Бепеткин

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Ионы дивалентности, входящие в твердые шпинельные растворы системы $MnFe_2O_4 \cdot xV_2O_5$, обладают переменной валентностью, что в значительной мере затрудняет экспериментальное определение распределения катионов по кристаллографически неэквивалентным позициям.

На примере исследования ряда квазибинарных систем твердых растворов, таких как $(MnFe_2O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$; $(MnFe_2O_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$; $(MnFe_2O_4)_c(Mn_2VO_4)_{1-c}$; $(MnFe_2O_4)_c(MnV_2O_4)_{1-c}$; $(Mn_2VO_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$ и магнетохимического подхода к анализу данных систем, базирующегося на экспериментальном определении локализации ионов в тетра и окта узлах шпинельной решетки. Установлены границы применимости данного метода при оценке распределения и валентности ионов в вышеприведенных системах. Обсуждаются экспериментальные данные по распределению катионов в квазибинарных системах $(Mn_2VO_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$; $(MnV_2O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$; $(Fe_2VO_4)_c(MnV_2O_4)_{1-c}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ С ПОМОЩЬЮ ЯМР В СВЕРХ-
ТОНЫХ ПОЛЯХ

В. В. Котов

Институт металлофизики АН УССР, Киев

Методом янгульсного ЯМР от ядер Mn^{55} в сверхтонких полях исследовались марганец-цинковые ферриты переменного состава. Обычно, положение центральных линий спектра определяется валентностью подрешеток, в то время как ширина линии дает информацию о величине сверхтонких полей на ядрах /локальной намагниченности/. Поскольку основной вклад в сверхтонкое взаимодействие

дает первая координационная сфера, то форма линий спектра МР характеризует отклонение распределения ионов марганца и цинка от стехиометрии в ближайшей координационной сфере.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Co}_2\text{TiO}_4 - \text{Mn}_2\text{TiO}_4$.

А.М.Янкин, В.И.Двинин

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Синтезирован непрерывный ряд твердых растворов со структурой шпинели в системе $\text{Co}_2\text{TiO}_4 - \text{Mn}_2\text{TiO}_4$. Найдена концентрационная зависимость параметра кристаллической решетки. В ряде твердых растворов обнаружена значительная область гомогенности.

Проведено восстановление некоторых составов при разных температурах. Определены механизм и парциальное давление кислорода при различных ступенях восстановления.

Выведены формулы для расчета активностей компонентов твердого раствора. Рассчитаны термодинамические функции реакций восстановления и образования некоторых соединений.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА В ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Камиллов И.К., Алиев Х.К., Магомедгажиев Х.И., Самаров А.М.
Дагестанский государственный университет
367008, Махачкала

В ферритах-гранатах $R_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ /где $R - \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Ho}$ и т.д./ исследованы фазовые переходы второго рода вблизи точки Кюри в слабых магнитных полях / $H \ll H_a$ - поле анизотропии/. Исследованиями намагниченности, восприимчивости и коэффициента поглощения ультразвуковых волн показано, что вблизи точки Кюри в магнитном поле, направленном вдоль кристаллографических осей типа $\langle 100 \rangle$ фазовый переход II рода не разрушается полем. Температура перехода, при этом, смещается в сторону низких температур с ростом H .

Экспериментальные данные интерпретированы на основе тео-

переходов II рода Ландау, применение которой к оптически анизотропным кубическим кристаллам приводит к зависимости [1]

$$T_c(H) = T_c(0) - \left(\frac{2\beta}{\alpha}\right)^2 \cdot \left(\frac{H}{4K}\right)^2 \quad /1/$$

$T_c(0)$ - температура перехода в магнитном поле, K - константа оптической анизотропии, которая не зависит от T и H , α и β - эмпирические коэффициенты.

Экспериментальная H - T диаграмма для анизотропных четырехкристаллов $R_0Fe_5O_{12}$ находится в хорошем согласии с диаграммой, вытекающей из зависимости /1/.

Wojcik and J. Riamut. Acta Phys. Pol., A 45, 756, 1974.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МАТРИЦЕ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРИТОВ

КИРИЧОК П.П., ДИНАТОВ П.В., ОБУХОВА А.М.

При изготовлении ферритовых изделий в промышленных условиях большое значение имеет повторяемость свойств ферритов. Повторяемость свойств, как известно, ферритовых материалов в значительной мере определяется качеством исходного материала, технологией изготовления, химическим составом порошков.

Целью настоящей работы является изучение влияния нестехиометрии и лития на кристаллоструктурные и электронные свойства литий-марганцевого феррита. Влияние нестехиометрии по марганцу и литию, литий-марганцевый состав, искажения кристаллической решетки, размеры зерна, микроискажения исследовалось в интервале температур от 20 до 1200°C.

Исследование проводилось по данным рентгеноструктурного анализа, рентгенофлуоресцентного положения K -края поглощения железа литий-марганцевого феррита, микроискажений и размеров блоков кристаллической структуры матрицы, валентного состояния иона железа.

В результате проведенной работы определен состав высокоэлектронного термостабильного материала с CM для ферритовых изделий с определенной конфигурацией со стабильно воспроизводимыми электромагнитными свойствами внутри промышленной партии.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОДНОФАЗОВЫХ ЛИТИЙ-НИКЕЛЬНЫХ И ЛИТИЙ-КОБАЛЬТОВЫХ ФЕРРИТОВ-НИКЕЛЬНЫХ

В. В. Цеткин, Д. П. Воробьев, А. Н. Мень

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Методом твердофазной химической реакции по ампульной диле, позволяющей удерживать летучий фторсодержащий компонент в стазе соединения, получены ферриты-никель, отвечающие химическим формулам:



Однофазные никельные растворы удалось получить в выбранной методике синтеза вплоть до $c \leq 0,7$.

Проведено исследование концентрационных зависимостей метра элементарной ячейки, магнитного момента и температуры. Во всех системах установлено уменьшение этих величин с увеличением концентрации раствора, что обусловлено как дивалентным характером катионных узлов с локализацией Li^+ в октаэдрах, заменой части ионов O^{2-} на F^- в анионном остове соединения.

В ИК-спектрах исследуемых составов отсутствует заметный сдвиг максимумов полос поглощения, а также наличие дополнительных максимумов при $c > 0$ по сравнению с исходными никелем и кобальтовой ферроникелью, что свидетельствует об отсутствии литий-содержащих составов структурного увардования, характерного для литиевого феррита.

В рамках методов Пуа, Неадя и кластерных компонентов проведен анализ полученных экспериментальных концентрационных зависимостей $\Omega(c)$ и $M(c)$, оценено катионное распределение, в частности, дано объяснение характерному п' лому в зависимости при $c \approx 0,06 - 0,1$, связанное с реальной локализацией ионов двухвалентного металла до и после отмеченного значения концентрации.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННОГО ОРТОФЕРРИТА САМАРИИ

М. Башниров, А. В. Либерман, М. М. Лукина, А. С. Хасанов

Казанский государственный университет

Ферриты являются одними из наиболее простых антиферромагнетиков со структурой перовскита. Магнитную структуру ферритов при температурах выше гелиевых образуют две подсетки ионов, которые можно объединить в две эквивалентные подрешетки. Это приводит к тому, что магнитный спектр образцов ортоферритов $MeFeO_3$ (где $Me = Co, Sm$ и т. д.) при комнатной температуре представляет собой хорошо разрешенный всемановский секстет с шириной линий. Такая простая магнитная структура делает ферриты удобным объектом для исследования характерного упорядочения в кристаллах с суперобменным взаимодействием между магнитными ионами. Это стимулировало проведение большого числа мессбауэровских исследований ортоферритов при замещении части ионов железа диамагнитными катионами. Магнитная структура ферритов определяется не только числом, но и характером активных обменных связей, поэтому представляет интерес влияние замещений ионов железа в ферритах другими магнитными катионами. С этой целью проведены детальные исследования магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров ортоферритов самарии, в которых часть ионов железа замещена на ионы Mn^{2+} ($SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, где $x = 0,1,0,2,0,3,0,4,0,5$). Ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} имеют одинаковую электронную конфигурацию - $3d^5$, однако величина обменного взаимодействия в цепочках связей $Fe - O - Fe$ и $Mn - O - Fe$ различна. Это приводит к появлению ряда магнитнонеэквивалентных положений Fe^{3+} и увеличению числа всемановских секстетов магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров исследуемых образцов. Проведены оценки изменения величины локального магнитного поля на ядрах ионов железа при замене ионов на Mn^{2+} в числе ближайших соседей иона железа. Представление результатов исследований с аналогичными ферритами со структурой шпинели.

ВЛИЯНИЕ АНИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ ОРТОФЕРРИТА ДИПРОЗИЯ

Ш.Ш.Ваширов, А.В.Либерман, М.М.Лукина, А.М.Хасанов

Казанский государственный университет

Диспрозиевый ортоферрит $DyFeO_3$ является типичным представителем антиферромагнетиков со структурой перовскита. Магнитная структура таких ферритов в основном определяется суперобменным взаимодействием между ионами железа, расположенными в двух эквивалентных подрешетках. Роль редкоземельной подрешетки существенна только при низких температурах. В силу этого на примере ортоферритов удобно исследовать влияние замещений на характер обменного взаимодействия магнитными ионами. Такие исследования выполнялись различными авторами для замещения части ионов Fe^{3+} диамагнитными ионами в широком диапазоне концентраций. Однако, поскольку величина суперобменного взаимодействия существенно зависит от ковалентности связи железо-лиганд, влияние замещения иона O^{2-} на другие ионы (F^{-} , S^{2-} и т.д.) может выявить многие существенные особенности обменного взаимодействия магнитных окислах.

С этой целью нами проведены исследования магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров монокристаллов $DyFe_{1-x}Ni_xO_{4-x}F_x$ ($x = 0; 0,1; 0,24$).

Проведенные исследования позволили проследить за изменением характера магнитного упорядочения при увеличении концентрации ионов F^{-} .

Показано, что наличие ионов Ni^{2+} и F^{-} в составе ортоферрита диспрозия приводит к увеличению числа магнитных неэквивалентных положений ионов железа. Проведено разделение вкладов от ионов F^{-} и Ni^{2+} в образование магнитных подрешеток, что позволило оценить влияние ионов F^{-} на характер магнитного упорядочения в ортоферритах.

НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ ФЕРРОГРАНАТОВЫХ ПЛНОК С ДИФФУЗИОННЫМ ВНЕДРЕНИЕМ

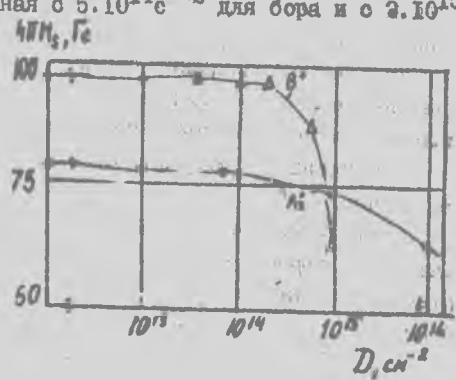
А.И. Акуфьев, Л.И. Летюк, А.В. Маркьяло, Л.И. Гранявичюс
Московский институт стали и сплавов, Москва

Одним из затруднений, связанных с использованием магнитооднородных кристаллов в качестве среды-носителя ЦМД, является наличие "жестких" доменов, обладающих аномальными свойствами, которые приводят к существенному снижению уровня характеристик усредненной ЦМД. Для подавления магнитотвердых ЦМД, а также создания свободных каналов распространения, широкое применение находит имплантация.

Изучено влияние ионной имплантации на намагниченность ферритовых пленок состава $(Y_{1-x}Fe_x)_2(FiGa)_zO_{12}$. Имплантировались ионы Al^+ и B^+ на ускорителе "Безувий-1". Al^+ внедрялось с энергией 125 кэВ, а ионы B^+ - 100 кэВ. Дозы варьировались в пределах 10^{13} - 10^{16} см⁻². Намагниченность измерялась на универсальной магнито-оптической установке, принцип работы которой основан на использовании эффекта Фарадея.

В работе впервые получены зависимости намагниченности насыщения феррогранатовых пленок от дозы внедренных ионов /см. рис. Установлено, что, начиная с $5 \cdot 10^{14}$ см⁻² для бора и с $2 \cdot 10^{15}$ для аргона, происходит резкое уменьшение намагниченности насыщения. Существует пороговая доза, зависящая от энергии и типа иона.

Показана возможность эффективного управления намагниченностью насыщения с помощью качества феррогранатовых пленок с ЦМД при имплантации через газопровод.



Зависимость намагниченности насыщения пленок от доз внедренных ионов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ-РАСПЛАВОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ЭПИТАКСИИ ПЛЕНОК Ca-Ge - ЗАМЕШЕННЫХ ФЕРРОГРАНАТОВ

В. Г. Андреев, О. А. Бузанов, И. А. Красин, Л. М. Леток, Е. И. Николаев

Московский институт стали и сплавов, Москва

Исследованы свойства растворителей на основе системы $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ и механизмы коррозии Pt в этих растворителях при температурах $< 1200^\circ\text{C}$. Установлено, что зависимость скорости коррозии Pt от температуры имеет минимум при 1000°C , увеличиваясь как с понижением, так и с повышением температуры от указанной. Предложены механизмы коррозии платины в расплавах, содержащих PbO .

Обосновывается использование растворителей с повышенным содержанием B_2O_3 . Для таких растворителей характерно увеличение растворимости феррогранатов, уменьшение зависимости скорости роста пленки от величины переохлаждения, уменьшение коррозии Pt и летучести PbO . Однако при этом возрастает прилипание расплава к вырешенной пленке, что диктует содержание B_2O_3 в указанных растворителях.

Предложен модифицированный растворитель на основе $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$ с повышенным содержанием B_2O_3 / до 25% масс. Применение этого растворителя позволило снизить зависимость скорости роста пленок от величины переохлаждения расплава в 3 раза, уменьшить коррозию Pt в 15 раз и летучесть PbO в 6 раз. При этом заметного прилипания растворителя к пленке не наблюдалось. Замечено устойчивое повышение воспроизводимости свойств эпитаксиальных пленок при сохранении их уровня на заданном.

Исследовано влияние вязкости расплава на процессы нарастания пленок.

Эпитаксиальное нарастание пленок осуществлялось по так называемой *dipping* - технологии, основанной на горизонтальном погружении расплава подложки, враждающейся со скоростью 60 - 100 об/мин.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ $3d$ - ЭЛЕКТРОНОВ В

$CuCr_{2-x}V_xS_4$ МЕТОДОМ ЯМР

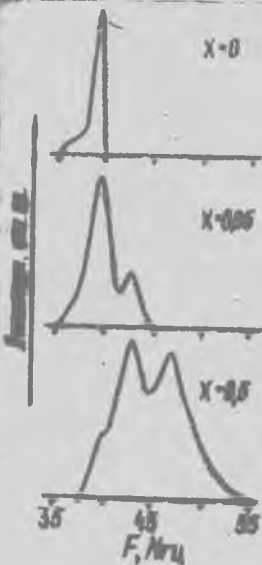
Шемяков А.А., Прокопенко В.К., Прохоренко Д.И.

(Донецкий физико-технический институт АН УССР),

Калинников В.Т., Губокая Г.Ф., Монашкова Т.К.

(Институт общей и неорганической химии АН СССР, г.Москва)

Магнитные и электрические свойства халькогенных шпинелей определяются электронными конфигурациями ионов. Наиболее полную информацию об распределении $3d$ - электронов может дать метод ядерного магнитного резонанса, так как эти электроны определяют величину локального поля на ядрах магнитоактивных ионов.



Нами в шпинельной системе $CuCr_{2-x}V_xS_4$ ($x=0-0,5$) методом ЯМР измерены локальные поля на ядрах ионов меди и хрома при температуре 1,8 К. Спектр ЯМР $CuCr_2S_4$ состоит из одной линии, относящейся к ионам $Cr^{3,5+}$, на частоте 39,6 мГц (рис.) и двух линий от ионов Cu^+ на частотах 102 мГц и 109 мГц. При замещении ионов хрома ионами ванадия в спектре ЯМР Cr^{53} появляются две дополнительные линии, частоты которых не изменяются от "x", перераспределяются лишь их интенсивности. В спектре ЯМР меди при этом появляется дополнительная широкая линия, в диапазоне частот 70-100 мГц. При $x > 0,2$ в спектре ЯМР меди наблюдаются еще две линии на частотах 58 мГц и 63 мГц.

В работе показано, что линия ЯМР на частоте 43 мГц обусловлена ионами хрома с электронными конфигурациями $3d^3$. Линия в диапазоне частот 70-100 мГц относится к ионам Cu^+ , а линии на частотах 58 и 63 мГц к ионам Cu^{2+} . Исходя из этого и результатов измерений магнитных моментов следует, что ионы меди при концентрациях $x < 0,25$ находятся в состоянии с $3d^1$ конфигурацией (V^{4+}), а при $x > 0,25$ наряду с ионами V^{4+} появляются ионы V^{2+} . Показано, что ионы V^{4+} упорядочиваются ферромагнитно, а ионы V^{2+} антиферромагнитно во отношении к ионам хрома.

Спектр ЯМР Cr^{53} в $CuCr_{2-x}V_xS_4$

а линия на частоте 47 мГц ионами хрома с конфигурацией $3d^3$. Линия в диапазоне частот 70-100 мГц относится к ионам Cu^+ , а линия на частотах 58 и 63 мГц к ионам Cu^{2+} . Исходя из этого и результатов измерений магнитных моментов следует, что ионы меди при концентрациях $x < 0,25$ находятся в состоянии с $3d^1$ конфигурацией (V^{4+}), а при $x > 0,25$ наряду с ионами V^{4+} появляются ионы V^{2+} . Показано, что ионы V^{4+} упорядочиваются ферромагнитно, а ионы V^{2+} антиферромагнитно во отношении к ионам хрома.

Влияние химического состава на кристаллохимические и магнитные характеристики твердых растворов в системе Mn-Co-Fe-O

Чалми В.П., Пыкова Е.В., Везиш П.А., Кузнецкий В.П.
/ Институт общей и неорганической химии АН УССР г.Киев /

Методами химического анализа, рентгенографии, массоспектрометрии и магнитных измерений исследованы структурные превращения в системе гидроксидов марганца/II/, кобальта/II/ и железа/III/, отвечающей составу $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, где $x=0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$; распределение катионов по кристаллохимическим позициям шпинели и изменение валентного состояния элементов в зависимости от соотношения гидроксидов и режима их термической обработки.

Изучено изменение параметров кристаллической решетки и магнитных характеристик системы в шпинельной области.

В результате исследования установлено:

В зависимости от состава однофазный шпинельный продукт кристаллизуется при температурах 1000-1200°C. По данным ИТР при изменении соотношения гидроксидов марганца и кобальта отмечается перераспределение ионов Fe^{3+} по структурным позициям шпинели.

Для всех вышеназванных составов приводятся кристаллохимические формулы.

Отсутствие катионов Fe^{2+} на массоспектрометрических спектрах, снятых с образцов в процессе формирования кристаллической структуры феррита для всех изучаемых составов, свидетельствует о том, что в данной системе железо не участвует в окислительно-восстановительной взаимодействии.

Концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки и магнитных характеристик имеют аддитивный характер, указывающий на сохранение коллинеарной магнитной структуры в образующихся твердых растворах /1/.

Полученные результаты представляют интерес в связи с синтезом магнитных материалов.

Литература

1. Л.И.Рабкин "С.А.Сонкин, Б.И.Зиньков. Ферриты, I, "Энергия", М.

**ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УМЕНЬШЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ
ФЕРРИТА-ГРАНАТА $Y_3Fe_5O_{12}$ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР**
А.В.Баленький, С.А.Дрьев, Ю.Г.Дскевич, С.И.Ишук

Львовский политехнический институт

По методике /1/ выполнены магнитные измерения и рассчитаны параметры $B_s, H_s, B_r, H_c, B_s/B_r, H_c/H_s, J_s, J_r$, удельная намагниченность C_s и число витков Бора, приходящихся на одну формульную единицу N_B при температурах 293°K и 77°K (табл.1).

Табл. 1.

Температура	B_s (Г)	H_s (А/м)	B_r (Г)	H_c (А/м)	B_s/B_r	J_s (А/м)	C_s ($\frac{B_s \cdot 10^3}{H_s}$)	N_B (μ_m)
293 К	0,212	673	0,122	117	0,57	$168 \cdot 10^3$	39,0	5,1
77 К	0,252	2232	0,210	792	0,87	$198 \cdot 10^3$	46,0	6,0

С понижением температуры от 20°С до -196°С наблюдается возрастание коэрцитивной силы в 6 раз, возрастает B_s , наблюдается существенное увеличение потерь на перемагничивание.

Выполнены дифференциальным методом /2/ измерения температурной зависимости намагниченности от температуры 77 К до точки Кюри, равной $T_K = (437 \pm 2) K$. В интервале температур 160-180 К обнаружена область резкого уменьшения намагниченности - область размытой точки компенсации /3/. Размытость точки компенсации можно связать с температурными зависимостями намагниченностей d и e ионов феррита-граната в данном интервале.

Мессбауэровские спектры граната $(Y_3Fe_5O_{12})_x$ представляют собой наложение нескольких ферромагнитных картин, соответствующих ионам Fe^{2+} в октаэдрической подрешетке и неэквивалентным положениям ионов Fe^{3+} в тетраэдрической подрешетке. При $T=293 K$ значение $H_{гипер} = 10$ кЭ, значение $H_{гипер}$ для неэквивалентных тетраэдрических положений лежат в пределах от (303 ± 15) кЭ до (374 ± 15) кЭ.

При замене одного магнитного соседа на диамагнитный в ближайшем ближайшем окружении тетраэдрического иона Fe^{3+} поле на его ядро уменьшается в среднем на 33 кЭ.

Литература :

1. Н.Н.Карелин, Ю.Г.Дскевич. Сб. "Электрическая электроника", изд. Львов. ун-та, вып. 6, '75 (1973).
2. Н.Н.Карелин, М.М.Пидора. Измерительная техника, №2, 53 (1972).
3. К.Н.Белоз. ЖЭТФ 41, 3(9), 692 (1961).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ОЛОВЯНЫХ ФЕРРИТОВ.

Ю.Г.Докевич, С.И.Кшук

Львовский политехнический институт.

Методом керамической технологии синтезированы и исследованы по методике /1/ магнитные свойства твердых растворов ферритов шпинелей $B_{1-x}Li_xSn_xO_4$ в зависимости от содержания олова x при температурах 76 К и 193 К. Отмечено плавное монотонное увеличение B_s и B_r . ППГ является функцией состава и высоким значением B_s/B_r соответствуют малые значения H_c .

Температуры Кюри θ_c образцов, определенные методом экстраполяции температурных зависимостей намагниченности $J_s(T)$ на участке резкого спада J_s к оси температур, лежат в интервале 640-700 К. Отмечено удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими значениями θ_c , найденными на основе статистической модели Джиллео /3/, учитывающей только междоузельное взаимодействие (расхождение не превышает 30°C).

Для данных составов значения результирующих магнитных моментов μ_{eff} , приходящихся на одну формульную единицу (молекула феррита) /3/, рассчитанные по величинам намагниченностей, приведенным к абсолютному нулю температур в соответствии с приближением Блоха /4/, изменяются от 2,5 до 0,7 μ_B .

Определено катионное распределение ионов Li и Sn в шпинели и отмечено частичное вхождение ионов лития в тетраэдрическую подрешетку (для $x = 0,4$ 17% лития находится в тетраэдрах).

Литература :

1. Н.Н.Карелин, Ю.Г.Докевич. Сб. "Физическая электроника" изд. Львов. ун-та, вып. 6, 76 (1973).
2. M.A. Gillet. *J. Phys. and Chem. Solids*, 1960, №1-2, 33-39.
3. Таблицы физических величин. Справочник под ред. И.К.Калана. М., Атомиздат., 1976, с 1008.
4. Я.Смит, Х.Вейн. Ферриты. М., изд. ин. лит., 1962.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТОВ

Н.М.Лукина

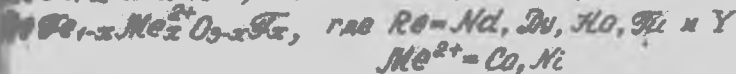
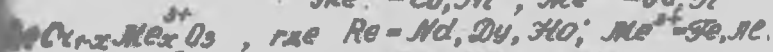
Московский государственный университет, Москва

Замещенные редкоземельные ортоферриты / с искаженной структурой оксита / представляют большой интерес благодаря своим физическим и магнитооптическим свойствам и перспективам практического применения.

Методом раствор-расплавной кристаллизации получены системы кристаллов катионзамещенных ортоферритов и ортохромитов.

Первые выращены монокристаллы фторзамещенных ортоферритов, при осуществлено одновременно частичное катионное и анионное замещение фтором / замещения.

Получены монокристаллы ортоферритов и ортохромитов со следующими формулами:



Катионный состав монокристаллов определялся рентгеноспектральным методом с помощью спектрометра-дифрактометра "Гейгерфлюк".

Получение монокристаллов замещенных ортоферритов связано с определенными трудностями, обусловленными: сдвигом равновесия в пользу кристаллизации граната, либо пониженными и количественными различиями при замещении железа на такие ионы, как Al, Ga, In, Mn .

Выявлены закономерности монофазной кристаллизации замещенных ортоферритов.

Найдены графические зависимости между количеством замещенных ионов в кристаллах и ихте. Установлены пределы замещения этими ионами $Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ в редкоземельных ортоферритах.

Определены параметры решетки монокристаллов фторзамещенных ортоферритов.

РАСЧЕТ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СУШИЛОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВЫХ ПРЕССПОРОШКОВ

А.А.Поляков, А.А.Уртаев

Авиационный технологический институт г. Рыбинск

Известны два метода расчета распылительных сушилок - по материально-тепловому балансу /1/ и геометрическим размерам факела распыления /2/. На распылительные сушилки имеется ГОСТ 18906-77, который регламентирует типы, основные параметры и размеры сушилок и приводит приближенные расчеты габаритов. Существующие методики расчетов разработаны лишь для водных суспензий с относительно невысокой концентрацией твердой фазы, а сами установки предназначены в основном для обезвоживания и гранулирования дисперсных материалов.

При получении ферритовых пресспорошков используются высокоскоростные центрифужные суспензии с комплексом связующих, пластифицирующих веществ, имеющих высокую адгезию, что затрудняет процесс формирования и способствует налипанию материала в камерах. Распылительная сушка представляет собой процесс формирования технологических характеристик материалов для последующего изготовления изделий со строго заданным комплексом электрофизических параметров. Практика показала, что в этом случае требуется уточнение указанных методов расчета.

Приводятся экспериментальные результаты работ по уточнению расчетов сушильных камер на специальном макете, которые показывают, что размеры распылительных сушилок зависят от физикохимических свойств суспензий и в первую очередь, от их факелообразующих способностей. В зависимости от них основные размеры могут быть рассчитаны в 1,4 - 1,7 раза. Показаны устройства макета, метод исследования, вид распределения факела в камере в данном режиме. Приведены уточненные существующих методов расчета, которые применяются в производственных условиях на ферритах, резисторах и дисперсионно-керамике.

Литература

1. Лыков М.В., Лещичек В.К. "Распылительные сушилки". Машинное строительство. М., 1966.
2. Белосельский М.С. "Сушка керамических суспензий в распылительных сушилках". Стройиздат. М., 1972.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПОНТАННОЙ МАГНИТОСТРИКЦИИ

Камиллов И.К., Алиев Х.К., Магомедов М-Р.М., Алибеков Ю.А.
Дагестанский государственный университет им.В.И.Ленина
367008 Махачкала

Существующим методом определения спонтанной магнитоотрицательной λ_s свойственным недостаткам, не позволяющим уверенно судить о природе и поведении λ_s магнитных материалов в критической области /1,2/.

В настоящей работе предлагается новый метод определения λ_s основанный на явлении температурно-независимой магнитоотрицательной восприимчивости вблизи T_c . Возможность существования такого эффекта и его применение для оценки λ_s следует из рассмотрения критического поведения λ на основе представлений, развитых в /3,4/ для "КМНК"-эффекта намагниченности.

В приближении теории молекулярного поля, показано, что в критической области с большим размагничивающим фактором поведение λ в критической области магнитных полей обладает следующими особенностями: 1/ в критической области намагниченности λ не зависит от температуры и обратно пропорционально величине внешнего поля H_{ext} , 2/ значения λ , соответствующие максимумам кривых $\lambda = f(T)$ вблизи T_c , определяют температурную зависимость λ_s /5/.

Особенности температурной и полевой зависимости λ в критической области магнитных полей подтверждены экспериментальными исследованиями, проведенными нами на монокристаллических образцах $Y_2Fe_17B_{12}$, $Y_2Fe_17B_{12}$ и на поликристаллическом никеле /5/.

1. К.И.Балов, "Магнитные превращения", М., Физматгиз, 1959.
2. Г.А.Поздравский, об."Физика магнитоупорядоченных веществ", Новосибирск, "Наука", 144, 1976.
3. A. Arnt, *Phys. Rev. Lett.* 20, 1029, 1968.
4. P.J. Wajlowitz, *M. Roml, Phys. Rev. Lett.* 20, 1489, 1968.
5. И.К.Камиллов, Х.К.Алиев, М-Р.М.Магомедов, "Известия ИФТД", 11, 2, 127-130, 1980.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАЛЬКОХРОМИТОВ
ИТТЕРБИЯ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Н.Г.Рустанов, А.В.Эякуллаев, О.М.Алиев, А.О.Халилов,
И.П.Алиев, Ч.И.Абидов

В работе приводятся результаты синтеза и изучения свойств осадившихся $YbCr_2S_4(Se,Te)$, $YbCr_2Te_{4-x}Se_x$, $Yb_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$.

Последующие образцы получали нагреванием смеси исходных элементов при температуре $1000-1050^\circ C$ с последующим отжигом при $700^\circ C$ в течение 200 ч.

Монокристаллы указанных образцов выращивали методом ХТР (диффузионный вариант) при температурном режиме $T_1(1020^\circ C)$, $T_2(900^\circ C)$ с использованием газа-носителя J_2 и Br_2 .

Установлено, что хромиты иттербия изоструктурны с $EuCr_2S_4$ /1-3/ и кристаллизуются в гексагональной сингонии типа $BaCr_2S_4$ с периодами решетки $a=22,32$, $c=3,39 \text{ \AA}$ ($YbCr_2S_4$); $a=22,40$, $c=3,50$ ($YbCr_2Se_4$).

Измерены удельная магнитная восприимчивость $YbCr_2Se_4$, $Yb_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ ($Yb_{0,7}Cu_{0,3}Cr_2Se_4$, $Yb_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2Se_4$, $Yb_{0,2}Cu_{0,8}Cr_2Se_4$) и вычисляли эффективный магнитный момент для

Установлено, что при $300K$ магнитная восприимчивость указанных хромитов имеет следующие значения $Yb_{0,7}Cu_{0,3}Cr_2Se_4 - 4,21 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г.}$, $Yb_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2Se_4 - 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г.}$, $Yb_{0,2}Cu_{0,8}Cr_2Se_4 - 5,81 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г.}$

$YbCr_2Se_4$ - ферромагнетик; T_c его равно $155K$, экспериментальный эффективный магнитный момент его равен $7,64 \mu_B$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W.P. Omlor, I.C. Bonamerson, H.H. Heibens et. al. Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 5, #2, p. 349.
2. Y.Wada, K. Ametani Thermochim. acta, 1971, 2, #3, p. 237.
3. А.В.Эякуллаев, П.Г.Рустанов, О.М.Алиев, И.П.Алиев. Тез. докл. II Всес. конф. по физике и химии редких полупроводников, Ленинград, 1979, стр. 97.

О МИКРОКРИСТАЛЛИТНОЙ ВНУТРЕННЕЙ АДСОРБЦИИ В ФЕРРИТАХ

И.А. Владимирцова

Краснодарский политехнический институт, Краснодар

В настоящей работе исследовалось влияние композиции окислов лантана с окисла лантана на микроструктуру в электромагнитном феррита состава (вес.%): Fe_2O_3 - 70,8; CaO - 19,6; ZnO - 9,6.

Введение всего лишь 0,02% La_2O_3 приводит к заметному изменению зависимости начальной магнитной проницаемости феррита от концентрации CaO . Увеличение содержания La_2O_3 до 0,1 вес.% дает рост проницаемости и почти совсем удерживает зависимость ее от концентрации окиси кальция. Это связано с тем, что добавка La_2O_3 производит модифицирующее воздействие на микроструктуру ферритов, которое начинает проявляться при различных содержаниях La_2O_3 в зависимости от температуры спекания образцов.

Анализ изменений, происходящих в микроструктуре последующих ферритов и данные рентгеноспектрального анализа позволяют предположить наличие у ферритов микрокристаллитной внутренней адсорбции [1]. При синтезе ферритов атомы примесей располагаются как в основной микрокристаллитной фазе, так и на границах зерен. Примесь кальция, растворяющаяся в кристаллической решетке феррита и не участвующая в обменном взаимодействии, существенно воздействует на основной параметр магнетизма ферритов - начальную магнитную проницаемость μ_n .

Однако при малых добавках окислов La_2O_3 , за счет увеличения суммарного объема микрокристаллитной фазы, воспринимая примесь в повышенной концентрации, большая часть примеси кальция сосредотачивается в этих зонах, а в толще кристалла ее концентрация уменьшается. В связи с этим уменьшается отрицательное воздействие окислов на локальные взаимодействия в феррите.

Литература

1. Архаров И.В. Труды ИИИ УРАИ СССР, 1955, вып. 15.

АНОМАЛИИ ПАРАМЕТРОВ ФМР В СКАНДИНАВЦЕНННОМ ФЕРРИТЕ-ГРАНАТЕ
ГАДОЛИНИЯ ВБЛИЗИ ТОЧКИ МАГНИТНОЙ КОМПЕНСАЦИИ

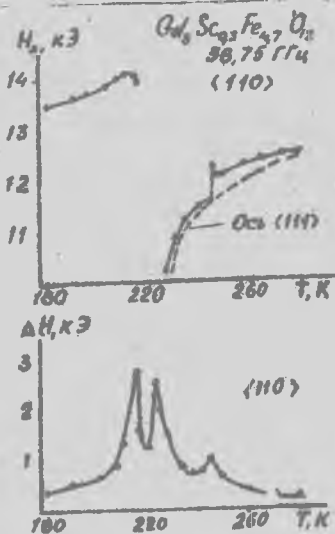
Н. Т. Мамафеев, А. А. Мураховский, Я. Дубьяк, Е. Петяк

Харьковский Государственный университет им. А. М. Горького, г. Харьков

Институт Физики Университета им. А. Мичковича, г. Познань, ПНР

Проведены исследования системы $Gd_3Sc_xFe_{3-x}O_{12}$ ($x=0; 0,3; 0,7; 1,1$). С увеличением концентрации ионов Sc^{3+} температура T_D и температура компенсации T_K уменьшаются на $\approx 200K$ при замене одного иона Fe^{3+} ионом Sc^{3+} . На частотах 22,5 + 40,6 ГГц исследованы температурные зависимости резонансного поля $H_0(T)$ и кривые $\Delta H(T)$ в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Направление легкого намагничивания совпадает с осью $\langle 111 \rangle$ кристалла. На кривых $\Delta H(T)$ получены вблизи T_K раздвоенные максимумы, подобные максимуму H_0 около T_K феррита $Gd_3Fe_5O_{12}$. Область между этими максимумами соответствует неколлинеарному спиново-устройственному упорядочению. Дополнительное разупорядочение вносит изменение доменной структуры; что видно на зависимости $H_0(T)$ и $\Delta H(T)$ в направлении осей $\langle 110 \rangle$. Так на зависимости $H_0(T)$ наблюдается скачок выше T_K , обусловленный перемещением вектора M к оси $\langle 111 \rangle$, что подтверждается расчетом, также дополнительный скачок на ΔH (см. рис.).

Величина коррелирует с величиной резонансного поля H_0 . По минимальности $\delta(T_K)$ оценен угол между моментами подрешеток, равный около 6° . Согласно теории ФМР для ферритов с точкой компенсации вид кривой $\Delta H(T)$ соответствует случаю двух магнитных подрешеток с разными параметрами резонанса. В точке разрушения коллинеарности подрешеток критическое поле $H=100kG$; что согласуется с величиной критического поля, полученной из расчета с этой диаграммой гадолинивого графита, известной в литературе.



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ЭФФЕКТИВНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ Fe^{2+} В $Cu-Ni$ ФЕРРИТАХ С ДОБАВКАМИ Bi

С.А. Юрьев, Ю.Г. Юськевич, С.И. Щук
Львовский политехнический институт.

В ферритах $Ni_{0,2}Cu_{0,2}Bi_xFe_2O_4$ для $x=0,006$ /1/, /2/ наблюдается "аномальная" температурная зависимость намагниченности /3/, выходящая в возрастании намагниченности вблизи точки Кюри $\Theta_c \approx 850$ К. На рис. 1. приведены температурные зависимости относительных намагниченностей M_r (кривые 1, 2), значений эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{2+} $H_{eff}^{(a)}(T)$ (кривые 3, 4) и $H_{eff}^{(b)}(T)$ (кривые 5, 6), полученных по мессбауэровским спектрам в интервале температур 300-900 К ферритов $Ni_{0,2}Cu_{0,2}Fe_2O_4$ (1,3,5) и $Cu_{0,2}Bi_{0,006}Fe_2O_4$ (2,4,6). При $T > \Theta_c$ наблюдалось только квадрупольное расщепление линий, указывающее на малые величины поля на ядрах Fe^{2+} , находящихся в В-подрешетках.

Обнаружено, что эффективные поля на ядрах Fe^{2+} до $T=560$ К совпадают по величине, а при $T > 560$ К наблюдается расщепление эффективных полей $H_{eff}^{(a)}(T)$ и $H_{eff}^{(b)}(T)$, коррелируемое с появлением "аномалий" dM_r/dT в высокотемпературной области вблизи Θ_c , которые, видимо, могут быть связаны с пространственной неоднородностью локальных магнитных моментов.

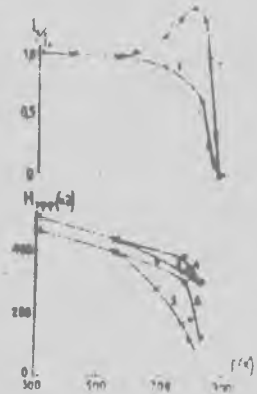


Рис. 1.

Литература :

1. Н.Н.Карелин, Ю.Г.Юськевич. Сб. "Структура и свойства ферритов", изд. "Наука и техника", Минск, 1974, стр. 164-165.
2. С.А.Юрьев, Ю.Г.Юськевич, С.И.Щук. Сб. "Теория и проектирование полупроводниковых и радиоэлектронных устройств систем". Вестник Львовского политехнического института №142, 1980г., изд. "Вища школа", г.Львов.
3. Я.Смит, Х.Вейн. Ферриты. изд. ИЛ. Москва, 1962г., стр. 100.

СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В ГРАНАТАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ УМД

В.Н.Киселев, В.И.Бич, А.Н.Мень, Б.С.Цукерблат,
М.И.Белиноцкий, Б.Я.Куязова

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Институт химии АН ИССР

В докладе обсуждаются возможности анализа природы, электронного строения и симметрии примесных центров в кристаллах гранатов, используемых в качестве подложки для УМД. На основании общего анализа локальной симметрии примесных ионов в сложных оксидах /1/ определены типы кристаллических полей, дающих на парамагнитные примеси. Рассматриваются оптические спектры ионов переходных металлов с учетом Ян-Теллеровского взаимодействия и низкосимметричных кристаллических полей /2/. С помощью кристаллографического и теоретико-группового анализа пар примесных ионов кристаллов со структурой граната /3/ определены активные анизотропные формы обменных взаимодействий. Рассмотрено изотропное, антисимметричное, биквадратичное, а также старшие формы изотропных обменных взаимодействий. Проанализированы спектры тримерных и тетрамерных кластеров с учетом всех перечисленных негайзенберговских форм обменных взаимодействий. Показано, что анизотропия Зеемановского расщепления в спектре троек обусловлена антисимметричным взаимодействием Дзялошинского. Рассмотрены спектры ЭПР троек в различных кристаллографических позициях. Развита микроскопические методы расчета формы оптических полей в примесных кластерах. Продемонстрирована возможность определения низкосимметричных кристаллических полей по поляризационному дихроизму электронно-колебательных полей оптического поглощения Ян-Теллеровскими примесями центрами. Полученные результаты позволяют развить методы анализа чистоты материалов, используемых в качестве подложки для УМД.

Литература

1. А.Н.Мень, В.Е.Найв, Физика Твёрдого Тела, 5, 9, 2477-2489, 1963
2. В.Е.Перми, Б.С.Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Киев, ИТТИИЦ, 1974.
3. В.Е.Найв, Б.А.Мень, А.Н.Мень, Оптика и спектроскопия, 39, 6, 1126-1135, 1975.

ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА НА ОСНОВЕ BaO-B₂O₃ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИТРИЙ-ЖЕЛЕЗО-ГАЛИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ С НИЗКОЙ НАМАГНИЧЕННОСТЬЮ

А.П.Афонин, Г.М.Гагентимова, С.М.Кудачев, Г.И.Шверцман

Работу автоматизированных систем управления и радиоэлектроники,

Разработана методика управляемого роста из раствора-расплава солей BaO-B₂O₃ монокристаллов иттрий-железо-галлиевых гранатов с низкой намагнитченностью (200-300 Гс). Особенности её являются: применение неоднородного температурного поля в растворе-расплаве, быстрого рассоливания пересыщенного раствора-расплава и специально программы изменения температуры в растворе-расплаве, обеспечивая рост кристаллов в условиях, близких к равновесным, как при плавлении на затравках, так и при спонтанной кристаллизации с ограниченным числом центров зарождения на платиновой поверхности.

Особенностью выращенных монокристаллов является малый уровень намагнитченности насыщения, как по осечке одного и того же кристалла, так и в кристаллах, полученных в разных опытах (например, $M = 220 \pm 25$ Гс) и малые $2 \Delta H \ll I \Phi$. Сравнение кристаллов, выращенных из растворов-расплавов на основе BaO-B₂O₃ и PbF₂-B₂O₃, показало, что при одинаковой намагнитченности насыщения (4 кМ) они различаются по температуре Кюри (Тк) более чем на 20°К и по полям анизотропии на 50%. Для прим. в таблице I приведены данные для двух кристаллов с почти одинаковыми 4 кМ.

№, Г°	Тк, °С	$\frac{M}{M}$, в	Растворитель	Соотв кристалла
110	148	77	PbO - PbF ₂ - B ₂ O ₃	Y ₃ Ga ₁₀₄ Fe ₃₉₆ O ₁₂
117	126	57	BaO - B ₂ O ₃	Y ₃ Ga ₁₂ Fe ₃₈ O ₁₂
119	152	70	PbO - PbF ₂ - B ₂ O ₃	Y ₃ Ga ₁₀₆ Fe ₄₀₄ O ₁₂
122	127	45	BaO - B ₂ O ₃	Y ₃ Ga ₁₀₉ Fe ₃₉₁ O ₁₂

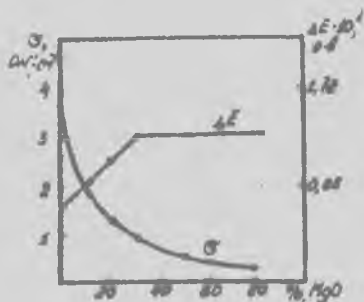
Полученные экспериментальные результаты представляют интерес для специалистов, изучающих монокристаллы твердых растворов-фторитов.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК MgO НА МИКРОСТРУКТУРУ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $La_x Ca_{1-x} Co_y Mn_{1-y} O_3$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Э.И.Бондаренко, Я.В.Павлоцкий, В.Г.Прохватялов,
В.А.Садовников, Т.П.Ульянова

Ленинград

Твердые растворы $La_x Ca_{1-x} Co_y Mn_{1-y} O_3$ со структурой кристаллической решетки типа перовскита характеризуются высокой электропроводностью. При составлении гетерогенных смесей указанных твердых растворов с окисью магния электропроводность уменьшается в несколько раз, а энергия активации при малых добавках MgO возрастает до определенного предела и в дальнейшем остается неизменной (рис.1).



Методом МРСА установлено, что кобальт из перовскитовой фазы мигрирует в зёрна MgO , образуя твердый раствор типа $Co_x Mg_{1-x} O$. При этом происходит изменение состава основной и примесных фаз. Это подтверждается микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями.

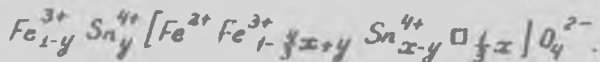
ИЗУЧЕНИЕ КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВОЗАМЕЩЕННОГО МАГНЕТИТА.

Е. Д. Аксенова, Е. Л. Арипкина.

Геоуниверситет им. А. М. Горького, Харьков.

В работе двумя независимыми методами магнитным и кристаллохимическим исследовалось катионное распределение оловозамещенного магнетита. Выявление катионного распределения важно, т.к. осуществлено поливалентное замещение с введением вакансий в кристаллическую решетку магнетита для компенсации валентности. Химическая формула полученного соединения следующая $Fe_{3-\frac{4}{3}x} Sn_x \square_{\frac{1}{3}x} O_4$. Магнитным методом катионное распределение было рассчитано из величины магнитного момента на молекулу при ОК из экспериментальных данных о температурной зависимости намагниченности насыщения.

Суть кристаллохимического метода в расчете периодов кристаллической решетки для различных видов катионных распределений и выборе того катионного распределения, расчетный период для которого наиболее близок к экспериментальному. Для расчета была использована концепция инвариантности, суженная до рассмотрения отдельных структур (шпинелей). Из кристаллохимического расчета получен вид катионного распределения непротиворечащий полученному магнитным методом. Таким образом можно заключить, что катионное распределение исследуемого соединения следующее



Совпадение магнитных моментов, рассчитанных кристаллохимическим методом и магнитным, указывает на то, что ионы Sn^{4+} , по-видимому, участвуют в образовании магнитного момента.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_{1-x}Se_x$

Э.А. Эйвазов, А.Ф. Сафаров, С.М. Атукишиев
Педагогический институт, Баку

Наличие трех - электронной, фононной и магнитной подсистем в магнитных полупроводниках является благоприятным условием существования в них перекрестных магнитно-электро-оптических явлений, что представляет большой практический и научный интерес /1/.

В настоящей работе исследована электропроводность и коэффициент термоэдс, впервые нами полученной ферромагнитной системы $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_xS_{1-x}Se_x$ ($x=0; 0.1; 0.2; 0.25; 0.4; \text{ и } 0.5$) в интервале температур 110-400К. Ранее было показано, что эта система является одной из немногих магнитных полупроводников с точкой Кюри вблизи и выше комнатной /2/. По знаку коэффициента термоэдс все составы обладают p-типом проводимости. С увеличением концентрации селена электропроводность увеличивается, а коэффициент термоэдс уменьшается.

Во всех составах на температурной зависимости электропроводности вблизи T_c наблюдается сравнительно резкий минимум. Глубина минимума с увеличением концентрации селена уменьшается, а величина на электропроводности растет. Коэффициент термоэдс в области $T < T_c$ описывается по закону $\alpha \sim T$. В парамагнитной области $\alpha \sim 1/T$.

Вычислены энергии активации и энергия Ферми. Показано, что с увеличением концентрации селена E_F растет, что свидетельствует о росте степени вырождения. Энергия активации в парамагнитной области в среднем в два раза больше чем в ферромагнитной.

Полученные результаты объясняются наличием примесной проводимости с учетом s-d обмена.

Литература

1. Ю.И. Бадкарей, В.Г. Барру, П.Л. Гслик. Микроэлектроника, т.5, в.6, с.475 (1976).
2. Э.А. Эйвазов, А.Ф. Сафаров. Неорг. матер., т.14, № 8, с.1533 (1978).

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $MeC_x S_{4-x} Se_x$ ($Me = Fe, Co$)

Н. М. Гоумов, Э. А. Эйвазов, А. Г. Рустамов, А. Ф. Сафаров,
К. Ширинов.

Пединститут, Баку

Во многих магнитных полупроводниках обмен между магнитоактивными ионами в основном имеет косвенный характер. Поэтому инертные и магнитные свойства этих материалов зависят от сорта аниона. Применительно к хромовым эпинелям этот вопрос исследован многими авторами /1/. Согласно /2/ температура Кюри хромовых халькоэпинелей, содержащих один магнитоактивный ион, при анионном замещении $O-S-Se$ увеличивается. Ранее /3,4/ нами было показано, что А- и В- катионы магнитоактивны, характер обмена меняется при указанном анионном замещении приводит к уменьшению T_C . В настоящей работе исследована электропроводность (σ), коэффициент термоэда (α), эффект Холла и магнетосопротивление в системах $FeC_x S_{4-x} Se_x$ и $CoC_x S_{4-x} Se_x$ ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5$ и 1). Эффект Холла и магнетосопротивление исследованы в полях $H=500$ Га в температурном интервале $120+300K$, а σ и α в интервале $120+700K$.

Все составы являются полупроводниками р-типа. Сувеличением концентрации селена σ растет. Рост α наблюдается до $x \leq 0,1$. При $x > 0,1$ α с увеличением концентрации селена уменьшается. С уменьшением температуры электропроводность, коэффициент термоэда уменьшаются и при $T \approx T_C$ проходят через минимум. Для всех анионных составов наблюдается инверсия магнетосопротивления. Установлено, что аномальный коэффициент Холла существенно больше нормальный. Вычислены концентрация, подвижность и эффективная масса носителей.

Результаты свидетельствуют о применимости зонной теории к исследованным материалам.

Литература

1. Матфессон, Д. Маттис. Магнитные полупроводники, "Мир", М. (1972).
2. J. K. Furdyna, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham p. 533 (1964).
3. Э. А. Эйвазов, Н. М. Гоумов и др. Сб. "Химия и физика халькоэпинелов", Киев, "Наукова думка", с. 67 (1977).
4. Э. А. Эйвазов, Н. М. Гоумов, А. Ф. Сафаров. Материалы IV Респуб. конф. по физике, Баку, с. 98 (1978).

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАФЕРРИТОВ ТИПА М

Д. А. Мамалуй, Л. П. Ольховик, Л. В. Чечерская
Госуниверситет им. А. М. Горького, Харьков

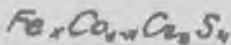
На поликристаллах $BaFe_{II,6}R_{0,4}O_{19}$, где $R^{3+} - Gd, Dy, Ho, Er, Uv$ с целью определения катионного распределения, выяснения магнитного упорядочения и оценки вклада R^{3+} ионов в энергии анизотропии исследованы мессбауэровские спектры при 300 К, намагниченности в полях до 50 кэ при 4,2 К, константы анизотропии, температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости и температуры T_C . На ЯРР-спектрах Gd-, Dy-, Ho-, Er-ферритов наблюдалось уменьшение относительной интенсивности от 12к и 4f подрешеток по сравнению со спектром феррита $BaFe_{12}O_{19}$. Эти данные, а также значения ΔT_C для R^{3+} - и Ga-замещенных ферритов позволяют утверждать, что ионы Gd, Ho, Er также как ион Ga занимает 12к и 4f, позиции. Оценка относительных величин обменных взаимодействий ионов $R^{3+}-Fe^{3+}$ ($J_{Gd} > J_{Dy} > J_{Ho} > J_{Er}$) проведена на основании данных ΔT_C для составов с одинаковым катионным распределением. Для Er-феррита с самым слабым обменом Er-Fe на кривых $B(H)$ наблюдается парапроцесс, свидетельствующий о магнитном неупорядочении Er. Значение ΔT_C и ЯРР-спектр Uv-феррита аналогичны Lu-замещенному ферриту. На спектрах Lu-

Uv-ферритов наблюдается уменьшение относительной интенсивности 2в позиция и аномальное уменьшение интенсивности и изменение мессбауэровских параметров от 12к позиции. Ионы Uv как и ионы Lu занимают 2в позиции. На основании катионного распределения, полученного по ЯРР-данным, при учете только спинового магнитного момента рассчитаны значения магнитного момента ферритов. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных значений магнитного момента наблюдается для случая когда магнитный момент R^{3+} ориентирован параллельно Fe^{3+} данной подрешетки. Значения констант анизотропии R-замещенных ферритов

R^{3+}	S	L	ΔT_C^0	n, μ_B ± 0.2	$K \cdot 10^6$ $\frac{эрг/см^3}{\text{г}}$ ± 0.3	
Gd	7	0	4	17,6	3,0	
Dy	5	5	20	18,0	-	
Ho	4	6	40	21,0	3,0	
Er	3	6	55	19,0	2,7	
Uv	1	3	130	17,1	2,1	

одинаковым катионным распределением позволяет сделать вывод об отрицательном вкладе R^{3+} ионов в энергии магнитной кристаллографической анизотропии гексаферритов типа М.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК



Буд Е.М., Сухвалов С.В.

Иркутск

Для изучения магнитных полупроводниковых материалов полупроводниковой электроники нами исследованы особенности изменения фазового состава, электрических и других свойств пленок $Fe_xCo_{1-x}Cr_2S_4$ ($0 < x < 1$) в результате замещения ионов ионами железа.

Пленки получали методом дискретного напыления предварительно синтезированных порошкообразных соединений $Fe_xCo_{1-x}Cr_2S_4$. Изучали рентгенографическим и рентгеноспектральными, а также магнитосопротивление - потенциометрическим методами. Определения характера и типа электропроводности пленок в различных значениях x были использованы результаты проведения исследования температурной зависимости электрических свойств. Установлено, что исследуемые образцы всех составов имеют структуру типа шпинели и полупроводниковый характер проводимости.

При увеличении x от 0 до 1 происходит уменьшение более чем на два порядка удельного электросопротивления и на порядок температуры активации. Во всем диапазоне составов пленок выявлено отрицательного магнитосопротивления. Наибольшие его значения (до 7 %) обнаружены в пленках, обогащенных ионами железа. Установленные закономерности концентрационной и температурной зависимости электропроводности исследованных пленок согласуются с учетом валентности ионов, занимающих А-позиции в кристаллической структуре, и возможности электронных переходов между этими разными валентностями.

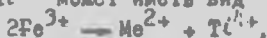
О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРНЫХ ИСКАЖЕНИЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ ПРИ ИХ ЛЕГИРОВАНИИ СЕГНЕТОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Н.Н.Сирота, Э.З.Кациельсон, Е.Ф.Шапаралова

Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР, Минск

Как показали наши исследования [1], введение малых долей сегнетоактивных элементов в состав $Ni-Zn$ ферритов приводит к увеличению их диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10^5$) и снижению тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta \sim 10^{-1}$) в области определенных частот при достаточно высоком удельном электросопротивлении.

В данной работе исследована зависимость ϵ , $tg\delta$ и ρ от состава $Ni-Zn$ ферритов, а также от типа и концентрации легирующих добавок при разных температурах отжига. При малом содержании сегнетоактивных ионов в шпинели $Me^{2+}Fe_2O_4$ реакция замещения например, для ионов Ti^{4+} может иметь вид



где в качестве ионов Me^{2+} могут быть ионы Fe^{2+} , снижающие ρ .

Анализ полученных данных позволил объяснить характер возникающих явлений. Механизм возникновения высокой диэлектрической проницаемости при малом $tg\delta$ может быть обусловлен несколькими причинами: кооперативным эффектом электрического упорядочения, вызванным смещением небольшого числа сегнетоактивных ионов на центрах кислородных октаэдров; высокой поляризуемостью ионов Fe^{3+} ; удвоенным числом заполненных кислородных октаэдров в структуре шпинели по сравнению со структурой перовскита. Увеличение при сложном легировании ферритов (более, чем одной добавкой) связано с искажением разного вида полиэдров и с разным типом искажений октаэдров различными сегнетоактивными ионами, что приводит к образованию диполей больших размеров, чем в случае искажений одного типа.

Рост ϵ при замещении ионов Ni^{2+} ионами Zn^{2+} может быть вызван увеличением кислородного параметра, а также склонностью ионов Zn^{2+} к образованию направленных связей, что приводит к смещению иона из центра кислородного полиэдра и способствует образованию диполей.

1. N.N. Sirota, L.A. Bashkurov, E.Z. Katsnelson, E.F. Shaparalova, *Phys Stat. sol. (B)*, 100, №1, K39-K42 (1980).

ИЗУЧЕНИЕ БЛИЗНЕГО ПОРЯДКА И ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Е.Ф. Паповалова

Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР, Минск

Проведен анализ возможностей экспериментального определения ближнего порядка в феррошпинелях. Удобным объектом для таких структурных исследований являются смешанные системы оксидных растворов со структурой нормальной и обращенной шпинели, так как вариации состава позволяют подобрать такое соотношение катионов с различным предпочтением к тетраэдрической координации, которое благоприятствовало бы установлению возможной сверхструктуры в одной из подрешеток. Уровень диффузного фона вблизи линий сверхструктурных линий позволяет судить о существовании ближнего порядка, даже когда дальний порядок не реализуется.

Расчет возможного упорядочения катионного распределения по подрешеткам шпинельной структуры проведен для Mg-Zn и Ni-Zn систем. Соотношение двух- и трехвалентных катионов позволяет получить сверхструктуру типа (I:I) в В-подрешетке у обращенных Mg-ферритов, сверхструктуру типа (I:I) в А-подрешетке и типа (I:II) в В-подрешетке у ферритов $Zn_{0,5}Fe_{0,5}[Mg_{0,5}Fe_{1,5}]O_4$ и $Zn_{0,5}Fe_{0,5}[Ni_{0,5}Fe_{1,5}]O_4$. Для этих составов оценены соотношения интенсивностей различных структурных и сверхструктурных (для различных вариантов сверхструктурного упорядочения) рефлексов при рассеянии рентгеновских лучей и тепловых нейтронов. Экспериментальная картина рассеяния подтверждает отсутствие дальнего порядка и наличие ближнего, при котором каждый катион стремится занять положение, в котором его окружают катионы другого сорта. Проведена косвенная оценка степени ближнего порядка в магнелии и магний-шпинели ферритах по экспериментальным значениям степени обращения при разных температурах закалки. Показано, что катионное упорядочение в В-подрешетке сильнее зависит от размеров ионов, их зарядов и типа связей AA, AB и BB, чем для А-подрешетки.

В многокомпонентных системах к беспорядку замещения добавляется беспорядок смещения, наиболее выраженный для составов с заметным различием катионов разного сорта по размеру.

ВЗАИМНАЯ ДИФФУЗИЯ НИКЕЛЯ И МАГНИЯ В СИСТЕМЕ $NiFe_2O_4 - MgFe_2O_4$

Д.А.Башкиров, М.Г.Башкирова,

А.В.Зубец, О.И.Пацковский

Институт физики твердого тела и полупроводников
АН БССР, Минск.

В твердых растворах $Ni-Zn$ и $Mg-Zn$ ферритов ионы Ni^{2+} , в основном занимают октаэдрические, а ионы Zn^{2+} тетраэдрические положения. Поэтому при взаимодействии ферритов никеля, магния и феррита цинка, продиффундировавшие ионы Zn^{2+} феррита цинка, ферриты Ni , Mg располагаются не в узлах, освободившихся в феррит цинка ионов Ni^{2+} , Mg^{2+} , а в тетраэдрических положениях, высвобождаемых ионами Fe^{2+} в свободные узлы октаэдрической подрешетки. Следовательно, образование твердых растворов $Ni-Mg$ и $Mg-Zn$ ферритов протекает более сложно, чем твердых растворов замещения типа $Ni-Cu$. В связи с этим представляет интерес изучение взаимной диффузии катионов в твердых растворах ферритов, структура которых отвечает бы определению, как обычных твердых растворов замещения. Такими твердыми растворами являются никель-магниево-цинковые ферриты, взаимная диффузия катионов которых и изучена в данной работе в интервале температур $1200-1310^{\circ}C$. Таблетки ферритов Ni и Mg полированными поверхностями ставили друг друга и обжигали на воздухе в течение определенного времени. Сваренные таблетки разрезали пополам и с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального анализатора "Микроскан" определяли распределение Ni , Mg , Fe по толщине диффузионной зоны образовавшегося твердого раствора $Ni-Mg$ ферритов. Константы взаимной диффузии D рассчитаны методом Больцмана по кривым распределения Ni , Mg . Установлено, что кинетическая зависимость D изменяется по кривой с максимумом, расположенным в области составов, содержащих 20-40 мол.% $NiFe_2O_4$. Так для температуры обжига $1269^{\circ}C$ увеличение концентрации Ni с 0,28 до 0,90 ат. долей (за I принято общее содержание Ni в системе) приводит к уменьшению D от максимального значения $10,2 \cdot 10^{-11}$ до $5,4 \cdot 10^{-11}$ см²/с. В исследованном интервале температур при содержании Ni 0,1 и 0,84 ат. долей, изменяется экспоненциально соответственно по уравнениям

$$D = 69,0 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{64300}{RT}}, \quad D = 56,0 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{65400}{RT}}$$

ДУБНО - ОТРАЖАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ОРТОФЕРРИТОВ

Т.К.Соловух, А.П.Гесь

Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР, Минск

Спектральные исследования ортоферритов важны не только в целях изучения энергетических характеристик. Спектроабсорбционные характеристики совместно с дисперсией вращения плоскости поляризации позволяют определить важные для практики магнитно-оптические параметры вещества, например, получить величину магнитооптической добротности.

В настоящей работе для получения магнитооптических характеристик ортоферритов сравниваются спектры диффузного отражения со спектрами поглощения.

Наиболее подробно исследовались /1/ спектры поглощения (и пропускания) самариевых ортоферритов с замещениями в редкоземельной подрешетке (замещение самария другими редкоземельными элементами) и в железной подрешетке (частичное замещение железа иттрием, кобальтом и никелем). Сложности абсорбционно-спектроскопических исследований ортоферритов состоят не только в необходимости получения очень тонких, достаточно прозрачных образцов, вырезаемых из монокристаллов, но и в серьезных затруднениях при полировке образцов небольшой площади. Стандартная аппаратура для этих целей непригодна. Оказалось целесообразным применение метода диффузно-отражательной спектроскопии /2/, свободного от указанных недостатков. Изучение спектров диффузного отражения порошков ортоферрита самария с указанными замещениями показало, что возможна полная идентификация этих спектров по положениям поглощения ионов Fe^{2+} (470 нм, 1000 нм) и ионов Sm^{3+} (1090, 1260, 1390 и 1600 нм).

Получена хорошая корреляция между спектрами поглощения (и пропускания) и спектрами диффузного отражения исследованных составов ортоферритов.

А.П.Гесь, Т.К.Соловух. Корреляция магнитооптических и спектральных характеристик ортоферритов, содержащих ионы самария. Тезисы докладов УП Всесоюзной школы-семинара "Новые магнитные материалы для микроэлектроники", стр.174. Алма-Ата, 1980.

Г.Кортвиц, В.Браун, Г.Герцог. Принципы метода измерения в спектроскопии диффузного отражения, УфН, 85, 2, 365, (1965).

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ К РАДИАЦИОННЫМ ДЕФЕКТАМ

В.Т.Грицына, В.И.Коновалов, "И.Марчик, В.Б.Соменов
Харьковский государственный университет

Чувствительность свойств ферритов к воздействию излучений определяется соотношением концентраций введенных и исходных технологических дефектов. Как правило, до 0,01 дефектов/атом изменений магнитных характеристик при температурах порядка 300K не наблюдается.

Некоторые изменения могут быть зафиксированы при низких температурах а также в области температур, в которой зависимость свойств меняет знак, например, в области низкотемпературного максимума теплопроводности, пика Клоггстона для ирриной линии ФМР ΔH , минимума константы анизотропии для магнитной проницаемости μ , изменения энергии активации электропроводности ρ . В работе приводятся экспериментальные температурные зависимости ΔH , μ , ρ до и после введения радиационных дефектов различной плотности и анализ наблюдавшихся эффектов.

На примерах исследования магнитного гистерезиса и ΔH , до и после облучения показана различная устойчивость свойств петли гистерезиса в диапазоне полей (0,5 - 5) H_0 . Введение дефектов проводилось пучком электронов с энергией 5-12 МеВ. Исходя из обнаруженных изменений ΔH , μ , ρ и петли гистерезиса предлагается их объяснение на основе возникающих под действием радиации неоднородностей магнитной структуры типа F-центров по характеру и превращениям не совпадающей с кристаллической. Рассмотрены возможности создания приборов на основе генерации излучений термодинамически неравновесными ферро- и антиферромагнетиками. В последнем случае источником генерации являются "ферроны", переизлучающие энергию за счет возникновения радиационных нарушений

МАГНИТО-НЕЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В Ni-cd ФЕРРИТАХ

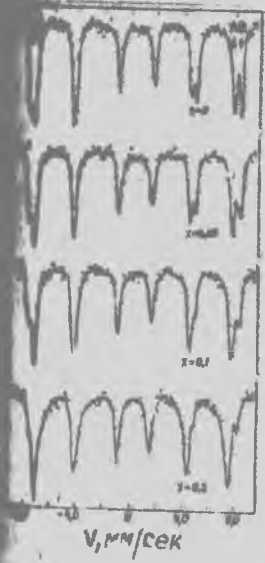
Ш.М.Алиев

Институт физики Даг.ФАН СССР, Махачкала

Приводятся результаты исследования эффекта Мессбауэра на ^{57}Fe в ферритах шпинельх $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,05; 0,1$); обнаружено, что с замещением ионов никеля ионами кадмия в подрешетке феррита возникают магнито-неэквивалентные октаэдрические позиции ионов железа. На рис. показаны мессбауэровские спектры ферритов, снятых при $T = 295\text{K}$. Спектр никелевого феррита ($x = 0$) представляет собой суперпозицию двух зеемановских кватернов равной интенсивности, соответствующих ионам Fe^{2+} в А- и В- подрешетках, что свидетельствует о полной обратности феррита. С замещением ионов никеля ионами кадмия интенсивность первоначальной В-компоненты спектра уменьшается

и, хотя согласно катионному распределению в Ni-cd ферритах $(\text{Cd}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+})_A[\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{2+}]_B\text{O}_4^{2-}$ /1/, она должна была напротив расти. Однако, одновременно с уменьшением интенсивности В-компоненты, происходит искажение фронта линий мессбауэровских спектров. Исследования, проведенные во внешнем магнитном поле, показали, что в местах искажений возникают новые линии поглощения, обусловленные магнито-неэквивалентными октаэдрическими позициями ионов железа. Причем, сверхтонкие магнитные поля, действующие на ядрах ионов железа в неэквивалентных В-позициях, значительно отличаются по величине.

Показано, что причиной возникновения магнито-неэквивалентных октаэдрических позиций ионов железа в замещенных ферритах, является статистическое распределение диамагнитных ионов кадмия в А-подрешетке.



= A. Glöckner, H. Pascher, I. V. Sagala. J. De physique, 38, C1-163, (1977)

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $Co_{1-x}Cu_xCr_xS_4$

Э.А. Эйвазов, А.Ф. Сафаров

Институт, Баку.

Согласно [1] в калькогенидных хромовых шпинелях наблюдается сверхобменное магнитное взаимодействие, которое включает $Cr-x-Cr$ взаимодействие между ближайшими ионами Cr^{3+} , а также $Cr-x-x-Cr$ или $Cr-x-A-x-Cr$ взаимодействия между вторыми и четвертыми ближайшими парами ионов Cr^{3+} . Поэтому тип магнитного упорядочения, а также кинетические параметры значительно должны зависеть от сорта аниона и А катиона.

В настоящей работе приводятся результаты исследований парамагнитной восприимчивости и намагниченности системы $Co_{1-x}Cu_xCr_xS_4$ ($x=0; 0,1; 0,2$ и $0,3$). Эта система является ферримагнитной полупроводниковой системой с точкой Кюри вблизи комнатной [2].

Парамагнитная восприимчивость исследовалась в интервале температур $260+700K$, а намагниченность в полях до 40 кэ при $4.2K$.

Установлено, что во всех составах вплоть до 40 кэ наблюдается магнитная ненасыщаемость и эффективный магнитный момент, вычисленный из температурной зависимости высокотемпературного участка восприимчивости, значительно больше, чем магнитный момент при $4.2K$. Анализ полученных результатов показывает, что система $Co_{1-x}Cu_xCr_x$ обладает сложной магнитной структурой, при $T < T_C$ предпочтительной является неколлинеарная типа Яфет-Киттеловая, а при $T > T_C$ Нееловская структура.

Сопоставление экспериментальных результатов с существующими теориями свидетельствует о неполном замораживании орбитальных моментов.

Полученные результаты объясняются исходя из зависимости сверхобмена от степени заполнения t_d и v_d орбиталей А и В катионов.

Литература

1. Wojtowicz P.J. I.E.E.E Trans. Mag., V.5, No.4, p.840 (1968)
2. Э.А. Эйвазов, А.Ф. Сафаров, У.С. Палабекова. Неорг. матер., т.14, № 10 с.1922 (1978).

ИЗМЕНЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ПЕРОВСКИТОВ $A_2B_xB'_{1-x}CO_6$ (B' - 3d-ЭЛЕМЕНТ)

Н.П. Вобрышева В.А. Брач Н.В. Чехина
ЛГУ г. Ленинград, СГУ г. Сыктывкар

В целях изучения характера межатомных взаимодействий в структуре перовскита проведено исследование ряда твердых растворов оловянных оксидов $Sr_2B_xB'_{1-x}CO_6$, содержащих 3d-элементы в двух ($Sr_2Mg_xMg'_{1-x}WO_6$) и трехвалентном ($Mn_xCo_{1-x}SrO_6$) состоянии. В ряду двухвалентных элементов исследованы Mn , Fe , Co , Ni , трехвалентных - элементы от хрома до никеля.

Все твердые растворы, содержащие от 0,5 до 15 мол% $MnCO_6$ синтезированы керамическим методом, проведен рентгенофазовый и химический анализ. Рентгеноструктурные исследования показали, что твердые растворы вольфраматов характеризуются упорядоченным расположением атомов вольфрама и переходного элемента, в то время как антимонаты представляют собой неупорядоченные перовскиты. Обнаружено наличие тетрагональных искажений решетки, которые наблюдаются для всех двухвалентных элементов, а для трехвалентных отсутствуют для кобальта и никеля и нарастают при движении по ряду справа налево.

Исследована магнитная восприимчивость твердых растворов в интервале температур 80-460 К. Показано, что в упорядоченных перовскитах существуют плоскости, содержащие атомы 3d-элементов с параллельным расположением спинов, что приводит к возникновению ферромагнитной составляющей обменных взаимодействий. Роль ферромагнитных взаимодействий возрастает при переходе от марганца к никелю. Для трехвалентных 3d-элементов наблюдается тенденция с увеличением тетрагональных искажений к появлению низкоспиновых состояний, в частности у марганца и хрома, абсолютно нетипичных для этих элементов оксидных системах. В работе обсуждаются возможности выбора параметров, характеризующих магнитные свойства этих систем.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА
ОСНОВЕ СЕЛЕНОХРОМИТА МЕДИ.

А. В. Розанцев, И. В. Гордеев, Я. А. Коелер, Л. Д. Третьяков
МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

Твердофазным синтезом были получены два ряда твердых раство-
ров на основе селенохромита меди $x Cu Cr_2 Se_4 - (1-x) Cu_{1-x} Ga_{1-x} Cr_2 Se_4$ (I)
 $Cu_{1-y} Ga_{1-y} Cr_2 Se_4$ (II). С помощью рентгенофазового анализа уста-
влено, что в системе /I/ существует непрерывный ряд твердых раство-
ра в системе /II/ область твердых растворов ограничена /0,4у<0,5/,
может быть объяснено невозможностью получения катиондефицитного
селенохромита $Ga_{0,5} Cr_2 Se_4$ об структурой шпинели. В системе /I/
обнаружено положительное отклонение периода решетки от закона
Вегарда (см. таблицу I), а в системе /II/ период решетки увеличи-
вается пропорционально концентрации галлия.

По данным измерений электропроводности и магнитных измере-
ния образцы системы /I/ при $x > 0,10$ и образцы системы /II/ при $y < 0,5$
имеют металлический характер проводимости, а составы с $x < 0,05$ и
обладают спонтанной намагниченностью выше комнатной температу-
ры.

Интересно отметить, что в противоположность вышеуказанным
ленидным твердым растворам, аналогичная сульфидная система $x Cu_{1-x}$
 $(1-x) Cu_{1-x} Co_{1-x} Cr_2 S_4$ имеет ограниченную область гомогенности, а ос-
та $y Cu Cr_2 S_4 - (1-y) Co_{1-y} Cr_2 S_4$ образует непрерывный ряд твердых
растворов.

Таблица I.

Изменение периода решетки в зависимости от состава в
системе $x Cu Cr_2 Se_4 - (1-x) Cu_{1-x} Ga_{1-x} Cr_2 Se_4$

Состав (x)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Период решетки (Å)	1,0422	1,0450	1,0446	1,0419	1,0420	1,0399	1,0379	1,0360	1,0348	1,0341	1,0341

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ В ОБЛАСТИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА.

Ефимова М.Н., Мамалуй Ю.А., Ткаченко Н.В.
Поступил в университет им. А.М. Горького, Харьков.

В работе проведено изучение ближнего порядка в разбавленных ферритах $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$) и $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,4; 0,6; 0,7$). При температурах выше точек Кюри измерены зависимости намагниченности в полях напряженностью до

Температура, при которой намагниченность становится линейной функцией поля, считается температурой разрушения ближнего порядка. Выше этой температуры ферриты находятся в парамагнитном состоянии (парамагнитная восприимчивость описывается законом Неем). Напряженность области ближнего порядка в зависимости от состава составляет 30-60 град. В полях $H > 10^6$ э.с. намагниченность как функция поля и температуры хорошо описывается зависимостью аналогичной зависимости намагниченности суперпарамагнетика в пределе слабых полей (подход к насыщению).

Для описания магнитного состояния разбавленных ферримагнетиков предлагается кластерная модель. Образование кластеров обусловлено неравномерным распределением диамагнитных ионов Zn^{2+} в решетке феррита, так что большая часть их должна находиться на границах кластеров. При такой ситуации обменное взаимодействие граничных ионов из различных кластеров будет слабее внутрикластерного. Следовательно, температура разрушения связи между кластерами ниже температуры T_p , разрушающей внутрикластерное упорядочение. В магнитном порядке в кристалле существует благодаря обменному взаимодействию между кластерами, т.е. T_c является точкой Кюри. При $T_c < T < T_p$ существуют устойчивые образования - кластеры, обладающие спонтанной намагниченностью; корреляция между магнитными моментами кластеров отсутствует. Под действием T и H поведение такой системы должно быть аналогично поведению суперпарамаг-

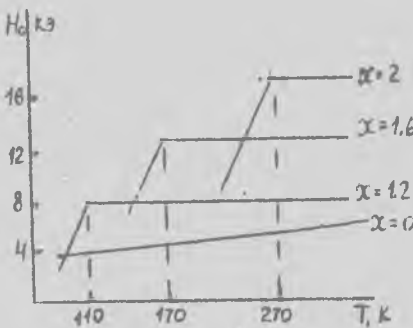
В рамках предлагаемой модели, с учетом вероятностей разрыва магнитных связей при различном содержании (x) диамагнитных ионов проведены расчеты размеров кластеров. Независимо размеры кластеров вычислены из экспериментальных данных по зависимостям $J(T, H)$. Результаты расчета обоними методами хорошо согласуются друг с другом. Размеры кластеров изменяются в пределах $(3+1) \cdot 10^{19}$ см³, в зависимости с ростом концентрации Zn^{2+} .

ОСБЕЕННОСТИ ПАРАМЕТРОВ ФМР СКАНДИЙЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ ТИПА

В. Д. Запорожский, Р. И. Иванова, Н. Т. Чалафаев, А. А. Мураховский .

Харьковский Государственный университет им. А. М. Горького,
Харьков.

Проведено исследование системы поликристаллических текстурных гексагональных ферритов системы $Ni_2BaSc_xFe_{16-x}O_{27}$ (Ni_2Sc) $0 \leq x \leq 4$ в температурном интервале 77 К-800 К статическими методами и методом ферромагнитного резонанса (ФМР) в диапазоне частот $22,5 + 39$ ГГц.



Введение ионов Sc^{3+} в кристаллическую решетку W -ферритов приводит к уменьшению эффективного поля анизотропии H_A^{eff} от 12,6 кОэ, удельной намагниченности от $70 \frac{3Sc^{3+}}{2}$ до $30 \frac{3Sc^{3+}}{2}$ при 290 К и точки Кюри от 790 до 600 К для $x=0$ и $x=2$ соответственно. Кривых $H_0(T)$, приведенных на рисунке, обнаружен излом, температура появления которого так же зависит от фазового состава феррита.

По данным [1] ионы Sc^{3+} занимают практически все $2d$ -позиции с пятикратной координацией в R -блоке W -ферритов уже при $x \geq 1$ и лишь затем статистически распределяются по $4f, 6g$ позициям. Это приводит к разрыву главных связей $4f_r - 2d - 4f_r, 4f_r - 4f_r$ в данных соединениях и включает основной вклад в энергию анизотропии от ионов Fe^{3+} в $2d$ -позициях.

Ослабление обменного взаимодействия и общее уменьшение энергии анизотропии приводит к понижению всего спектра опловных ферритов Ni_2ScW и создает предпосылки для наблюдения обменного резонанса, линии которого были обнаружены в спектрах поглощения ИТ исследуемых ферритов по аномальному ходу частотно-полевой зависимости в области температур, ниже температур излома на рис. 1 (Т).

Л/ Р. А. Сизов, Д. Е. Грозиня, К. И. Сайцев, Р. И. Иванова
ЮТФ. 68. 6. 2195 - 2207. 1975 .

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ

Л.М.Летук, В.С.Тихонов, М.Н.Шипко

Энергетический институт, Иваново

Вследствие эффекта Мёсбауэра изучены процессы, протекающие при формировании кристаллической структуры гексагонального феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Исследованные объекты получены керамическим способом при температурах 900–1600°K с использованием карбоната бария BaCO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Установлено, что при температурах 1000–1100°K решетка феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ образуется посредством диффузии ионов Ba^{2+} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с разложением промежуточных фаз. При этом в синтезированных образцах обнаружены более сильные локальные искажения пятикратно симметрированных позиций ионов Fe^{3+} , чем в монокристаллических.

На основе мёсбауэровских данных построены кинетические кривые твердофазной реакции синтеза $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и определены параметры кинетической кинетики, указывающие на правомерность модели зарождения для гексагонального феррита [1]. Показано, что при температурах 1300–1500°K образование этого феррита также осуществляется диффузионными процессами. Сравнение экспериментальных кинетических кривых, полученных для указанных температур на основе ряда рассмотренных моделей, свидетельствует о возможности формирования феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ через промежуточные фазы BaFe_2O_7 или Fe_3O_4 .

Показано, что изменение параметров мёсбауэровских спектров ядер Fe^{57} в Fe_3O_4 , который присутствует в ферритах после высокотемпературной обработки, является следствием структурных превращений, протекающих в триоксиде железа.

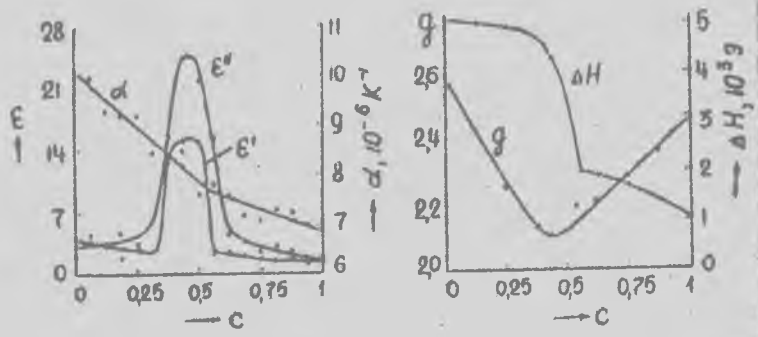
На основе полученных данных сделан вывод о применимости метода построения кристаллических решеток бинарных соединений для выявления закономерностей формирования структуры феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Третьяков Ю.Б. Твердофазные реакции, "Наука", М, 1978.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, Q-ФАКТОР И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ШПИНЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ $(ZnV_2O_4)_c(Fe_2O_4)_{1-c}$

Б.Н. Веркоя, А.И. Курувин, Л.Н. Малинин, Н.М. Федорова
Государственный университет, Пермь

Твердые растворы готовились керамическим способом. Коэффициент термического расширения определяли рентгенографическим методом в интервале температур 25-100°C. Исследование ферромагнитного резонанса позволяло найти эффективный Q-фактор растворов. Для определения комплексной диэлектрической проницаемости в дециметровом диапазоне волн был применен метод "двух толщин". Концентрационные зависимости коэффициента термического расширения α , Q-фактора и ширины резонансной кривой ΔH , действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости изображены на рисунках.



В исследованных шпинельных растворах интервал концентраций $0 \leq c \leq 0,5$ соответствует равномерному переходу от обращенного расположения катионов к нормальному. При $c > 0,5$ расположение катионов нормальное. Кривые $\alpha(c)$ и $Q(c)$ имеют по два линейных участка практически соответствующих указанным интервалам концентраций, что позволило интерпретировать эти кривые методом кластерных элементов с учетом лишь дальнего порядка. Минимум кривой $\Delta H(c)$ и максимумы кривых $\epsilon'(c)$ и $\epsilon''(c)$ расположены вблизи $c=0,5$, т.е. на границе двух концентрационных участков с разным расположением катионов в шпинельной решетке растворов. Возможно, что резкое возрастание ϵ' и ϵ'' в районе отмеченной концентрации обусловлено характером ближнего порядка.

ИЗУЧЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ ЦИНКОВОГО И КАДМИЕВОГО ФЕРРИТОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ.

Э. Н. Кузнецов, В. Н. Дериаченко

Физико-технический институт АН УССР, Донецк

В работе [1] сделан вывод о частичной обращенности закаленного 1100°C ZnFe_2O_4 , что подтверждено и результатами γ -лучевых измерений [2]; при этом найдено, что закаленный от 1100°C цинковый феррит обращен приблизительно на два процента. Однако по этим данным невозможно ничего сказать о том, достаточна ли замена 2% ионов Zn^{2+} в А-узлах шпинельной кристаллической решетки ионами Fe^{2+} для возникновения ферримагнетизма в ZnFe_2O_4 . Хотя при комнатной температуре обращенный ZnFe_2O_4 парамагнитен, не исключена возможность того, что ферримагнетизм этого феррита проявится при температурах значительно ниже комнатной, например, при 10 - 20 К. Измерения намагниченности закаленного и отожженного ZnFe_2O_4 проводились в области температур жидкого гелия, позволили заключить, что ферримагнетизм в закаленном ZnFe_2O_4 не возникает до температуры жидкого гелия. Наблюдаемое по увеличению намагниченности закаленного ZnFe_2O_4 по сравнению с медленно охлажденным вызвано, по-видимому, усложнением неколлинеарности магнитной структуры.

Аналогичные измерения на кадмиевом феррите показали, что намагниченность закаленного CdFe_2O_4 вдвое ниже, нежели у закаленного ZnFe_2O_4 и вызвана, по-видимому, не катионным перераспределением, а небольшим изменением плотности атом кристаллической решетки при нагревании под закалку. По-видимому, путем закалки невозможно зафиксировать высокотемпературное катионное перераспределение в CdFe_2O_4 . Входление при высоких температурах ионов Cd^{2+} в В-узлы вызывает в них столь сильные локальные искажения, что при последующем охлаждении решетка релаксирует практически со скоростью охлаждения.

Литература

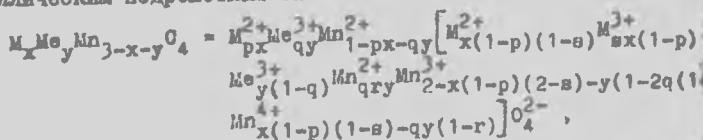
1. Архаров, Э. Н. Кузнецов. Докл. АН УССР, 215, 79 (1974).
2. Кузнецов, В. Д. Чечерский, В. Н. Романов. Укр. физ. в., 1781 (1975).

ЗАВИСИМОСТИ "СОСТАВ-ТЕМПЕРАТУРА-СВОЙСТВО" В ШПИНЕЛЬНЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМ М-Ме-Mn-O (М=Ni, Co; Me=Al, Cr)

Е.Г.Костицын, Ю.В.Голиков

Институт металлургии УИЦ АН СССР, Свердловск

Для прогнозирования и описания ряда кристаллографически физико-химических свойств шпинельных твердых растворов в растворяемых системах использован квазикимический вариант метода кластерных компонентов /1/. Предложена модель, описывающая реализующиеся валентные состояния катионов и их распределение по металлическим подрешеткам шпинели:



где $s = 0$ для $M = Ni$ и $q = 0$ для $Me = Cr$, в квадратные скобки помещены катионы в октапозициях.

С учетом независимых реакций между кластерными компонентами построена система уравнений, численное решение которой позволяет рассчитать зависимости "состав-температура-свойство" в растворяемых твердых растворах. Необходимые температурные зависимости констант равновесия реакций вычислены на основании имеющихся в литературе данных рентгено- и нейтронографии, а также по величине границы растворимости тетрагонально-искаженной фазы в бической. Рассчитаны концентрационные и температурные зависимости параметров катионного распределения, упругости диссоциации параметра элементарной ячейки и др. ряда шпинельных твердых растворов в обсуждаемых системах. Удовлетворительное согласие расчетными и экспериментальными данными свидетельствует о корректности предложенной кристаллохимической модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И.Мень, М.П.Богданович, Д.П.Воробьев, Р.Ю.Добролюбов, М.Камашов, В.Б.Фетисов. Состав-дефектность-свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов. М., "Наука", 1977.

САПОЖНИКОВА Э.Я., ЛИПАТОВ П.В., ОБУХОВА А.М.,
НИКУЛИНА Ф.К.

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СВОЙСТВАМИ ФЕРРИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Одной из основных задач при серийном производстве ферритовых изделий является подбор исходных сырьевых материалов по активности воспроизведения свойств от партии к партии.

Одним из критериев активности сырья является ее электрохимическая активность, определяемая по методике, разработанной в НИИРЭ гор. и внедренной в промышленном производстве ферритовых изделий. Учитывая, что окись железа составляет наибольший процент в составе ферритового изделия, измерялась электрохимическая активность партии окиси железа.

На основании имеющихся статистических данных показано, что окись железа от партии к партии отличается по содержанию γ -фазы и α -фазы растворимой фазы. Найдена область процентного содержания α -фазы для окиси железа, обеспечивающей высокий процент выходных изделий с заданными электромагнитными параметрами.

Определение электрохимической активности окиси железа дает возможность прогнозировать ориентировочный процент выхода годных изделий и корректировать технологический режим синтеза.

Л и т е р а т у р а :

1. Бабич Э.А., Литик Л.М. и др. "Технология производства ферритовых изделий. Высшая школа", Москва 1978 г.
2. Сапожникова Э.Я., Ройзенблат Б.М., Климов В.В. "Возможности микрометрического анализа поверхностных слоев порошковых систем".
3. Всесоюзное совещание по колыраграфии.
4. Сапожникова Э.Я., Григорьев Э.М., Маслова В.М., Марковский Е.В. "Промышленная техника серия "Материалы", 1977 г., выпуск 9.

ОБРАЗОВАНИЕ ФЕРРИТА-ГРАНАТА ЭРБИЯ И ПРАЗЕДИМ-ЗАМЕЩЕННЫХ НА ЕГО ОСНОВЕ ИЗ ГИДРОКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ

Челый В.П., Макарова Э.Я., Газрилов Л.Г., Данильченко

Институт общей и неорганической химии АН УССР, г. Киев.

Методами дифференциальной термографии, химического, качественного и количественного рентгенофазового анализа, ИК-спектрокопии, измерения удельной намагниченности насыщения изучены условия и механизм образования феррита-граната эрбия $Er_3Fe_5O_{12}$ зависимости от способа осаждения (совместно, дробно и раздельно) гидроксидов $Er(OH)_3$ и $L-FeOOH$, взятых в соотношении 3:

Установлены температурные интервалы начала и полного завершения реакции ферритообразования $Er_3Fe_5O_{12}$ при температуре совместно ($700-900^\circ$), дробно ($700-1300^\circ$) и раздельно ($700-1450^\circ$) осажденных гидроксидов эрбия и железа (III).

Доказано, что совместно осажденные $Er(OH)_3 - L-FeOOH$ (3:5) заметно отличаются по своим свойствам от индивидуальных гидроксидов и представляют рентгеноморфное полимерное соединение, устойчивое до 650° . При повышении температуры прокаливания появляется кристаллическая фаза феррита-граната эрбия, причем реакция в основном, завершается за 10-15 мин. При других способах осаждения наряду с фазой граната начинается одновременная кристаллизация ортоферрита эрбия $ErFeO_3$ (дробное) и оксидов Er_2O_3 , $L-Fe_2O_3$ (раздельное), приблизительно в равных количествах. При температурных высе 1000° реакция идет преимущественно за счет взаимодействия $ErFeO_3$ и $L-Fe_2O_3$ по диффузионному механизму.

Установлены пределы замещения в феррите-гранате $Er_{(3-x)}Pr_x$ полученном из совместно осажденных гидроксидов $Er(OH)_3$, $Pr(OH)_3$ и $L-FeOOH$, а также закономерности в изменении параметров их кристаллической решетки и магнитных свойств.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ЦИНК-КОБАЛЬТОВЫХ ФЕРРИТОВ

Карицек, Т.О. Демьянив, Н.В. Кобря, О.Г. Вербицкий, А.А. Косарев

Пединститут, Ивано-Франковск

Физико-химические свойства никель-цинк-кобальтовых ферритов подвергнутых термомагнитной обработке определяются режимом термомагнитной обработки и содержанием ионов кобальта и никеля.

В результате термомагнитной обработки никель-цинк-кобальтовых ферритов увеличивается коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, величина максимальной и остаточной магнитной индукции, уменьшается начальная магнитная проницаемость и возрастает максимальная магнитная проницаемость. Положение J_{max} смещается в область меньших значений напряженности магнитного поля.

Установлено, что изменяется тонкая структура и параметры

Уровневых и рентгеновских спектров поглощения железа никель-кобальтовых ферритов, подвергнутых термомагнитной обработке.

Сдвигаются и расщепляются крайние линии χ -резонансного спектра Fe^{2+}

в октаэдрических ферритах, изменяется соотношение интенсивностей линий

соответствующих окта- и тетрапозициям, увеличивается химический

сдвиг и квадрупольное расщепление, уменьшается величина эффективного

магнитного поля на ядрах железа. Смещается энергетическое

положение середины К-края поглощения железа в сторону коротких

волн и повышается интенсивность коротковолновой части спектра.

Показано, что в результате термомагнитной обработки никель-

кобальтовых ферритов изменяется электронная конфигурация ионов

железа, в определенном кристаллографическом направлении иска-

жается кристаллическая решетка и имеет место изменение локального

окружения ионов железа разноразрядными ионами кобальта и никеля.

В процессе термомагнитной обработки происходит направленное

перемещение разноразрядных ионов железа, кобальта и никеля. Упо-

мящение происходит как отдельных ионных пар $Me^{2+} - Me^{3+}$ так

и одиночных ионов кобальта и никеля путем ионной и электронной

диффузии. Электронная диффузия осуществляется по схеме $Me^{2+} + Me^{3+} =$

$Me^{2+} + Me^{3+}$ ($Me = Ni, Co, Fe$) между ионами, находящимися в одинаковых

кристаллографических положениях.

Обсуждается механизм возникновения наведенной магнитной ани-

зотропии в никель-цинк-кобальтовых ферритах, подвергнутых термо-

магнитной обработке.

ИЗУЧЕНИЕ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ
РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ И МЕССБАУЭРОВСКИМ МЕТОДАМИ

Н.П.Киричок, О.Р.Яцура, В.П.Пашенко, С.Н.Михарский,
М.М.Яцура

Ивано-Франковский педагогический институт им.В.Стефанива
Ивано-Франковск

Проведено качественное и количественное исследование мартеновского состояния ионов железа и марганца в марганец-цинковых ферритах, изготовленных методом горячего прессования при высоких давлениях. Горячее прессование предварительно сформованных образцов осуществляли при одинаковом температурно - временном режиме 1380° - 1 час/ и различных давлениях горячего прессования.

Установлено, что увеличение давления горячего прессования благоприятствует понижению содержания двухвалентных ионов железа и трехвалентных ионов марганца. Увеличение давления горячего прессования до 450 кг/см^2 приводит к 100% содержанию марганца и железа с электронной конфигурацией $3d^5$.

По мессбауэровским спектрам поглощения Fe^{57} рассчитаны величины химических сдвигов и эффективного магнитного поля в ядрах Fe^{57} . Установлена корреляция между изменением величины химического сдвига и энергетического положения К-края поглощения железа. Наблюдаемая корреляция объясняется изменением электронной плотности $3d$ - электронов в объеме атома железа, которая является следствием направленного упорядочения и перераспределения ионов в узлах решетки.

Нарушение равенства магнитных полей на ядрах Fe^{57} , растертых по внешним и внутренним линиям свидетельствует о наличии релаксационных эффектов и отсутствии микронапряжений.

Показана взаимосвязь между содержанием двухвалентных ионов железа, нестехиометрией и Δ в марганец-цинковой ферритной системе.

Предпринята попытка объяснить изменение свойств горячепрессованных марганец-цинковых ферритов на основании данных об электронной структуре ионов, образующих феррит.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА,
КОБАЛЬТА В ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТАХ С СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА

П.П.Киричок, О.Р.Яцура, М.М.Яцура, Д.Е.Бондарев
Ивано-Франковский педагогический институт
им. В.С.Стефаника

Методами рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии изучено влияние термообработки на электронную конфигурацию ионов железа, кобальта литий - натриевых ферритов с содержанием кобальта. Исследовано изменение точкой структуры и энергетического положения характерных точек К- и L - уровней поглощения железа, кобальта и К α - групп линий железа, кобальта в зависимости от условий термообработки. По спектрам К α - линий вычислена величина эффективного заряда ионов железа, кобальта.

По мессбауэровским спектрам поглощения определены величины химического сдвига, квадрупольного расщепления, магнитного поля на ядрах Fe⁵⁷ в зависимости от количества ионов железа, замещенных ионами кобальта. Установлена корреляция между изменением энергетического положения К - края поглощения железа и величиной химического сдвига.

Показано, что термообработка при температурах от 400 до 1000 $^{\circ}$ C изменяет электронную конфигурацию ионов, образующих литий ферритов.

Обсуждается вопрос о механизме изменения электронной структуры ионов железа и кобальта в зависимости от режима термообработки термостабильных литий - натриевых ферритов, замещенных кобальтом. Объясняется влияние электронной конфигурации ионов железа и кобальта на термостабильные химические и статические свойства ферритов лития с содержанием натрия и кобальта.

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ МАНГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ И ИСХОДНЫХ ОКИСЛОВ

Е.А.Жураковский, П.П.Киричок, Л.Н.Шараневич, М.А.Шаманов

Педагогический институт им. В.С. Стефаника, г. Ивано-Франковск
ИПИ АН УССР, г. Киев

Впервые методом рентгеновской спектроскопии изучено энергетическое состояние кислорода в марганцево-цинковых ферритах системы $MnO - ZnO - Fe_2O_3$. Образцы исследованных ферритов получены методом чёрной керамики и изготовлены по III вакуумной программе. Полосы K_{α} -эмиссии кислорода в исходных окислах и марганцево-цинковых ферритах получены на ультрамягком рентгеновском спектрометре РСМ-500 в адекватных условиях опыта / ток 1,5 мА, напряжение 4 кВ, регистрация - ионизационная, с помощью пропорционального счётчика аргон-метановым наполнением/.

Теоретически и экспериментально рассчитаны параметры энергии полученной K_{α} -рентгеновской полосы эмиссии кислорода в области гомогенности сложного твёрдого раствора окислов в системе $MnO - ZnO - Fe_2O_3$ со структурой шпинели, в котором происходит последовательное замещение магнитных ионов марганца немагнитными ионами цинка при неизменном содержании ионов железа. Тонкая структура и параметры K_{α} -полосы эмиссии кислорода марганцево-цинковых ферритов сопоставлены с K_{α} -полосой кислорода в исходных окислах марганца, цинка и железа.

Обнаруженная сложная структура K_{α} -полосы эмиссии кислорода в ферритах свидетельствует о генетической с парциальными вкладами исходных окислов марганца, цинка и железа. Для интерпретации наблюдаемой закономерности привлекается допущение о наличии в ферритах подобно окислам, трёх типов связи: преобладающей ионной, слабой ковалентной и довольно сильной косвенной обменной связи типа катион-анион-катион, что впервые было предсказано Андерсоном. Природа химической связи в марганцево-цинковых ферритмагнетиках объясняется энергетическим состоянием ионов кислорода. Обсуждается механизм влияния энергетического состояния ионов кислорода на формирование физико-химических свойств в сложных полупроводниковых окисных соединениях.

ИССЛЕДОВАНИЕ БАРИЕВЫХ ФЕРРИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРАЗЕОДИМОМ
 П.П.Киричок, О.Ф.Верещак, Н.Б.Воронина, В.Я.Гарман

Педагогический институт, Ивано-Франковск

Изучено влияние празеодима на магнитную микроструктуру, кристаллоструктурные, электромагнитные свойства и электронный спектр бариевого феррита системы $BaO-nFe_2O_3$, $5,0 \leq n \leq 6,0$. Методами рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что в зависимости от n изменяется электронная конфигурация ионов железа и параметры кристаллической решетки бариевых ферритов. При $n = 5,6$ величина магнитной энергии $(BH)_{max}$ феррита достигает максимального значения $3,0 \text{ Гс} \cdot \text{Э}$ при удельной поверхностной энергии $900 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Введение празеодима улучшает микроструктуру бариевого феррита состава $BaO \cdot 5,0 Fe_2O_3$ путем образования крупных зерен гексагональной фазы. При увеличении n наблюдается дробление зерен и при $n = 5,4$ отдельные зерна приобретают форму правильного шестигранника. Легирование празеодимом повышает магнитную энергию, увеличивает константу анизотропии, уменьшает параметр c элементарной ячейки, приводит к изменению внутренних микронапряжений, увеличивает степень текотуры и изменяет электронный спектр феррита. Увеличение магнитной энергии обусловлено как неравномерным искажением кристаллической решетки вдоль гексагональной оси, так и изменением электронной структуры ионов железа в гексагональном блоке бариевого феррита. Параметры и тонкая структура поглощения Fe^{57} бариевых ферритов, легированных празеодимом, изменяются в зависимости от содержания празеодима. Наблюдается упрочнение линий, соответствующих ионам железа, находящимся в гексагональном блоке.

Экспериментально установлено, что бариевый феррит составов $BaO \cdot 5,4 Fe_2O_3$ и $BaO \cdot 5,6 Fe_2O_3$, содержащий 2% вес. Pr_2O_3 , имеет наилучшие магнитные свойства, удовлетворяющие требованиям ферритной техники. Повышение магнитных параметров объясняется увеличением кристаллографической текотуры, повышением плотности бариевого феррита, зарождением доменов обратной намагниченности в монодисперсных зернах и изменением электронной конфигурации ионов железа в блоке R.

ИЗУЧЕНИЕ СПИНОВОЙ КОНФИГУРАЦИИ В ЛИТИЙ-ХРОМОВОМ ФЕРРИТЕ

П.П. Каричок, Е.И. Зубко, М.В. Карпец.

Используя вариационный принцип минимальности свободной энергии, Гусев /1/ получил уравнения молекулярного поля для двух-подрешеточного изотропного ферримангнетика. В отличие от уравнений теории Нееля, уравнения Гусева описывают различные возможные спиновые конфигурации /2/. Из анализа этих уравнений можно получить значения критических полей при которых происходит переход от одной спиновой конфигурации к другой:

$$H_{ic} = \frac{M_i - M_a}{N_e M_i M_a} J_{12} \quad H_{ac} = \frac{M_i + M_a}{N_a M_i M_a} J_{12} \quad (1)$$

здесь M_i - магнитный момент атома сорта i , M_i - намагниченность i -ой подрешетки, N_i - число магнитных атомов в подрешетке i , J_{ij} - обменный интеграл подрешеток i, j ($i, j = 1, 2$)

Методом высокотемпературного разложения из уравнений молекулярного поля легко получить выражение для температуры Кюри двух-подрешеточного феррита /2,3/. Во многих случаях можно считать температуру Кюри линейно зависящей от J_{12} : $T_K \sim J_{12}$

Приведенные теоретические результаты иллюстрируются характером изменения температуры Кюри и магнитного момента на молекулу термостабильного феррита лития системы: $Li_{1-x}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$, где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$.

Наблюдаемое уменьшение температуры Кюри при увеличении концентрации хрома говорит о том, что уменьшается величина междо-решеточного обменного интеграла J_{12} . Поэтому, как следует из выражений (1), понижается величина критического поля, что создает благоприятную ситуацию для образования углов между магнитными моментами подрешеток. Исходя из экспериментальных данных показано, что в хроматах лития при содержании хрома $x > 0,4$ возникает неколлинеарная спиновая структура.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гусев А.А., Кристаллография, 4, 695, 1959.
2. Тядяков С.В., Методы квантовой теории магнетизма, "Наука", М., 1975.
3. Дл. Смарт, Эффективное поле в теории магнетизма, "Мир", М., 1968.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

А.Г.Титенко, Л.Н.Вараневич, П.П.Киричок, Г.Ф.Афонина

Педагогический институт им. В.С. Стефаника, г. Ивано-Франковск,
ВНИИРеактивэлектрон, г. Донецк

Перошки исходной шихты получали методом совместного осаждения оксидов марганца, цинка, железа и никеля. Спекание марганцево-цинковых ферритов системы $Mn_{0,655}Zn_{0,219}Ni_{0,022}Fe_{2,069}O_4$ осуществлялось при различных вакуумных программах. Установлено влияние режимов технологии на электронные свойства и микроструктуру марганцево-цинковых ферритов.

Тонкая структура и параметры рентгеновских спектров поглощения железа и марганца изменяются в зависимости от режима измерения ферритами наделей. Энергетическое положение К-края и линии K_{β} -линии железа в образцах, изготовленных по IY вакуум-программе, соответствует энергетическому положению соединения

Интенсивность флуктуации коротковолновой части спектра железа возрастает. Положение в шкале энергий главного максимума К-края железа в марганцево-цинковых ферритах, изготовленных по IY вакуум-программе, соответствует таковому в соединении MnO . Индекс асимметрии K_{β} -линии железа и марганца также изменяются в зависимости от режима изготовления феррита. Указанные закономерности изменения спектров объясняются изменением электронной конфигурации ионов железа от технологии изготовления.

Изменяется влияние режима изготовления марганцево-цинковых ферритов на величину химического сдвига, квадрупольного расщепления и энергии магнитного поля на ядре γ -резонансного спектра поглощения. Изменяется магнитная структура марганцево-цинковых фер-

в зависимости от вакуумной программы изготовления увеличивается количество магнетонэквивалентных положений октаэдрических ионов. Неэквивалентные положения реализуются за счёт ближайшего соседнего магнитных и немагнитных ионов, расположенных в тетраэдрических узлах. Изменения соотношения интенсивности линии А и В под влиянием необогащенных спектров объясняются изменением степени окисленности.

О СВЯЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ С ПОТЕРЯМИ НА ГИСТЕРЕЗИС В
МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТАХ

Киричок П.П., Зубко Е.И., Копаев А.В.

Педагогический институт, Ивано-Франковск

Из общих соображений можно считать, что при низких значениях индукции петля гистерезиса состоит из двух кривых второго порядка $/I/$. При этом обе петли можно представить при помощи соотношения:

$$B(H) = \pm \nu H_{max}^2 \mp (\mu_0 + 2\nu H_{max})H \mp \nu H^2,$$

где μ_0 и ν являются константами, которые могут быть приближенно вычислены в рамках теории возмущений и определяются значениями обменных интегралов и температуры. Верхние и нижние знаки соответствуют верхним и нижним ветвям петли. Считая, что напряженность поля меняется по синусоидальному закону, легко вычислить теплоту, которая выделяется в сердечнике объема V за единицу времени $/I/$:

$$P = \frac{2}{3\pi} \nu H_{max}^3 f V,$$

где f - частота приложенного поля.

Исследован характер изменения удельных потерь P в $MnZn$ -ферритах, изготовленных из порошков, имеющих различные химсоставы и прошедших предварительный обжиг при различных температурах, в зависимости от их температуры Кюри T_C . Установлено, что с увеличением T_C удельные потери понижаются. Наблюдаемая зависимость между T_C и P может быть объяснена в рамках теории магнетизма и связана с тем, что ν и T_C являются функциями обменных интегралов $/2/$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М., ИИ, 1962.
2. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М., Мир, 1968.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ In^{3+} НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОСПИНЕЛЕЙ

П.П.Зарин, И.С.Любутин, П.П.Киричок

Институт нефти и газа, Педагогический институт, Ивано-Франковский институт кристаллографии АН СССР, Москва.

Методами рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии исследована природа химической связи и электронная структура ионов индия в индийзамещенных ферритах со структурой шпинели. Состав общей формулой $MeFe_{2-x}In_xO_4$, где $Me: Mg, Mn, Ni$; $x = 0, 0,05, 0,10, 0,15$, готовились на обычной керамической технологии. Изучено влияние индия на следующие свойства: зависимость от концентрации ионов индия магнитных и электрических свойств в зависимости от концентрации ионов индия.

Установлено, что по мере замещения ионов Fe^{3+} ионами In^{3+} в изучаемых системах наблюдается возрастание параметра кристаллической решетки, монотонное уменьшение температуры Кюри, возрастание удельной намагниченности насыщения /до определенных значений/ и уменьшения величины коэрцитивной силы.

Энергетическое положение К-края поглощения железа в индийсодержащих ферритах смещается в сторону больших энергий по мере возрастания концентрации ионов индия. Характер энергетического смещения рентгеновских К-спектров коррелирует с данными гамма-резонансных спектров на ядрах Fe^{57} . Введение ионов индия в изучаемые шпинели приводит к уменьшению эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} в кристаллических магнитных подрешетках и к снижению величины изомерного сдвига. Такой характер изменения этих параметров свидетельствует о уменьшении числа магнитоактивных междоузельных "a-d" связей и уменьшения электронной плотности s-электронов на ядрах железа в тетраэдрической, так и октаэдрической подрешетках.

Известно, что введение ионов индия в ферриты происходит путем электронной реакции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$.

Совместный анализ рентгеновских и мессбауэровских исследований позволяет сделать вывод, что введение ионов In^{3+} в шпинельные ферриты изменяет характер междоузельного обменного взаимодействия и характер химической связи и электронное строение ферритообразующих ионов. На основании этих данных дается объяснение изменения некоторых физических свойств исследуемых индийсодержащих феррошпинелей.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИТТРИЙ-ИНДИЕВЫХ ФЕРРОГРАНАТОВ

П. П. Киричок, В. Я. Нагорный, Л. Е. Бондарев, В. Я. Гарман

Пединститут, г. Ивано-Франковск

Структура иттриевых железных ферритов позволяет производить широкое замещение магнитных ионов на немагнитные и менять тем самым их полезные физические свойства (намагниченность, температурю Кюри, коэрцитивную силу и др.). Замещение магнитных ионов Fe^{2+} и магнитными ионами Yb^{3+} в феррогранатах системы $Y_3Fe_5-xZn_xO_{12}$ приводит к ослаблению $p-d$ обменного взаимодействия к изменению магнитных свойств и понижению температуры ферромагнитного перехода второго рода.

В условиях флуоресцентного возбуждения получены $K\beta_5$ и $L\alpha_{1,2}$ полосы эмиссии железа в иттриевых феррогранатах. $K\beta_5$ и $L\alpha_{1,2}$ полосы эмиссии были совмещены в единой энергетической шкале по энергии 2 p-уровня железа.

Анализ параметров полученных спектров эмиссии, а также изменение формы полос рис. свидетельствуют о том, что введение индия в иттриевый феррогранат приводит к увеличению вклада 4 p-состояний в верхнюю часть валентной зоны и к некоторому уменьшению ее ширины, d-состояния границы Ферми размывается и зона N-перекрывания, которая описывается смешанными функциями p-d симметрии, увеличивается. Плотность электронов в объеме атома железа возрастает, что приводит к изменению степени ковалентности связей ионов железа с ионами кислорода.

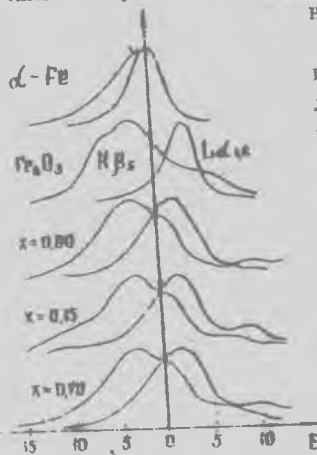


Рис. $K\beta_5$ и $L\alpha_{1,2}$ полосы эмиссии железа в иттрий-индиевых феррогранатах.

определяется электронной структурой ионов железа.

Таким образом, рентгеноспектральное исследование иттрий-индиевых феррогранатов позволяет объяснить механизм влияния ионов индия на физические и химические свойства феррогранатов, которое в значительной мере опре-

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЦИД-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Б.И.Ночай, Б.М.Остафийчук, О.И.Раузер,

Н.А.Томашевский, А.А.Хома, В.И.Мейфер

Институт им. В.С.Строганова, г. Ивано-Франковск

Институт металлургии АН УССР, г. Киев

Методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии с регистрацией электронов конверсии /для геометрии обратного рассеяния в тета-угле $\sim 23^\circ$ / и рентгеновской дифракционной спектроскопии исследованы полупроводниковые пленки со структурой граната.

В качестве детектора электронов использовался проточно-прозрачный счетчик на основе $\text{Na} + 6\% \text{CH}_2$. С источником Co^{57} в железной матрице активностью 50 микрокюри для стандартного поглощения Fe^{57} 99% обогащения величиной эффекта составляли 40% и максимальная ширина линий в спектре не превышала 0,28 нм/сек.

Полученные спектры анализировались методом наименьших квадратов на БЭМ-6 и ОМ-4.

Исследовались образцы толщиной 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 мкм нанесенные методом зонтирования на ядерной фазе на подложках гетероэпитаксиального граната. Тонкие образцы, благодаря тому, что длина свободного пробега электронов конверсии с энергией 5,1 и 7,3 кэВ в исследуемых возбужденных ядрах Fe^{57} в исследованных материалах превышает 800 Å, позволяют полностью получить информацию о локальной структуре атомов железа в тонких слоях на различных глубинах.

Рассматривается электронная структура ЦИД - содержащих материалов, анализ рунтов особенностей начальных этапов ориентации пленки на подложке, а также некоторые детали переходного слоя.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА МАГНИТНОЕ И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ Mn - Zn ФЕРРИТОВ

Н.А. Пахомова, В.А. Граник, Н.Б. Дзержкович, В.А. Козлов, Б.А. Курбатов,
А.И. Антошук

Исследование поликристаллических Mn - Zn ферритов промышленных марок показало [1], что они, как правило, не являются магнитно-изотропными, что существенно влияет на статические и динамические параметры сердечников. Измерение кривых крутящего момента на вырезанных из тороидальных сердечников сферических образцах обнаружило существование осей легкого, трудного и среднего намагничивания. С целью выявления причины возникновения магнитной текстуры в Mn - Zn ферритах было осуществлено рентгеновское и магнитное исследование ферритов марки I500 HM3, синтезированных по стандартной керамической технологии (СТ) и методом горячего прессования (МГП). Эксперимент показал, что в образцах, синтезированных МГП, магнитная текстура выражена значительно сильнее. Так константа текстуры K_T этих образцов достигает $(5+8) \cdot 10^3$ эрг/см³, тогда как в случае СТ $K_T \approx (1,7+2) \cdot 10^3$ эрг/см³. Этому соответствует большая анизотропия магнитострикции и остаточных деформаций, впервые обнаруженная в Mn - Zn поликристаллических ферритах. При этом наблюдается корреляция между симметрией остаточных деформаций, магнитострикции и магнитной текстурой. Так выделенным направлением в тороидальных сердечниках I500 HM3 (МГП) является радиальное направление $[r]$, вдоль которого наблюдаются наибольшие деформации сжатия, обусловленные напряжениями первого рода. Соответственно в области слабых магнитных полей, где $\lambda_{11} > 0$, величина $\lambda_{11}^{(0)} > \lambda_{11}^{(2)}$. В более сильных полях, где магнитострикция отрицательная, $|\lambda_{11}^{(0)}| < |\lambda_{11}^{(2)}|$ и направлением легкого намагничивания оказывается радиальное направление. Проведенный эксперимент, таким образом, свидетельствует о магнитострикционной природе обнаруженной магнитной текстуры, возникновению которой способствует метод горячего прессования и изменение валентности марганца.

Пахомова Н.А., Козлов В.А., Кобря Н.В., Ена И.И., Максимов В.М.
Магнитное состояние марганец-цинковых ферритов. - Электронная техника. Серия 5, радиодетали и радиокомпоненты, 1976, вып. 6, с. 125-133.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ МАГНИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

Иванов А.В., Бугай П.М., Савинов Л.В., Федосеева Т.С.,
Будивская Б.Н.

Педагогический институт, Ивано-Франковск

В работе представлены результаты исследований магний-цинковых ферритов, синтезированных из различных сырьевых материалов в определенном интервале концентраций основных компонентов и при различных режимах термообработки.

Показано, что для достижения значений начальной магнитной проницаемости μ_n и достаточно низких значений потерь $\tan \delta / \mu_n$ рекомендуется использовать двухстадийный режим термообработки, причем предварительный обжиг целесообразно проводить при температуре не ниже, чем 500°C , а спекание - не ниже, чем 1250°C .

Исследовано влияние присадок окислов марганца и кобальта на μ_n и электросопротивление магний-цинковых ферритов. Показано, что с возрастанием концентрации окиси марганца начальная магнитная проницаемость снижается. Этот эффект может быть связан с возрастанием локальных искажений в ферритовой шпинели, вызванных ян-теллеровскими ионами Mn^{3+} . При введении окиси кобальта происходит возрастание μ_n и снижение $\tan \delta / \mu_n$, что, по-видимому, объясняется уменьшением константы кристаллографической анизотропии феррита K_I под влиянием ионов Co^{2+} . Увеличение удельного сопротивления путем д.завки небольших количеств указанных окислов является, очевидно, результатом возрастания валентности ионов железа, входящих в состав магний-цинковых ферритов.

В работе показано влияние качества магний-содержащего сырья на электросопротивление и магнитные параметры ферритов в сильных полях: удельные потери и магнитную проницаемость.

Приведены экспериментальные данные о зависимости температуры от химического состава и режима термообработки магний-цинковых ферритов.

Обсуждается вопрос об управлении электромагнитными параметрами низкокоэрцитивных ферритов путем изготовления их из окислов магния, цинка и железа.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЖЕЛЕЗ ОКИСЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВ

В.Т. Давиденко, Г.А. Белеросова, А.П. Зафянтьевский

При рентгеноспектральном (РСА) анализе порошкообразных материалов на интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения (РФИ) влияет форма и размер частиц, а также характер их окружения. Наме предпринята попытка использовать РСА для оценки степени гетерогенности многофазных порошковых смесей постоянного химического состава, используемых для изготовления ферритов. Под степенью гетерогенности порошковой смеси в данном случае подразумевается суммарный эффект, вызванный различием формы и размер частиц каждого из компонентов, а также неоднородностью распределения частиц как по объему исследуемого образца, так и в пределах микрообъемов.

Эксперименты проводились с шихтой, содержащей:

а) $Fe_2O_3, Li_2CO_3, TiO_2, ZnO, MnCO_3, Co_2O_3, Bi_2O_3,$

б) $Fe_2O_3, NiO, CuO, MnCO_3.$

Исследовали зависимость относительной интенсивности линий вторичного излучения элементов шихты от времени воздействия сухого и мокрого помола в барабанной и вибрационной мельницах.

Результаты эксперимента показали следующее:

1. Наибольшее изменение интенсивностей линий РФИ исследуемых элементов наблюдается на участке конвективного омешения. При этом наиболее чувствительно к воздействию помола линии $Fe K\beta$ частицы Fe_2O_3 , оставляющих матрицу смеси.
2. С увеличением времени помола линии интенсивность РФИ линий $Bi K\alpha, Ti K\alpha$ увеличивается, а линии $Mn K\alpha, Zn K\alpha, Ni K\alpha, Cu K\alpha$ уменьшается. На зависимости интенсивности РФИ от времени помола наблюдаются экстремумы, положение которых не совпадает для различных элементов и не коррелирует с экстремумами коэффициентов неоднородности распределения элементов, определенными химическими методами.
3. Зависимость интенсивности линий РФИ от времени помола шихты элементов Ti, Bi и Ni, Cu удовлетворительно коррелирует с реакционной способностью смеси окислов, определенной по величине кажущейся плотности образцов, спресованных из исследуемой смеси, а затем спеченных при нескольких температурах.

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРИТОВ

С.С. Диндун, У.А. Урманис

Институт физики АН Латвийской ССР, Саласпилс

Известно, что за низкочастотную релаксацию в ферритах ответственны ионные процессы направленного упорядочения, приводящие к возникновению одноосной анизотропии. Спектр дезаккомодации ферритов с избытком Fe^{2+} характеризуется наличием трех основных пиков релаксации, а для марганцевых ферритов пик ДА (III) является элементарным и часто сопровождается более низкотемпературным пиком ДА (IV) /1/. Величина ДА (III) и ДА (IV) связана с концентрацией ионов Mn , Fe^{2+} и катионных вакансий.

Раздельное исследование влияния вакансий и ионов Fe^{2+} на пик ДА затруднено тем обстоятельством, что при существующей технологии изготовления ферритов, трудно менять независимо эти параметры, особенно для составов, близких к стехиометрии.

В настоящей работе показано, что соотношения этих параметров можно изменять с помощью нейтронного облучения и, таким образом, исследовать изменения начальной магнитной проницаемости спектров ДА в зависимости от концентрации вакансий и величин отклонения состава от стехиометрии по кислороду после их облучения.

Экспериментально исследовано влияние радиационных дефектов на начальную магнитную проницаемость и дезаккомодацию марганцевых, марганец-цинковых и марганец-цинковых ферритов с добавками после низкотемпературного (80 К) облучения до дозы 10^{18} н/см².

Полученные результаты объясняются на основе теории направленного упорядочения.

О. Круничка, Физика ферритов и родственных им магнитных материалов, том 2, стр. 358, изд. "Мир", М., 1976.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЕ

КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОШИНЕЛЕЙ

Р.Я.Кемеро, А.Е.Петров, У.А.Улманис

Институт физики АН Латвийской ССР, Саласпилс

Исследовались статические и динамические петли гистерезиса $Mn-Zn$ и $Ni-Zn$ ферритов с различным содержанием ионов Co^{2+} . Наличие дефектов в образцах приводит к изменению их магнитных свойств. Для образцов с большим содержанием Co^{2+} деформация петли гистерезиса появляется при меньших концентрациях дефектов. Уменьшение максимальной проницаемости μ_{max} и увеличение коэрцитивной силы H_0 пропорциональны количеству кобальта. Перетянность петли исчезает с понижением температуры образца.

Предполагается, что такие изменения свойств обусловлены наводимой в процессе радиационного воздействия одноосной анизотропией, приводящей к стабилизации исходной доменной структуры. Возможно, что при этом изменяется кристаллографическая магнитная анизотропия K_1 образцов. В оба типа анизотропии вклад дают ионы Co^{2+} , о чем свидетельствуют величины H_0 и наведенной магнитной анизотропии (НМА).

Основное условие появления НМА - одновременное наличие ионов Co^{2+} и катионных вакансий. Температурная зависимость K_1 от содержания кобальта $|I|$ объясняет исчезновение перетянности петли гистерезиса при понижении температуры образца.

Спектр дезаккомодации, характеризующий релаксационные процессы $|2|$, подтверждает роль ионов Co^{2+} и катионных вакансий для возникновения НМА.

1. М.М. Брезгунов, А.Е.Петров. Ферромагнитный резонанс в марганец - цинковых ферритах с добавками кобальта. Изв. АН Латв.ССР сер. физ. и техн. наук, №3, 1980, стр.57-62.
2. М.М.Брезгунов, С.С.Диндун, Р.Я.Кемеро и др. Влияние быстрых нейтронов на магнитные свойства марганец - цинковых ферритов с примесью кобальта. IV Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Тезисы докладов, Рига, 1978, стр. 43-44.

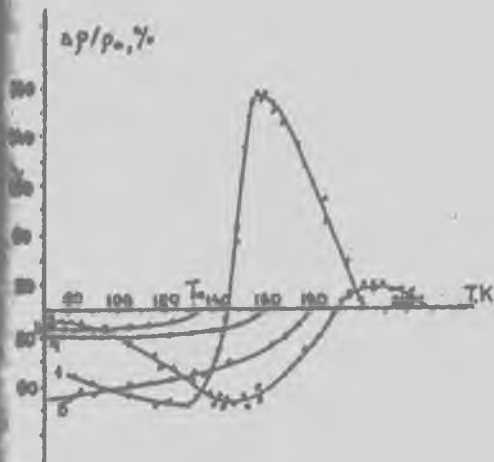
МАГНЕТОПРОТИВЛЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ ХРОМОВОЙ ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ.

Ляшенко Н.И., Мишук О.А., Талалаевский В.М.
Киевский госуниверситет им.Т.Г.Шевченко, Киев.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований продольного и поперечного магнетосопротивления $Cd_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ в зависимости от температуры и напряженности электрического и магнитного полей. Измерения проводились на монокристаллических образцах по обычной полупроводниковой методике.

Наличие нескольких механизмов рассеяния носителей в этих сплавах приводит к появлению весьма сложных концентрационных, композиционных и температурных зависимостей как продольного, так и поперечного магнетосопротивлений.

Существенное влияние на величину и знак магнетосопротивления оказывает нестехиометрия образца. Так наличие дефицита серебра приводит к появлению значительного положительного поперечного магнетосопротивления при температуре не сколько выше температуры Кюри (см.рис.).

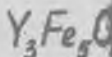


1. температурные зависимости поперечного магнетосопротивления; $T_C \approx 140$ К; $E = 100$ В/см; $E \perp H$.

2. $x = 0,0015$; 3. $x = 0,0019$; 4. $x = 0,0033$; 5. $x = 0,0079$.

0 - температура Кюри для чистого материала ($x = 0$).

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ



А.И.Галуза, А.П.Кириченко

Физико-технический институт низких температур АН УССР,
г. Харьков

Продолжается изучение оптических спектров YIG . Ранее нами измерено пропускание монокристаллов до энергии 2,5 эВ и от 1 до 25 эВ, а также проведен расчет методом Крамера-Кронига оптических и диэлектрических констант ϵ/ω . В данной работе исследовали эпитаксиальные пленки YIG толщиной 2,62 и 0,8 мкм, что позволило продлить область прямых измерений поглощения до 3,75 эВ. Для обсуждения спектров привлекаются данные для гематита, где ионы Fe^{3+} находятся только в октаэдрическом окружении лигандов O^{2-} , а также измерения в настоящей работе опентри термостраши при 1,75 + 6,2 эВ. С увеличением энергии оптические спектры фототермостраши значительно усложняются из-за перекрестков многих механизмов поглощения и наличия двух координаций для ионов Fe^{3+} . Поэтому для оценки интенсивности и ширины отдельных полос было проведено разложение спектра на составляющие в приближении модели взаимодействующих осцилляторов. Спектр разлагали по методике, включающей 2 этапа: предварительные параметры осцилляторов определяли с помощью диаграммы Арганда графическим методом, а их уточнение проводили на ЭВМ подгонкой суммарной кривой $\epsilon_2(\omega)$ к экспериментальной. Обсуждение механизма поглощения некоторых полос поглощения проводится на основе сопоставления указанных выше спектров и спектра $YGaG$ [2]. Расчет эффективной оптической диэлектрической проницаемости ϵ_{03} и сравнение ее с диэлектрической проницаемостью, обусловленной решеточным поглощением, говорит о значительном вкладе оптических переходов с участием d -оболочки в оптическую диэлектрическую проницаемость (ϵ_{02} составляет для $YGaG$ 4,5; гематита и шюбитита - 6,3 и 4,9; а для немагнитного $YGaG$ 3,3). В соответствии с этим получены значения определенной спектрально-коэффициентно по [3] константы, равные 0,5; 0,45 и 0,6 для $d-Fe_2O_3$ и $YGaG$ (по этой шкале константы коралентных соединений 0,25 - 0,3, а наиболее юных - 0,8 - 0,9).

1. А.П.Кириченко, А.И.Галуза. УЖН, 20, 2049 (1975).
2. А.И.Галуза, В.В.Еременко, А.П.Кириченко, ФТТ, 21, 1125 (1979).
3. H. H. Talle. Phys. status sol.(b), 51, K23 (1972).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ИНДИЯ, СКАНДИЯ, АЛЮМИНИЯ И ХРОМА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИТТРИЕВЫХ ФЕРРИТОВ

В.Я.Гарма, Л.Г.Калугина, Л.В.Чагорова
Пединститут, г.Ивано-Франковск

Методом рентгеновской и шессбауэровской спектроскопии исследовано влияние ионов In^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} на кристаллоструктурные параметры и конфигурации ферритообразующих и легирующих элементов в сплавах $\text{Y}_2\text{Fe}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Sc}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{O}_7\text{Fe}_{2-x}\text{O}_x$. Изменяется в пределах $0,15 \leq x \leq 0,5$.

Установлено, что в пределах чувствительности рентгеновского метода изучавшиеся ферриты сохраняют однофазный состав вплоть до $x=0,5$. В иттрий-индиевых ферритах обнаруживается линейный рост параметра решетки по мере увеличения концентрации ионов In^{3+} в пределах $0,15 \leq x \leq 0,5$. В иттрий-хромовых ферритах наблюдается уменьшение параметра решетки с увеличением концентрации ионов хрома. В иттрий-алюминиевом феррите с увеличением концентрации ионов алюминия от $x=0,15$ до $x=0,3$ наблюдается уменьшение параметра решетки, а при дальнейшем увеличении концентрации от $x=0,3$ до $x=0,5$ параметр решетки монотонно растет. В иттрий-скандиевом феррите с увеличением концентрации ионов скандия от $x=0,15$ до $x=0,3$ параметр решетки уменьшается, а при дальнейшем увеличении от $x=0,3$ до $x=0,5$ параметр решетки уменьшается.

Установлено, что тонкая структура и параметры рентгеновских спектров поглощения железа зависят от химической природы легирующего элемента.

Показано, что замещение ионов Fe^{3+} ионами In^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} приводит к уменьшению эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} в тетраэдрических и октаэдрических подрешетках. Обнаружено существование неэквивалентных положений октаэдрических ионов железа. Неэквивалентные положения октаэдрических ионов железа возникают в результате статистического распределения ближайших тетраэдрических ионов In^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} . Эффективные магнитные поля на ядрах ионов в неэквивалентных позициях имеют различные величины и определяются числом обменных связей. Установлено, что замещение магнитных ионов Fe^{3+} немагнитными ионами In^{3+} , Sc^{3+} и Al^{3+} в феррогранатах приводит к изменению химической связи в счет изменения внешнего поля тетраэдрических ионов.

Формирование физических свойств исследуемых феррогранатов при замещении ионов железа ионами легирующих элементов объясняется влиянием химической природы и электронной структуры легирующих элемен-

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ НАВЕДЕННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ И ЭФФЕКТА ХОЛЛА

В.П. Таскаев

Челябинское высшее танковое училище

В ряде ферро- и ферримагнетиках кубической симметрии термоманитная обработка (ТМО) вызывает индуцированную одноосную магнитную анизотропию дополнительно к любым другим типам анизотропии, которые могли существовать первоначально. Если материал представляет полнокристалл, то ось легкого намагничивания обычно совпадает с направлением поля, приложенного при ТМО.

Измерения эффекта Холла производились на образцах до и после ТМО. Это позволило нам выявить влияние ТМО на величину и характер изменения поля Холла. Исследования проводились на образцах поликристаллических ферритов с составами $\text{Co}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ и $\text{Co}_x(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x=0,04; 0,06; 0,08$, которые были предварительно закалены от температуры 800°C с целью избежать спонтанной анизотропии при охлаждении ниже точки Кюри под действием спонтанной намагниченности в доменах.

Эдс Холла измерялся в двух направлениях относительно оси легкого намагничивания. В одном случае поле Холла было вдоль направления легкого намагничивания, а в другом случае перпендикулярно этому направлению. Сравнение данных измерения эдс Холла до и после ТМО показали, что в случае, когда поле Холла было параллельно оси легкого намагничивания, то после ТМО эдс Холла убывает, а когда поле Холла перпендикулярно оси легкого намагничивания, то после ТМО эдс Холла возрастает. Этот результат получен для образцов с $x \leq 0,1$.

Исследования аномальной константы Холла R_s показали, что R_s изменяется экспоненциально с температурой. ТМО сказывается на величине энергии активации аномальной константы Холла ΔE_{R_s} . Изменение энергии активации ΔE_{R_s} зависит от концентрации ионов Со по линейному закону. Если поле Холла параллельно оси легкого намагничивания, то после ТМО во всех образцах ΔE_{R_s} возрастает, в другом случае — убывает. Экстраполируя зависимость $\Delta E_{R_s} = f(x)$ к $x=0$ мы получили, что вклад в индуцированную магнитную анизотропию вносят не только ионы Со; но и другие ионы, входящие в состав феррита.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОСОДЕРЖАЩИХ
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Т. В. Зарубина, А. И. Полевая, С. А. Степанов.

Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова,
Ленинград.

Исследован ряд железосодержащих стеклообразующих систем на основе SiO_2 и B_2O_3 с целью получения ферромагнитных материалов с регулируемой кристаллизацией окисных стекол. Содержание Fe_2O_3 в исследованных стеклах изменялось в пределах 15-45% мол. С помощью магнитного, рентгеновского и дифференциально-термического анализа определены составы выделяющихся фаз и области оптимальных условий кристаллизации в каждой системе. В результате кристаллизации стекол или стекольных расплавов получены ферриты составов $M_{1-x}O \cdot Fe_2O_3$, $CoO \cdot Fe_2O_3$, $MeO \cdot 6Fe_2O_3$ ($Me = Ba, Sr, Pb$), кристаллов которых равномерно диспергированы в диамагнитной матрице стек-

ла. На примере гексаферритов установлена зависимость магнитных свойств и состава выделяющихся магнитных фаз от температуры и длительности тепловой обработки стекол. Показано, что регулируемая кристаллизация позволяет управлять размером и свойствами выделяющихся кристаллов и получать сравнительно монодисперсные, со сферической формой кристаллы, что подтверждается ЭМ снимками. С помощью спектрального и рентгеновского анализов установлено, что в процессе кристаллизации из стекол наблюдается ограниченное растворение примесей в кристаллическую решетку феррита, даже если примесный ион находится в стекле в значительной концентрации. Повидимому это обусловлено особенностями структуры стекла и совершенством выделяющихся кристаллов.

Используя различную растворимость в кислоте ферритовой и кварцевой фаз, отделяли частицы гексаферрита от остаточного стекла. Полученный порошок исследовали рентгеновским, магнитным и электронно-микроскопическим анализом. Характеристики порошка: средний размер частиц в базисной плоскости - 0,6 мкм.; удельная поверхность изотропного образца, опресованного из порошка, излучаемая в поле 19 кэВ равна $64 \frac{cm^2}{g}$, коэрцитивная сила - 3000 эв.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА СТЕПЕНЬ ОБРАЩЕННОСТИ
И ДЕФЕКТНОСТЬ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ $Zn_{0,25}Mn_{0,25}Fe_{0,5}M_{0,25}$

П.П.Киричок, В.П.Пащенко, Г.Т.Бровкина, В.И.Компаниец.

Ивано-Франковск - Донецк

Методами мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии показано, что режим технологии изготовления ферритов влияет на лентные состояния ионов железа и марганца. При охлаждении по взятой вакуумной программе минимальное количество ионов железа находится в двухвалентном состоянии и уменьшается величина анионной дефектности, понижается степень обращенности, изменяется соотношение разновалентных ионов марганца, увеличивается число тригональных ионов.

Разработана методика качественного и количественного определения валентного состояния ионов железа и марганца методом рентгеновской спектроскопии. Показано, что переход к газовой среде с пониженным парциальным давлением увеличивает концентрацию двухвалентного железа и связанную с этим нестехиометричность, обуславливающую некомплектность в анионной подрешетке. Увеличение степени обращенности связано, по-видимому, с повышением концентрации двухвалентного железа в октаэдрических позициях.

Установлено изменение магнитной микроструктуры марганец-цинковых ферритов в зависимости от режимов охлаждения. Понижается число неэквивалентных положений. Величина эффективного поля с соответствующих октаэдрических подрешеток уменьшается от 450 кЭ до 356 кЭ.

Обнаруженная корреляция между содержанием двухвалентного железа, дефектностью решетки и степенью обращенности объясняется взаимосвязью двух структурных несовершенств - дефектности, обусловленной отклонением состава от стехиометрии при окислительно-восстановительной реакции, и катионным распределением, обусловленным термическим разупорядочением.

Обсуждается вопрос о влиянии дефектности по кислороду на электромагнитные свойства марганец-цинковых ферритов.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ОБРАЗЦОВ НА ФОРМ-ФАКТОР ЛИНИИ ФМР В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ ФЕРРИТОВ

В.В.Запорожец, В.Ф.Романук

Киевский государственный университет им. Т.Г.Шевченко

При исследовании процессов релаксации в ферритах одним из параметров является время спи-спиновой релаксации T_2 в широком интервале подмагничивающих полей H . Информация об этом времени необходима при создании ферритовых сверхвысокочастотных устройств. Однако достоверные значения $T_2(H)$ можно получить вдали от резонансного подмагничивающего поля лишь для образцов большого диаметра. Применение ферритов большого диаметра при регистрации крыльев линии ферромагнитного резонанса (ФМР) приводит к появлению дополнительных пиков поглощения вблизи резонанса, искажающих форм-фактор линии даже в отсутствие связи с резонатором.

Появление этих пиков объясняется возникновением электродинамического резонанса, при котором ферритовая сфера ведет себя как кольцевой диэлектрический резонатор (ОДР). В докладе приводится идентификация пиков ОДР для образцов различного диаметра и различного состава по форм-фактору кривей поглощения в широком интервале подмагничивающих полей. Идентификация спектра ОДР позволяет оптимизировать размеры исследуемых образцов для получения достоверной информации о $T_2(H)$, а также повысить чувствительность измерения релаксационных параметров при определенных значениях подмагничивающих полей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИТОРИДНОГО ФЕРРИТА ЛИТИЯ,
ЗАМЩЕННОГО КОБАЛЬТОМ, МЕТОДОМ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Р.И. Чалабов, Я.Г. Любутина, Т.В. Дмитриева

С помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии проведено исследование феррита-шпиннели $Li_{0.05}Fe_{1.95}Co_{0.05}O_{2.05}Fe_{0.95}$ в интервале температур 78 - 300 К. С учетом известного катионного распределения $Fe_{0.95}Li_{0.05}[Fe_{1.95}Co_{0.05}Li_{0.05}]O_{2.05}Fe_{0.95}$ путем обработки экспериментальных спектров на ЭВМ определены сверхтонкие параметры: эффективное магнитное поле на ядре H_{eff}^B , квадрупольное расщепление Δ , изомерный химический сдвиг δ для ионов железа в А- и В-подрешетках феррита. Построены температурные зависимости сверхтонких полей H_{eff}^B и H_{eff}^A , а также температурная зависимость приведенной намагниченности $\sigma(T)$, вычисленная по мессбауэровским данным по формуле

$$\sigma(T) = \alpha \frac{H_{eff}^B(T)}{H_{eff}^B(78K)} - \beta \frac{H_{eff}^A(T)}{H_{eff}^A(78K)}$$

Обнаружено, что зависимость $\sigma(T)$ имеет широкий максимум в диапазоне температур 100 - 300 К (аномалия Р-типа по Нееду) и качественно согласуется с данными по измерению остаточной намагниченности $M_r(T)$.

Полученные результаты интерпретируются в рамках теории магнитной анизотропии, предложенной Слончевским. Обсуждается влияние примесных ионов кобальта на магнитную анизотропию и магнитную структуру кристалла.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТАТИСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛАРИЗАЦИИ ДЛЯ
НАХОЖДЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВЕРХТОНККИХ ПАРАМЕТРОВ
ИЗ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ

Р.И.Чалабов, И.С.Дюбутич, П.П.Зарин, С.М.Чалабова

Известно, что в ферритах, замещенных немагнитными ионами, существуют магнитно неэквивалентные положения катионов из-за влияния ближайшего окружения. Обработка мессбауэровских спектров таких соединений и извлечение из них параметров сверхтонкого взаимодействия и информации о магнитных и кристаллохимических свойствах феррита является трудной и неоднозначной задачей.

В настоящей работе для нахождения распределения сверхтонких спектров используется метод статистической регуляризации, разработанный для решения некорректно поставленных задач типа:

$$f(y) = \int k(y,x)g(x)dx \quad (1)$$

$f(y)$ - определенная из эксперимента функция (спектр),

$k(y,x)$ - ядро интегрального уравнения,

$g(x)$ - искомая функция распределения сверхтонких параметров.

Метод основан на регуляризации численного аналога (1) введением априорной информации о гладкости и неотрицательности восстанавливаемой функции, учитывающей статистический характер экспериментального спектра /1,2/. Возможности использования такого метода для обработки результатов физического эксперимента описаны в работе /3/.

Особенностью нашего подхода является выбор в качестве ядра $k(y,x)$ формы линии одиночного спектра для данного типа тонкой структуры (в случае распределения эффективных магнитных полей это секстет). Проведены модельные эксперименты на ЭМ-6 с учетом различных особенностей мессбауэровского эксперимента. В качестве примера приведены результаты обработки мессбауэровских спектров на ядрах ^{59}Fe системы литий-алюминиевых сплавов-всплывелей с добавками олова.

В.Ф.Турчин, В.П.Козлов, М.С.Малкевич.

УФН, 192, 3, 346, 1970.

Л.С.Туровцева, В.Ф.Турчин. ИГиМ АН СССР, препринт № 30, 1971.

В.И.Хромов, Е.Ф.Макаров, А.С.Планида. Тезисы Межд. конф. по мессбауэровской спектроскопии, Бухарест, 1977, т.1, 25.

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ МАРГАНЕЦЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФЕРРИТОВ.

А. М. Кадошцева, И. Б. Крынецкий, А. С. Москвин, В. Г. Терзев.

Московский государственный университет.

Изучено магнитное поведение марганецзамещенных ортоферритов зробиа и гуляя, для которых наблюдаются различные типы ориентационных переходов ($G_x F_z \rightarrow G_z F_x, G_z F_x \rightarrow G_y, G_x F_z \rightarrow G_y$). Показано, что появление перориентационных переходов из слабоферромагнитного в антиферромагнитное состояние (переход типа Морина), наблюдаемые в ортоферритах при замещении части ионов Fe^{3+} на ионы Mn^{3+} связано с тем, что одноионная анизотропия Mn^{3+} стабилизирует антиферромагнитную спиновую структуру G_y . Исследовано также влияние Mn^{3+} на анизотропию в (ac)-плоскости и показано, что одноионная анизотропия Mn^{3+} в этой плоскости меняется в ряду ортоферритов, стабилизируя в начале ряда $G_x F_z$, а в конце ряда $G_z F_x$. Построена фазовая диаграмма зависимости температур переориентации от концентрации ионов Mn^{3+} . Обсуждается вопрос о вкладе одноионной анизотропии Mn^{3+} в величину слабоферромагнитного момента (сфм) и показано, что в формировании сфм определяющий вклад вносит антисимметричный обмен $Fe - Fe, Fe -$

Проведен микротетраэдрический анализ свойств марганецзамещенных ортоферритов с учетом особенностей проявления эффекта Яна-Теллера для примесного иона Mn^{3+} . Дано полуквантовое рассмотрение основных взаимодействий: изотропного сверхобменного взаимодействия $Mn^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$, $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+}$, антисимметричного обмена Делла-Винского-Моры $Mn^{3+} - Fe^{3+}$, а также одноионной кристаллографической анизотропии ионов Mn^{3+} .

РАДИАЦИОННО-ФИЗИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФЕРРОГРАНАТА ИТТРИЯ

А.К.Подсекин, В.Н.Зайцев, В.А.Сарин
Филиал НИИЖИ им. Л.Я.Карлова, г.Обнинск

Цель работы заключалась в изучении механизма радиационного действия и получении количественных соотношений между макроскопическими свойствами феррограната иттрия, изменяемых действием нейтронного излучения реактора.

Методами нейтронно- и рентгенографии получены данные об изменении атомной структуры и геометрии обменных связей. Установлено, что температура Кюри T_C понижается линейно с возрастанием периода элементарной ячейки a , причём между этими величинами выполнено эмпирическое соотношение ΔT_C (в К) = $-1250 \cdot \Delta a$ (в Å).

Получено соотношение между температурной зависимостью намагниченности неонущенного образца и зависимостью $M_s(\phi, T)$ облучённого образца с температурой Кюри $T_C(\phi)$

$$\frac{M_s(\phi, T)}{M_s(\phi, 0)} = \frac{M_s(0, T)}{M_s(0, 0)} \cdot \frac{1 - T/T_C(\phi)}{1 - T/T_C(0)}$$

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) установлена зависимость с дозой облучения неоднородность локальных магнитных полей на ядрах Fe^{57} в d - и a -подрешётках. Частота ЯМР ядер железа в d -подрешётке f_d , измеренная при $T=77$ К, уменьшается линейно с понижением T_C , и величина Δf_d (в МГц) = $3 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T_C$ (в К). Зависимость $\Delta f_d(\Delta T_C)$ частоты ЯМР ядер Fe^{57} в a -подрешётке имеет сложный характер, что определяется, по-видимому, влиянием частоты f_a образующихся в a -подрешётке катионов Fe^{2+} . Это предположение подтверждается уменьшением электрического сопротивления феррограната иттрия под действием облучения.

Изследован магнитный спектр до и после облучения и показано, что наблюдаемые изменения в частотной зависимости комплексной магнитной проницаемости обусловлены уменьшением среднего линейного размера доменов и подвижности доменных границ и возрастанием коэффициента упругой связи доменных стенок.

На совокупности полученных экспериментальных и расчётных данных сделан вывод о том, что в основе радиационных изменений физико-механических свойств феррограната иттрия лежат структурные изменения на уровне элементарной ячейки, на которых дополнительно надвигаются изменения на уровне доменной структуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ТИПА МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СМЕШАННЫХ ОРТОФЕРРИТАХ-ОРТОХРОМИТАХ ДИСПРОЗИЯ,

А. И. Кадомцева, И. Г. Бестрэм, И. А. Зорин, С. В. Назакевич,
А. С. Москвин, В. А. Тимофеева

Московский государственный университет, Москва

* Уральский государственный университет, Свердловск

** Институт кристаллографии АН СССР, Москва

Магнитные измерения, проведенные нами для ряда монокристаллов смешанных ортоферритов-ортохромитов диспрозия состава DyA обнаружили резкое уменьшение намагниченности с ростом содержания ионов Cr^{3+} , снижение температуры Неэля, а также смещение области спин-переориентационного перехода типа Морина ($G_x \rightarrow G_y$). В некоторых составах наблюдалось явление температурной компенсации магнитного момента.

Эти особенности магнитных овалов ортоферритов-ортохромитов диспрозия находят свое логичное объяснение в рамках представления с слабоферримагнитным характером магнитного упорядочения $FeCr$ -подрешетки, связанного с различным знаком векторов Дзялошинского в парах $Fe-Cr$ по сравнению с парами $Fe-Fe$ и $Cr-Cr$. При этом магнитный момент Cr -подрешетки направлен противоположно магнитному моменту Fe -подрешетки, что и приводит к частичной, или полной компенсации намагниченности d -подсистемы. С увеличением концентрации ионов Cr происходит понижение намагниченности Fe -подрешетки, что сказывается на уменьшении среднего молекулярного поля, действующего на ионы Fe и, соответственно, их вклад в суммарный магнитный момент.

Явление слабого ферримагнетизма позволяет варьировать величину намагниченности ортоферритов-ортохромитов диспрозия в широком интервале практически от нуля до величин $2+3$ го. см³/г.

Менка активности оксидных и ферритовых порошков методом ЭДС
 Шейников Н.Н., Кауль А.Р., Третьяков Ю.Д., Цыгай Р.Н.
 Гусар А.М.

Химический факультет МГУ

на основе анализа уравнения Хиттинга

$$\Delta G^* = -RT \ln \frac{P^*}{P} \quad (1)$$

где ΔG^* - избыточная свободная энергия,
 P^* - давление над фазой находящейся в активном состоянии,
 P - равновесное давление,

Вывод о возможности корректного использования этого уравнения для оценки величины парциальной избыточной свободной энергии ΔG^* компонента многокомпонентной твердофазной системы, находящейся в активном состоянии. Величина ΔG^* , характеризующая активные состояния оксидных и ферритовых порошков, была определена экспериментально методом ЭДС с твердым электролитом в ячейке с разделенным газовым пространством:



В том ΔG^* не может однозначно количественно определять состав твердой фазы. Для этого целесообразно использовать величину интегральной избыточной свободной энергии ΔG^*

$$\Delta G^* = RT \ln \left\{ \frac{x_2}{2} + \frac{x_1}{3} - \frac{x_1}{6} x_1 \right\} \quad (3)$$

и x_2 - мольная доля активного летучего компонента (кислорода в случае оксидов и ферритов) и основного компонента, соответственно.

L_1 - коэффициенты интерполяционного уравнения Маргулеса.

Уравнение (3) в рассматриваемом случае упрощается до выражения

$$\Delta G^* = \frac{RT L_1}{3} x_1 \quad (4)$$

можно сделать из кинемата экспериментальной зависимости $E = f(T)$ на основе уравнения (4) анализироваться экспериментальные данные, полученные при изучении окисления порошков гематита, полученного непосредственным синтезом и методом продиспергирования.

ВОЗДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В ФЕРРИТАХ

Ю.Г.Чукалкин, В.Г.Вологин, Б.Н.Говицкий,
С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко, В.В.Петров

Институт физики металлов УИЦ АН СССР, Свердловск

Рассмотрены работы авторов, посвященные исследованию влияния облучения быстрыми нейтронами на кристаллическую и магнитную структуры, магнитные характеристики ферритов во структурном плане. На основе анализа работ показано, что быстрые нейтроны приводят, наряду с образованием обычных структурных дефектов (вакансии, внедрения), к возникновению специфических радиационных повреждений — микрообластей разупорядоченной фазы, т.е. фазы со статистическим распределением катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам кристаллической структуры. Варьируя флюенс быстрых нейтронов, возможно в широких пределах изменить концентрацию разупорядоченной фазы и, в предельном случае, получить полностью разупорядоченный феррит. Определена термическая устойчивость такого термодинамически неравновесного состояния, полученного с помощью быстрых нейтронов. Предложены механизмы, посредством которых радиационное разупорядочение оказывает влияние на параметры магнитной структуры. На ряде примеров обсуждаются возможности использования облучения быстрыми нейтронами в качестве уникального метода, как для решения некоторых задач физики ферритов, так и направленного воздействия на свойства ферритов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИЙ ПРЕДПОЧТЕНИЯ КАТИОНОВ В ФЕРРИТАХ ШПИНЕЛЯХ.

Вологин В.Г., Гощицкий Б.Н.

Институт физики металлов УИЦ АН СССР, Свердловск.

Равновесное распределение катионов по позициям (8 a) и (16 d) шпинельной решетки определяется законом действующих масс.

$$\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \exp\left[-\frac{E_0}{kT}\right] \quad (1)$$

x — степень обращенности, k — постоянная Больцмана.

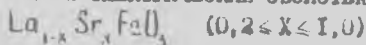
$E_{M_i}^0$ — $E_{M_i}^0$ — изменение внутренней энергии молекулы феррита, связанное с парным обменом катионов в (16 d) узлах $E_{M_i}^0$ — энергия предпочтения катиона к октаэдрическому узлу.

Из выражения (1) следует, что определение E_0 по температурной зависимости степени обращенности возможно лишь для ферритов малым значением E_0 . Нами предложен новый метод экспериментального определения больших энергий предпочтения.

Под действием быстрых нейтронов флюенсом $D \sim 1 \cdot 10^{20}$ об.в./см² достигается устойчивое при 320 К термодинамически неравновесное распределение катионов, близкое к статистическому $x = 2/3$. При этом внутренняя энергия увеличивается пропорционально E_0 . Измеряя величину запасенной энергии, которая выделяется в виде тепла в процессе отжига неравновесного состояния можно определить значение энергии предпочтения.

В работе представлены результаты исследования энергий предпочтения катионов в соединениях $Me^{1,2}Fe^{2,3}O_4$, где $Me^{1,2} = Ni, Zn, Cd$. Кроме того, на основании экспериментального исследования тепловых эффектов в облученных хромитах Mg и Cu была попытка определить энергетическую неэквивалентность позиций (16 c) и (16 d) шпинельной решетки.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ



И.Я. Люкина, И.Ф. Кононык (г.Ениск)

В работе исследованы удельное объемное электрическое сопротивление и коэффициент термоэдс составов $La_{1-x}Sr_xFeO_3$, где $x=0,0,5; 0,8; 0,95$ и $1,0$, в зависимости от условий их получения. Синтез исходных материалов осуществлялся путем разложения азотнокислых солей при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ с последующим дополнительным обжигом при 1200°C . Спрессованные поликристаллические образцы обжигались на воздухе при $1300-1350^\circ\text{C}$. Измерение электропроводности осуществлялось четырехзондовым методом на постоянном токе по пенсацонной схеме в интервале температур $20-600^\circ\text{C}$.

Рентгенографически установлено, что составы с $x < 0,8$ имеют структуру перовскита, а на рентгенограмме $SrFeO_3$ появляются дополнительные линии, что свидетельствует, возможно, о частичном разложении или значительной деформации решетки перовскита. С увеличением значения x удельное сопротивление твердых растворов уменьшалось от 10^{-2} ом·м при $x=0,2$ до 10^{-4} ом·м при $x=0,5-0,8$, а затем снова увеличивалось до 10^{-3} ом·м при $x=0,95$ и до 10^{-2} ом·м при $x=1$. В области температур $250-300^\circ\text{C}$ все составы показывают переход от полупроводниковой проводимости к металлической. В области полупроводниковой проводимости значения энергии активации составляют $0,28; 0,14; 0,12; 0,10$ и $0,14$ эВ при значениях x равных соответственно $0,2; 0,5; 0,8; 0,95$ и $1,0$. Образцы состава $La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_3$ при соприкосновении с водой разрушаются, а образцы составов $La_{0,05}Sr_{0,95}FeO_3$ и $SrFeO_3$ приобретают трещиноватую структуру при хранении на воздухе.

Увеличение продолжительности спекания образцов от 3 до 10 часов не приводило к существенному изменению электропроводности и характера проводимости твердых растворов.

Коэффициент термоэдс для состава $La_{0,1}Sr_{0,9}FeO_3$ имеет положительное значение и с повышением температуры уменьшается от 140 мкВ/град при 20°C до 73 мкВ/град при 300°C , после чего снова медленно увеличивается до 83 мкВ/град при 610°C . Увеличение содержания стронция приводит к уменьшению коэффициента термоэдс и переходу его в область отрицательных значений при комнатной температуре. С ростом температуры коэффициент термоэдс составов с $x=0,5$ и $0,8$ постепенно увеличивается и переходит в область положительных значений.

САМОДИФФУЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ФЕРРИТЕ НИКЕЛЯ

А.С. Ляевич, И.Ф. Кононюк (г.Минск)

В данной работе методом интегрального остатка изучена самодиффузия Ni -63 и Fe -59 в монокристаллах и поликристаллических образцах стехиометрического феррита никеля одинакового состава на воздухе. В интервале температур 1200-1450°C коэффициенты самодиффузии никеля в монокристаллах феррита никеля зависят температуры согласно уравнению:

$$D_M^{Ni} = 15,6 \cdot \exp(-78300 \pm 6100)/RT \quad \text{см}^2 \text{с}^{-1} \quad (1)$$

Диффузионная подвижность железа в этих же образцах примерно в 10 раз меньше, чем никеля. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии железа описывается уравнением:

$$D_M^{Fe} = 7,7 \cdot \exp(-78600 \pm 3100)/RT \quad \text{см}^2 \text{с}^{-1} \quad (2)$$

В поликристаллических образцах никелевого феррита, на которых изучалась самодиффузия железа и никеля, получали путем дробления монокристаллов, прессования таблеток и дальнейшего спекания их в температуре 1450°C в течение 12 часов. Скорость диффузии железа и никеля, измеренная на этих образцах в интервале температур 1300-1450°C, в зависимости от температуры изменяется согласно уравнениям (3-4):

$$D_n^{Fe} = 1,9 \exp(-71600 \pm 2800)/RT \quad \text{см}^2 \text{с}^{-1} \quad (3)$$

$$D_n^{Ni} = 1,1 \cdot 10^{-3} \exp(-62300 \pm 3600)/RT \quad \text{см}^2 \text{с}^{-1} \quad (4)$$

соответственно.

Исходя из полученных коэффициентов самодиффузии металлических компонентов в $NiFe_2O_4$, по теории Вэгнера - Шмалзерца вычислены константы скорости образования феррита никеля из оксидов и сопоставлены с экспериментальными данными.

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ И УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ШИРИНУ МЭССБАУЭРОВСКОЙ ЛИНИИ В ФЕРРИТАХ.

М.М. Гусейнов, В.И. Николаев, В.С. Русаков,
А.М. Виножкин.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Дагестанский государственный университет им. В.И. Ленина,
Ярославский политехнический институт.

Ширина компонент сверхтонкой структуры мессбауэровской линии в ферритах включает в себе важную информацию об их физических свойствах. В ферритах, относившихся к числу фаз переменного состава, ширина компонент в спектре $\Gamma_{\text{жсл}}$, как правило, существенно превышает удвоенную естественную ширину линии Γ . Среди наиболее важных причин такого уширения - нарушения стехиометрии и упорядочения катионов в подрешетках. Так, нарушение сверхструктурного упорядочения в литиевом феррите $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ приводит к увеличению $\Gamma_{\text{жсл}}$ от 0,29 до 0,35 мм/сек /точность С^{IV} в матрице Сr^{I} . При наличии сверхструктуры величина $\Gamma_{\text{жсл}}$ оказывается такой же, как и для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Особенно чувствительна ширина $\Gamma_{\text{жсл}}$ к стехиометрии и распределению катионов в подрешетках при температурах ниже точки Кюри. Это подтверждается на примере целого ряда систем ферритов-шпинелей, ферритов-гранатов, ортоферритов. В случае замещенных ферритов, которые наиболее широко применяются в промышленности и технике, ширина компонент мессбауэровского спектра $\Gamma_{\text{жсл}}$ может служить удобным критерием степени однородности состава. В качестве эталона может быть взята ширина $\Gamma_{\text{жсл}}$ в спектре литиевого феррита в парамагнитной области температур при сохранении сверхструктурного упорядочения

МОССБАУЭРОВСКИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФЕРРИТА $CuFe_2O_4$

В.И. Николаев, Н.Н. Олейников, В.С. Русалов,
А.М. Ницылин.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Ярославский политехнический институт.

Изменение степени обратимости медного феррита $CuFe_2O_4$ при температурах приводит к увеличению среднего радиуса δ^B в А-подрешётке и к уменьшению их размера в В-подрешётке. Такое изменение характера распределения катионов по подрешёткам приводит к возрастанию "кислородного параметра" Δu и к изменению спиновой структуры при увеличении температуры. Благодаря чувствительности сигнала моССБАУЭРОВСКОЙ линии к изменению электронной плотности в области расположения ядра ^{57}Fe в случае катиона Fe^{2+} температурное изменение степени обратимости феррита проявляется в изменении разности сигналов спектров для А- и В-мест: $\Delta \delta^{57} = \delta^{57B} - \delta^{57A}$. Так, изменение температур от 300 до 1000 К приводит к уменьшению разности $\Delta \delta^{57}$ от 0,096 до 0,010 \pm 0,006 мк/сек, что соответствует изменению "кислородного параметра" на $\Delta u = 30 \cdot 10^{-4}$ \pm 10^{-4} . Эти данные хорошо коррелируют с температурными изменениями интенсивности моССБАУЭРОВСКОЙ линии ядер Fe^{2+} в В-местах и квадрупольного смещения компонент сверхтонкой структуры.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ И ЭФФЕКТЫ КОВАЛЕНТНОСТИ

В.И. Николаев, В.С. Рубаков, Н.И. Чистик

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

В связи с проблемой целенаправленного поиска ферритов-шпинелей с заданными физико-химическими свойствами рассматривается вопрос об эффектах ковалентности и их взаимосвязи с параметрами шпинельной структуры. Влияние степени ковалентности химических связей проявляется в целом ряде свойств, важных для практического применения ферритов-шпинелей /таких, как температурный коэффициент магнитного упорядочения, величина индукции насыщения $H_{\text{н}}^{\text{н}}$ и её зависимость от кислородного параметра, угловых связей, магнитострикция/. С другой стороны, на эффекты ковалентности оказывают влияние многие структурные факторы /параметр решетки a , свободный параметр c , ионные радиусы, нарушение стехиометрии, упорядочение катионов в подрешетках/. Широкие возможности для изучения эффектов ковалентности в ферритах-шпинелях открываются благодаря использованию методов основанных на ядерном магнитном резонансе и эффекте Мессбауэра, которые позволяют получить локальную информацию в основном о данных о кооперативных явлениях. Расчёт эффектов ковалентности в рамках теории поля лигандов /на примере ионов Fe^{3+} в подрешетках/ позволял получить все основные вклады сверхтонкого магнитного поля на ядре H_A и сдвиг спектра δ в зависимости от параметров a и c . По данным экспериментальных и теоретических исследований ковалентный характер химических связей приводит к сильной корреляции между параметрами спектра. При изменении свободного параметра происходит "перераспределение" как поля в подрешетках H_A^A и H_B^B , так и сдвига спектральной линии δ^A и δ^B . Найденные закономерности, связывающие параметры спектра с параметрами структуры, открывают новые пути поиска ферритов-шпинелей с улучшенными характеристиками.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА КАЛИЯ

Котельников Г.Р., Буянов Р.А., Стрункинова Л.В., Андрушкевич М.М., Степанов Е.Г.

ИИХК, Ярославль; Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск; Химико-технологический институт, г. Ярославль

Исследован фазовый состав железохромкалиевого катализатора, применяемого в процессах дегидрирования алкилароматических и олефиновых соединений. Установлено, что активность катализатора обусловлена образованием феррита калия, устойчивость которого в значительной степени зависит от температуры и окислительно-восстановительных свойств среды /1/.

Предварительными данными феррит калия устойчив при температурах 300-640°C в смеси углекислый газ + водяной пар и разрушается в окислительной среде и при охлаждении катализатора, что сопровождается потерей каталитической активности последним.

Установлено стабилизирующее влияние добавок кремния и хрома на активность феррита калия, что объясняется образованием твердого раствора кремния и хрома в решетке феррита /2,3/.

В дальнейшем будут исследованы кинетические закономерности каталитической активности ферритов.

М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова, В.В. Мельчанов, Р.А. Буянов, Г.Р. Котельников, В.К. Абрамов. Кинетика и катализ, 19, 422 (1976).

Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, Г.Р. Котельников, Р.А. Буянов, Г.А. Храмова, Г.Н. Кустова, С.Ф. Бадиса. Кинетика и катализ, 17, 1295 (1976).

М.М. Андрушкевич, Г.Р. Котельников, Р.А. Буянов, Л.М. Плясова, М.В. Виллерт, В.К. Абрамов. Кинетика и катализ, 19, 360 (1976).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СТРАНИСНИ СБРАБННОСТИ НЕКОТОРЫХ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕВ В РАСДЕЛИ КЛАСТЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Н. В. Пушкарев

Педагогический институт им. С. А. Нурова, Батум

Распределение мартенситов по подрешеткам ферритов-шпинелей оказывает существенное влияние на их физико-химические свойства. В свою очередь степень обрабатываемости λ зависит от температуры, последовательности клетчатых процессов весьма важным для получения ферритов с заданными свойствами. Сведения по этому вопросу ограничены несколькими публикациями [1, 2]. На наш взгляд, это связано с трудностью изучения мартенситового распределения в рамках традиционных методов.

Наиболее эффективным был использован метод кластерных компонентов (МКК), предложенный авторами [3].

Исследовались ферриты-шпинели $MgFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$. Образцы получались по технологии, описанной в [1]; структурные измерения проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРСН - 2.

Рентгенофазовый анализ показал наличие гомогенной шпинельной структуры образцов. Значения λ для всего кинетического ряда образцов определялись из формулы

$$a = \lambda a_{Fe^{2+}[M^{2+}Fe^{2+}]} a^{2-} + (1-\lambda) a_{M^{2+}[Fe^{2+}]} a^{2-}$$

где a - параметр решетки феррита; $a_{Fe^{2+}[M^{2+}Fe^{2+}]}$ и $a_{M^{2+}[Fe^{2+}]}$ - параметры решеток кластеров



Установлено, что общий ход кинетической кривой согласуется с результатами, полученными магнитными и нейтронографическими методами [1, 2].

Таким образом, использование МКК позволяет сравнительно просто и без потерь в точности исследовать кинетику распределения мартенситов по подрешеткам в ферритах-шпинелях.

1. D. J. Epstein, B. Frackiewicz. *Appl. Phys.* 29, 376 (1972); С. С. Горелик, Б. В. Левин, Л. А. Лютк. Изв. вузов. Физика, 147 (1967).
2. А. Н. Зель, Л. И. Богданович, Ю. И. Воробьев, Р. Д. Дюровинский, В. И. Намшов, В. Б. Фетисов. Состав-дефектность - свойствах фаз. А. "Наука", 1977.

Методика исследования сложных оксидных фаз со структурой шпинели с использованием $ZrO_2(CaO)$ твердого электролита

Ю.В.Панков, А.С.Калякин, А.А.Плужник

Свердловский институт народного хозяйства
Свердловский государственный университет им. А.М.Горького

Для исследования физико-химических свойств сложных оксидов предложена методика исследования и конструкция установка (см.рис.) с использованием $ZrO_2(CaO)$ твердых электролитов, работающей в стационарном режиме.

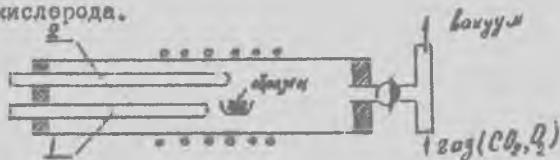
Предложенная методика позволяет:

1. проводить синтез исследуемого оксида в интервале температур $1400^{\circ}C$ и контролируемых парциальных давлений кислорода 10^{-20} атм с последующей закалкой.

2. проводить исследование физико-химических структурно-чувствительных свойств (магнитный момент насыщения, параметр гетерогенности, электропроводность и др.) в диапазоне указанных динамических условий.

3. изучать более процазионно фазовые равновесия в сложных оксидных системах со структурой шпинели и граната. Это связано с более точным определением P_{O_2} над образцом. P_{O_2} измеряется непосредственно у образца твердым электролитом.

4. позволяет оценить знак дефектности и природу дефектности по характеру зависимостей равновесного давления кислорода от состава и температуры, электропроводности и других свойств твердого электролита.



1. $ZrO_2(CaO)$ электролит "кислородный насос"

2. $ZrO_2(CaO)$ электролит "кислородный датчик"

Парциальное давление кислорода создается и поддерживается насосом 1, а регистрируется "датчиком" 2. Для образца используются различные конструкции насадок.

Изучение физико-химических и термодинамических свойств в системах $Mg-Me-Fe-O$ ($Me=Al, Cr, Ti$) методом твердых электролитов.

Д.В.Панков, В.Б.Фетисов, А.Н.Мень

Свердловский институт народного хозяйства
Институт металлургии УИЦ АН СССР

1. Изучена концентрационная зависимость параметра таллической решетки и магнитного момента насыщения при различных давлениях P_{O_2} , равновесного давления кислорода в смеси с окислительной фазой при различных температурах. Известно, что в изученных системах зависимость $\lg P_{O_2}$ - имеет экстремальный характер (рис.1).

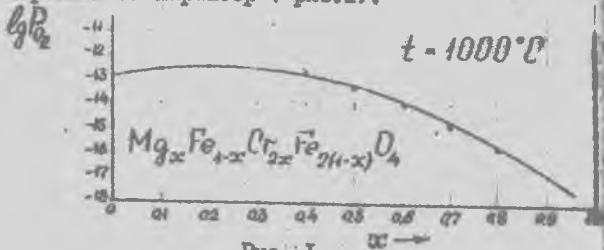
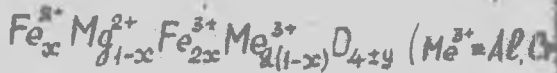


Рис. 1.

2. Проведено исследование фазовых равновесий в данных системах при температурах $1200+1300^\circ C$. Показано, что на начальном участке, соответствующем области гомогенности окислительной фазы, происходит изменение знака дефектности с $+y$ на $-y$.



3. Интерпретация полученных результатов проведена с помощью метода кристаллических квазичастиц.

О СИНТЕЗЕ ШПИНЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ
ЖЕЛЕЗА

Юматов А.И., Шипко М.Н., Тихонов В.С., Степанов А.В.,
Подвальных Г.С.

г.Рыбинск, Электротехнический завод

Синтез феррошпинелей происходит при высоких температурах образование твердых растворов промежуточной фазы /1/. В этом случае основное влияние на параметры продукта синтеза оказывают дисперсионный и химический состав исходных оксидов. Эффективность исходных оксидов должна определять скорость образования промежуточной фазы.

При синтезе феррошпинелей обнаружено заметное влияние на магнитные параметры дефектности окиси железа по сравнению с другими компонентами смеси, что не объясняется известными механизмами формирования шпинели.

В работе приведены результаты теоретических исследований образования феррошпинели системы $ZnO - Fe_2O_3$, выполненные на основании анализа кристаллических структур исходных оксидов и шпинели с использованием модели построения кристаллических структур соединений /2/. Показано, что цинковая феррошпинель, предположительно, во всей системе $ZnO - Fe_2O_3$ может быть построена при помощи ионов цинка и кислорода в кристаллическую решетку окиси железа с постепенным изменением структуры окиси железа: ромбическая - гексагональная - кубическая /шпинельная/. Предполагается, что механизм образования цинковой феррошпинели может быть связан с направленной диффузией ионов кислорода и цинка. В этом случае предистория окиси железа, химический и дисперсионный состав определяют параметры синтезированного продукта.

Экспериментальные исследования составов $ZnO \cdot xFe_2O_3$, $x = 0,2-2$ выполнены термогравиметрическими, рентгеноструктурными и гамма-спектральными методами подтверждают результаты теоретических исследований. При высоком уровне дефектности окиси железа температура образования феррита снижается с одновременным увеличением дефектности кристаллической структуры синтезированного продукта.

Литература

- Юматов Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л., "Химия", 1967.
Юматов Л.М., Тихонов В.С., Шипко М.Н. О механизме образования оксиферрита берия Э.т. сер.6, вып.10 (135), 1979.

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ФЕРРОШПИНЕЛИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Гладков Г.И., Барская В.В., Тихонов В.С.,
Гундаров В.Н., Шипко М.Н.

г.Рыбинск, Электротехнический завод

Известно, что при термообработке *Mn-Zn* ферритов происходит деферритизация, вторичная ферритизация, спекание частиц, кристаллическая микро- и макро-структура которых определяет практически все свойства /1/. Все эти процессы необходимо рассматривать в комплексе с учетом их взаимной связи.

В работе приведены результаты исследований *Mn-Zn* феррита марки 2000 КМТ во всем температурном интервале термообработки включая охлаждение до комнатной температуры. Спекание и охлаждение образцов проводилось на воздухе. Фазовый состав соответствующий различным температурам фиксировался закалкой в воде.

Исследования проводились микроструктурным, рентгеноструктурным, термогравиметрическим и гамма-резонансным методами.

В результате выполненной работы установлена взаимосвязь процессов деферритизации и спекания ферритов. При охлаждении на воздухе в результате окисления происходит значительная усадка образца, сопровождающаяся выделением блочной структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Mn_2O_3 высокой летучестью окиси цинка. Кинетические параметры окисления соответствуют механизму объемной диффузии, наблюдается высокая подвижность ионов кислорода.

Анализ кристаллических структур шпинели и окислов, выполненный на основе модели построения ионных структур /2/, показывает возможность образования шпинели и распад при сохранении структур исходных окислов 3d-элементов. Это может быть объяснено наличием ближнего магнитного порядка этих окислов в парамагнитной области. Процессы образования шпинели могут рассматриваться как направленная объемная диффузия ионов кислорода и металла в кристаллическую решетку окислов 3d-элементов.

Литература

1. Горелик С.С., Гладков А.С., Летох Л.М., Рыбачук И.С., Гундаров В.Н. Оптимизация состава, структуры и свойств ферритов, 2-й сер. 6, 6 (143), 44-49, 1980.
2. Летох Л.М., Тихонов В.С., Шипко М.Н. О механизме образования гексаферрита бария 2-й сер. 6, вып. 10 (135), 1979.

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ

Тихонов В.С., Летюк Л.М., Шипко М.Н.

г.Рыбинск, Электротехнический завод

Раскрытие механизма формирования кристаллической структуры ферритов, образующейся в результате твердофазной реакции смеси окислов, является основной задачей, при условии решения которой возможно создание надежных средств управления технологическими процессами /1/.

В работе изложены теоретические исследования динамики перестройки кристаллической структуры исходных окислов при твердофазной реакции окиси железа и окиси бария. Исходные структуры окислов определены на основе модели построения кристаллических структурных соединений /2/. Построение структуры из параллелепипедов, вписанные в октаэдрическую решетку как в основную, согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Показано, что ряд известных структур системы $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ может быть построено путем наложения одного из слоев кристаллической решетки окиси железа иона кислорода и бария во всем диапазоне возможных составов. Кристаллографически различные структуры моноферрита, M, W, Y , входят в непрерывный ряд гексагональной структуры с различной степенью искажения и, соответственно, различной магнитной структурой, различными физическими свойствами.

Экспериментальные исследования синтезированных составов, выполненные термогравиметрическими, рентгеноструктурными, гамма-спектроскопическими методами, подтверждают результаты теоретических исследований.

Многофазность синтезированных образцов ферритов определяется основными термодинамическими условиями синтеза и гомогенностью исходных окислов. Показана возможность синтеза текстурных изделий практически всех составов системы, что позволяет более полно исследовать их физические свойства.

Литература

- Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., "Химия", 1978.
Летюк Л.М., Тихонов В.С., Шипко М.Н. О механизме образования гексаферрита бария Э.т. сер.6, вып.10 (135). 1979.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СУБНИТРИДА ТАНТАЛА

В.М. Жихарев, Л.Н. Матюшина

Политехнический институт, Челябинск

Нитриды тантала получены из фольги металла зонной очистки в атмосфере высокочистого азота.

При температурах 1550-1750°C и давлениях азота от 4 до 1000 гПа с использованием термогравиметрической аппаратуры [1] установлена связь между переменными равновесное давление - температура - состав в области существования β -нитрида тантала.

Определена высокоазотная граница области гомогенности β -фазы, которая проходит от состава $TaN_{0,515}$ до состава $TaN_{0,517}$. Таким образом, стехиометрический состав $TaN_{0,5}$ находится в области гомогенности β -фазы.

Рентгенографический анализ охлажденных образцов составов $TaN_{0,476}$ и $TaN_{0,511}$ показал, что они гомогенны и имеют гексагональную структуру β -нитрида тантала.

Стехиометрический ϵ -нитрид $TaN_{1,000}$ - конечный продукт азотирования металла при температурах 1500-1650°C и давлении азота, близком к 1000 гПа.

Определена температурная зависимость равновесного давления азота над гетерогенной смесью β - и ϵ -нитридов тантала:
 $\lg p_{N_2} \text{ (гПа)} = 14,796 - 23095/T.$

По экспериментальным данным с использованием данных Гебхардта с сотрудниками [2] для равновесия с газовой фазой d -твердого раствора азота в тантале и смеси d - и β -фаз рассчитаны важнейшие стандартные термодинамические функции образования нитридов β - TaN_x различного состава и ϵ - TaN в зависимости от температуры.

1. В.А. Кожеуров, В.М. Жихарев, В.И. Шинков, Г.В. Грицшина. Изв. вузов. Черная металлургия, №8, 10 (1972).
2. E. Gebhardt, H.-D. Seghezzi, E. Fromm. Z. Metallkunde, 52, №7, 464 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ LiHCO_3 - α - FeOON

С.П.Роженко

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Литийсодержащие ферриты нашли широкое применение в вычислительной технике. Они должны быть гомогенными по составу шихты и обеспечивать выход годных готовых изделий из заданными свойствами. Однако, химическая технология применяемая для синтеза литиевых ферритов карбоната лития и оксида железа, не может обеспечить этих условий. Поэтому, представлял интерес изучить более подробно систему LiHCO_3 - α - FeOON с соотношением оксигидроокиси железа от 1 до 6.

Разработан [1] комбинированный способ получения ферритов лития, который обеспечивает выход гомогенной и высокодисперсной шихты и низкую температуру изготовления из нее готовых изделий. В зависимости от соотношения компонентов системы и термообработки шихты, получают ферриты с различными магнитными параметрами.

Для исследования продуктов синтеза были применены методы: химического и рентгенофазового анализов, термографии и измерения удельной магнитности насыщения.

Установлено, что уже при 400° начинается кристаллизация продуктов реакции, которые различные по фазовому составу, структуре и магнитным свойствам. После термообработки системы при температуре от 1100° и при соотношении компонентов 1:1, 1:2 и 1:3 образуются две фазы: ортоферрита лития LiFeO_2 и феррошпиннелида лития Li_2O . Количество последней фазы устанавливалась по данным магнитных измерений. При соотношении компонентов 1:4, 1:5 и 1:6 обнаружена одна фаза - LiFe_5O_6 , количество которой с повышением температур возрастает, а при $900 - 1000^\circ$ достигает максимума.

Литература.

С.П.Роженко, Л.Г.Гаврилова, Г.А.Сединкин. Авт.свид., №31966.
Взл. изобр. №2. /1974/.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 $FeMe_2O_4$ ($Me = V, Cr, Al$), $FeTa_2O_6$
 ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1273-1923, К

Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г.
 Политехнический институт, Челябинск

Методом измерения в.д.с. гальванических ячеек с твердым электролитом определены энергии Гиббса реакций образования FeV_2O_4 , $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$ и $FeTa_2O_6$ при температурах 1273-1923, К. В качестве твердого электролита использованы двуокись циркония, стабилизированная 10 мол % Y_2O_3 , и двуокись тория с 10 мол % La_2O_3 . Эталоном выбраны равновесные системы Mo, MoO_2 , а также Fe, V_2O_3, FeV_2O_4 .

Гальваническая ячейка имела разделенное газовое пространство. Она представляла собой две корундовые трубочки, соединенные таблеткой твердого электролита с помощью огнеупорного цемента на основе ZrO_2 , стабилизированной Y_2O_3 . В одну трубочку помещали порошок исследуемого вещества, а в другую - порошок эталонного вещества. Токосъемниками служили $PtRh$ волочки, погруженные в порошки до контакта с электролитом. Свободное пространство в корундовых трубочках сначала заполнили порошком ZrO_2 , стабилизированной Y_2O_3 , а затем огнеупорным цементом.

Результаты исследования приведены в таблице.

Реакция	ΔG° , кал	Интервал температур
$Fe_T + \frac{1}{2}O_2 + V_2O_3 = FeV_2O_4$	$-74115 + 18,698 T \pm 200$ кал.	1400-1780
$Fe_{ж} + \frac{1}{2}O_2 + V_2O_3 = FeV_2O_4$	$-87831 + 26,123 T \pm 200$ кал.	1803-1973
$Fe_T + \frac{1}{2}O_2 + Cr_2O_3 = FeCr_2O_4$	$-77674 + 18,883 T \pm 100$ кал.	1400-1780
$Fe_{ж} + \frac{1}{2}O_2 + Cr_2O_3 = FeCr_2O_4$	$-83023 + 24,604 T \pm 100$ кал.	1803-1973
$Fe_T + \frac{1}{2}O_2 + Al_2O_3 = FeAl_2O_4$	$-71665 + 18,068 T \pm 180$ кал.	1373-1780
$Fe_{ж} + \frac{1}{2}O_2 + Al_2O_3 = FeAl_2O_4$	$-79056 + 23,106 T \pm 180$ кал.	1803-1973
$Fe_T + \frac{1}{2}O_2 + Ta_2O_5 = FeTa_2O_6$	$-84468 + 21,83 T \pm 450$ кал.	1273-1773

АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЖЕЛЕЗОМАГНИЕВОЙ И
ЖЕЛЕЗОКОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ
1073-1373 К

Шликов В.И., Лыкасов А.А.

Политехнический институт, Челябинск

По данным измерения э.д.с. гальванических ячеек с твердым электролитом определены равновесные давления кислорода в гетерогенных смесях феррита магния переменного состава с железновиститом и твердого раствора магнетита и феррита кобальта с кобальтзамещенным виститом. Установлено положение кобальта в областях сосуществования указанных смесей и составы равновесных фаз. Это позволило методом непосредственной обработки экспериментальных данных рассчитать активности компонентов шпинельных растворов.

В области исследованных температур твердые растворы магнетита и феррита магния, а также магнетита и феррита кобальта являются совершенными. Для компонентов железомagneйовой шпинели наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля, которые уменьшаются с ростом температуры, так что при высоких температурах раствор становится близким к совершенному. В системе магнетит - феррит кобальта имеют место небольшие отрицательные отклонения от закона Рауля.

Полученные результаты были использованы для определения равновесных термодинамических функций образования указанных шпинельных растворов из простых веществ.

Экспериментальная установка, методика приготовления образцов и процедура опытов описаны в работах /1-3/.

А.А.Лыкасов, И.А.Машутов "Известия вузов. Черная металлургия", №2, 18 (1974).

А.А.Лыкасов, И.С.Тарвид "Известия вузов. Черная металлургия", №10, 9 (1978).

В.И.Шликов, А.А.Лыкасов, А.Ф.Ильина, И.Ф.Х., 54, №3, 766 (1980).

ВЕСТИГНИЕ И ШПИНЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО - ВАНАДИЙ - КИСЛОРОД

Дьячук Е.В., Лукасов А.А., Михайлов Г.Р.,
Шипков В.И., Пермяков Л.А.

Политехнический институт, Челябинск

Методом измерения э.д.с. гальванических ячеек с твердым кислорододефицитным электролитом определены равновесные давления кислорода над гомогенными растворами закисей железа и ванадия и смесями закисных растворов с твердыми растворами магнетита и ванадита железа. Образцы синтезированы металлотермическим методом из особоочищенных порошков железа и окисей железа и ванадия. Газовый состав образцов контролировали рентгенофлуоресцентным анализом.

На основании опытных данных построена часть фазовой диаграммы состояний системы железо-ванадий-кислород в области закисных и шпинельных растворов при температуре 1100-1400, К. В областях сосуществования шпинельных растворов с закисными металлом определено положение конки, что позволило установить равновесные составы сопряженных фаз.

Методом непосредственной обработки данных рассчитаны активности компонентов закисных и шпинельных растворов. Показано, что растворы магнетита и ванадита железа не являются идеальными, а наблюдаются значительные отрицательные отклонения от закона Рауля.

Для обсуждения термодинамических свойств ванадийзамещенного вистита использована модель ионных регулярных растворов. При этом полагают, что катионы занимают эквивалентные позиции в катионной подрешетке не полностью, т.е. катионы имеют дополнительное число мест для размещения среди атомов кислорода; дефектность катионной подрешетки влияет на энергию взаимодействия атомов металла; ионы железа в результате неравного обмена неравными. Выпедено уравнение для зависимости равновесного давления кислорода от состава раствора и определены численные значения параметров теории.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОМОГЕННОГО СУБНИТРИДА ХРОМА

Жихарев В.М., Судариков М.В.

Политехнический институт, Челябинск

Термогравиметрическим методом /1/ в интервале температур 1350°С и интервале давлений от 4 до 1000 гПа изучено равновесие субнитрида хрома с азотом в области его гомогенности. Субнитрид хрома получен в условиях опытов из электролитического хрома с содержанием основного металла 99,86 % и высокогазообразного азота.

Установлена связь между равновесным давлением азота, температурой и составом субнитрида хрома.

Определена низкоазотная граница области гомогенности субнитрида хрома и найдено уравнение температурной зависимости равновесного давления азота над гетерогенной смесью субнитрида хрома и твердого раствора азота в хrome.

Результаты эксперимента обсуждены с позиций статистической теории регулярных ионных растворов с учетом неравновесности разновалентных атомов и дефектности структуры субнитрида хрома /2/. Показана применимость данной модели раствора к описанию термодинамических свойств субнитрида хрома и получено уравнение зависимости равновесного давления азота от состава субнитрида хрома и температуры.

Полученное уравнение с учетом литературных данных для равновесия с газовой фазой твердого раствора азота в хrome позволяет рассчитать важнейшие стандартные функции образования субнитрида хрома различного состава в исследованном интервале температур.

А.Кожеуров, В.М.Жихарев, В.И.Шивков, Г.В.Грицыпина.

Институт металлургии, вузов. Черная металлургия, №8, 10 (1972).

А.Кожеуров, В.М.Жихарев, В.И.Шивков.

Институт металлургии, вузов. Черная металлургия, №12, 76 (1972).

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕРЦИНИТА ПРИ ОКИСЛЕНИИ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

О.Н.Фадеев, И.Д.Кашеев, И.Ф.Худяков (УИИ им.С.М.Кирова, институт
"Унипромедь", г.Свердловск)

С целью получения высокоглиноземистого защитного покрытия на упорной футеровке мартеновских конверторов необходимо изучение кинетических закономерностей образования герцинита ($FeO \cdot Al_2O_3$) в конверторе путем продувки штейна воздухом в присутствии глинозема содержащего материала. Поэтому в настоящей работе изучали кинетику окисления расплавленного сульфида железа воздухом в присутствии окиси алюминия.

Тигель с навеской FeS помещали в разогретую до $1250-1400^\circ C$ печь, добавляли окись алюминия (10-50% от массы сульфида железа) и продували массу воздухом через корундовый канальчик в течение 1-60 минут. Расход дутья поддерживали равным $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{сек}$. Образовавшиеся фазы взвешивали и подвергали химическому и петрографическому анализам. По полученным данным рассчитывали степень окисления железа, как отношение количества окисленного железа к общему, и степень перекисления его до Fe^{3+} , как отношение трехвалентного к общему.

Опытные данные показали, что скорость окисления сульфида железа значительно увеличивается при добавке окиси алюминия. Это объясняется выделением окислов железа из зоны реакции и образованием новой фазы - герцинита. Степень использования кислорода в первый период продувки сульфида железа в присутствии 50% окиси алюминия близка 100%, в то время как без Al_2O_3 она не превышает 65%. Замечено, что добавка окиси алюминия приводит к значительному снижению образования магнетита. Опытные данные показали, что в указанных экспериментах скорость окисления сульфида железа без добавки окиси алюминия увеличивается согласно экспоненциальному закону. В общем случае скорость процесса прямо пропорционально зависит от концентрации Al_2O_3 . Установлено, что скорость удовлетворительно описывается уравнением:

$$V = 1,13 \cdot 10^{-6} \exp(-4077/T) + 2,56 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Al_2O_3} \cdot \exp(-4627/T)$$

Полученные значения энергии активации и первый порядок реакции по окиси алюминия позволяют предположить, что процесс окисления сульфида железа в присутствии Al_2O_3 протекает в диффузионном режиме.

РАСТВОРЕНИЕ ФЕРРИТОВ В ПЛАНОВЫХ РАСПЛАВАХ

Сидоров, И.Д. Кашова, И.Ф. Худяков, П.Д. Харитониди (Институт
Тяжелого машиностроения УИИ им.С.М.Кирова, г.Свердловск)

Одним из способов увеличения стойкости огнеупорной футеровки конверторов является защита ее магнетитовым гарниром. Введение в его состав небольших количеств огнеупорных добавок (окислов алюминия, магния и хрома) позволяет несколько увеличить устойчивость внешнего покрытия, однако, в условиях высоких температур (1300-1350°C) при применении воздушно-кислородной дутьи это не решает проблему стойкости футеровки. Поэтому, работа состава высокоогнеупорного защитного покрытия представляет большой интерес в связи с дальнейшей интенсификацией процесса переплавки металлов.

В настоящей работе методом вращающегося цилиндрического образца исследована кинетика растворения минеральных материалов на основе оксидов железа (магнетита- $FeO \cdot Fe_2O_3$, магнетиоферрита- $MgO \cdot Fe_2O_3$, герцинита- $FeO \cdot Al_2O_3$) в высокоокислородных шлаковых расплавах, с учетом по составу к конверторным шлакам меднодобывающего производства. Эксперименты проводились при 1250-1400°C. Шлаки содержали 75% оксидов железа, 15-25% кремнезема и 0-10% оксидов алюминия.

Экспериментальные данные показали, что скорость растворения всех образцов пропорционально зависит от угловой скорости вращения в диапазоне 0,7. Это свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме. Установлено, что наиболее интенсивно в шлаковых расплавах растворяется магнетит. Скорость растворения магнетиоферрита в 4 раза меньше, а герцинита в 10-12 раз меньше, чем скорость растворения магнетита. Температура оказывает большее влияние на скорость растворения $FeO \cdot Al_2O_3$, что связано с меньшей прочностью кристаллической решетки. Рассчитанные по экспериментальным данным величины энергии активации растворения магнетита, магнетиоферрита и герцинита равны, соответственно: 210-260, 200-240 и 140-160 кДж/моль. Частичное замещение кремнезема в шлаке оксидом алюминия приводит к снижению скорости растворения в нем всех минеральных образцов. Очевидно, процесс доминируется транспортом частиц дутьевой смеси, и обусловлен диффузионно-химическими свойствами последующего расплава. Таким образом установлено, что наиболее подходящей огнеупорной добавкой в защитное покрытие является оксид алюминия.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРИТКАЛЬЦИЕВОГО ШЛАКА С НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕЙ ЧЕРНОВОЙ МЕДИЮ

Д.Ф.Ракипов, Г.Н.Хариткиди, Н.Б.Третьякова (ин-т "Унипромдль")

Рафинирование никельсодержащей черновой меди основано на вытеснении никеля в его феррит при окислительной плавке в присутствии окиси железа. Вывод никеля при наличии в меди оурьмы и мышьяка требует предварительную продувку окислами щелочных и щелочно-земельных металлов [1].

Нами установлена возможность повышения извлечения никеля и вытеснения плавки с окислами железа и щелочно-земельных металлов при использовании ферриткальциевых шлаков. Изучена кинетика и проведена оптимизация процесса взаимодействия ферриткальциевого шлака с черновой меди по следующим факторам: состав и количество шлака, температурный режим. Достигнуто извлечение никеля до 75 - 80 %.

Микрорентгеноспектральный анализ рафинировочных шлаков, охлажденных со скоростью 20-30 град/с, показал, что никель концентрируется в железо-кальциевой фазе, практически не содержащей меди. Медь представлена в основном ферритом никеля $Fe_2O_3 \cdot NiO$ и двухкальциевым ферритом $Fe_2O_3 \cdot 2CaO$.

На основании того, что медь и никель находятся в разных фазах, отличающихся по магнитным свойствам, предложен режим магнитной сепарации медерафинировочных шлаков. Содержание никеля в магнитной фракции увеличилось более 2 раз при его извлечении 86-92 %. Концентрация меди в этой фракции в 1,5- 2,0 раза ниже, чем в исходном шлаке. Рентгенофазовый анализ магнитной фракции показал, что она кроме феррита никеля содержит феррит меди $Fe_2O_3 \cdot Cu_2O$, двухкальциевый феррит и небольшое количество механических включений металлической меди. В немагнитных хвостах феррит никеля не регистрируется, они содержат преимущественно соединения меди.

Л и т е р а т у р а

1. А.И.Орлов, В.А.Ваников. Роль ферритов в процессе удаления никеля при огневом рафинировании меди. Об. научных трудов Московского института цветных металлов и золота, 1954, вып.24, с. 56-65.

О дефектности кристаллической решетки
твёрдых растворов на основе феррита кобальта.

В.К. Покровский, М.П. Богданович, А.Н. Менз
Институт металлургии УИЦ АН СССР, Свердловск,
Пермский политехнический институт.

Методами химического анализа, рентгенографии, а также магнит-
и электрических измерений исследована дефектность образцов
твёрдых растворов системы $Co_{1-x}Zn_xFe_{2(1-y)}C_{2y}O_4$ в области состава
близких к ферриту кобальта.

Известно /1/, что для кобальтовых ферритов, спекаемых на воздухе
при температурах ниже 1400°C , парциальное давление кислорода
в газовой фазе выше равновесного. Это приводит к образованию де-
фектной структуры с катионными вакансиями и повышению валентности
ионов кобальта в октаэдрической подрешётке шпиннели.

В данной работе проведены измерения концентрации катионных
вакансий и степени окисления ионов кобальта для двух групп образ-
цов разных составов. Одна партия образцов закалялась в воду от
 500°C , а другая отжигалась 24 часа при 500°C в вакуумированных
10 мм. рт. ст. ампулах. Показано, что доля ионов Co^{3+} в октаэ-
дрических узлах определяется исключительно анионной нестехиometri-
ей и не зависит от параметра обращённости. По результатам магнит-
и мессбауэровских измерений рассчитано распределение катионов
по узлам кристаллической решётки и определены структурные формулы
исследуемых образцов.

По температурной зависимости параметра решётки выявлен харак-
тер окисления кобальта в $CoFe_2O_{4+y}$ при медленном охлаждении на
воздухе от 1100°C . В точке Кюри (500°C) обнаружен распад одно-
фазной шпиннели феррита кобальта, отожжённого в ампулах.

Обсуждение результатов измерений проведён с точки зрения ме-
ханизма кластерных компонентов /2/.

Литература

- В.Д. Третьяков, Термодинамика ферритов, Л., Химия, с.304, 1967.
А.Н. Менз и др., Состав - дефектность - свойства твёрдых фаз.
Механизм кластерных компонентов, М., Наука,
с. 248, 1977.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ δ - Fe_2O_3 НА ТЕРМОДИНАМИКУ И КИНЕТИКУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В.И.Фадеева, Л.А.Резницкий

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Методами количественной термографии и рентгеноструктурного анализа было показано, что различие в теплотах превращения $\gamma \rightarrow \delta$ - Fe_2O_3 связано с распределением структурных вакансий по подрешеткам шпиннеля. Увеличение доли структурных вакансий в тетраэдрах неупорядоченной δ - Fe_2O_3 закономерно уменьшает теплоту фазового перехода. Фиксированный при этом температурный интервал превращения, так же как и температура его начала, не находят объяснения в рамках рассмотрения распределения структурных вакансий.

Исследована также тонкая кристаллическая структура образцов γ -окиси железа, синтезированных различными способами. Параметры тонкой структуры - размер областей когерентного рассеяния, микрораскалканья и вероятности дефектов упаковки определяли методом гармонического анализа формы рентгеновских линий и методом четвертого момента. Изучалось также смещение дифракционных максимумов, которое может быть обусловлено присутствием дефектов упаковки сдвигового характера. Определение дефектов упаковки проводилось в соответствии с предположениями в работе [1] расчетами коэффициентов Фурье ускорения и смещения дифракционных линий шпиннеля.

Установлено, что при низкотемпературном разложении γ - FeOOH и твердых растворов хлоридов железа образуется неупорядоченная δ - Fe_2O_3 с высоким содержанием неравновесных дефектов - остаточных микрораскалканья и дефектов упаковки. В отличие от феррошпиннелей с валентностью катионов 2 - 3, содержащие различные катионы, в δ - Fe_2O_3 образуются преимущественно дефекты упаковки из-за разделения четвертичных дислокаций, что обусловлено одинаковым заполнением октаэдрических и тетраэдрических позиций ионами трехвалентного железа.

Отмечается зависимость кинетики фазового перехода $\delta \rightarrow \alpha$ от параметров тонкой кристаллической структуры δ -окиси железа.

Литература

1. Фадеева В.И., Каган А.С., Унякель А.П. Расчет влияния на дифракционную картину дефектов упаковки сдвигового характера с привлечением дислокационных представлений. Кристаллография, т.25, вид.1, с.125 (1980).

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СУБСТРУКТУРЫ НА СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕМАТИТА В МАГНЕТИТ

И.А.Панченко, В.И.Фадеева, А.П.Можаяв

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Одним из важнейших факторов, определяющих различную активность гематита в реакциях ферритообразования, является степень несовершенства структуры. Восстановление гематита до магнетита, протекающее в условиях низкого давления кислорода, также зависит как от формы и состояния поверхности твердой фазы, так и от подвижности элементов решетки при её перестройке. Параметры тонкой кристаллической структуры / субструктуры / - размер блоков, микродискажений и дефекты упаковки, служат характеристикой активного состояния кристаллического гематита.

Рентгенографическим методом исследована тонкая структура образца α - Fe_2O_3 , полученных термическим разложением сульфата железа /II/, перекристаллизованного из водного раствора при охлаждении до 0°C и до -196°C . Эталонном служил гематит, отожженный при 500°C . Был применен анализ формы рентгеновских линий - метод гармонического анализа и метод четвертых моментов [1, 2].

По сравнению с отожженным при высокой температуре гематитом образцы, полученные разложением сульфата при 650 и 700°C характеризуются дисперсностью блоков / $500 - 700 \text{ \AA}$ /, наличием остаточных искажений в двойниковых дефектах упаковки / вероятность $\approx 2,6 \cdot 10^{-2} - 3,5 \cdot 10^{-2}$ /.

Установлен разный характер поведения гематита с различной структурной историей в реакциях получения магнетита. Это свидетельствует о влиянии параметров субструктуры на активное состояние α - Fe_2O_3 и кинетику восстановления гематита до магнетита.

Литература

1. Горен Б. Рентгенографическое изучение деформированных металлов. Успехи физ. металлов, 1963, вып. 5, с.172
2. Могилев А.С. К анализу формы дифракционных линий методом моментов. Кристаллография, 1971, т.16, вып.4, с.696.

СИНТЕЗ И ПОЛИМОРФИЗМ ЛАКУНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО
СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Н.И.Зельманович, Л.А.Резницкий

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

По методу обменных твердофазных реакций нами получены лакунарные соединения типа $AB\Box_4O_3$ (где А - двухвалентный металл, В - Ti или Ge, \Box - катионные вакансии) согласно реакции



Исходные литиевые шпинели получали спеканием соответствующих оксидов и карбоната лития при температурах 900-1000°C.

Установлено, что лакунарные соединения при нагревании до 900°C претерпевают монотропное полиморфное превращение с образованием соединений ABO_3 со структурой ильменита.

Нами исследованы условия синтеза, некоторые термодинамические и структурные характеристики ряда лакунарных соединений двухвалентных 3d-металлов. Поскольку в термодинамически стабильной модификации со структурой ильменита все катионы октаэдрически координированы ионами кислорода, а в метастабильной модификации, неструктурной с γ -Fe₂O₃, катионы занимают и октаэдрические и тетраэдрические позиции, определение энтропий полимерных превращений позволяет определить значения энергий предпочтения некоторых 3d-ионов к октаэдрическим позициям.

ВОПРОСЫ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА $BaFe_{12}O_{19}$

М.Л.Аксельрод, Е.В.Ткаченко, А.А.Ваулина, И.И.Пьянкова

Уральский государственный университет, Свердловск
Первоуральский хромпиковый завод, Первоуральск

Оксидные магниты на основе ферритов типа магнетопломбита $BaFe_{12}O_{19}$ занимают важное место среди дешевых постоянных магнитов, необходимых для различных областей новой техники. Однако производство ферритов этого типа с воспроизводимыми свойствами затруднено отсутствием однозначных сведений о физико-химической природе процессов, протекающих при их получении.

В настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности твердофазного синтеза одного из важнейших материалов этой группы - гексаферрита бария. Методами дериватографии и рентгенофазового анализа показано, что твердофазный синтез $BaFe_{12}O_{19}$ осуществляется через стадию образования моноферрита, протекающую без предварительного разложения карбоната бария, по реакциям



Для исследования твердофазного синтеза ферритов специально разработан и применен метод магнитного фазового анализа /1,2/. Этот метод использовали для изучения кинетики синтеза гексаферрита бария по реакции /2/ (температурный интервал 1000-1200°C, время отжига до 5 часов), а также для контроля однофазности полученных продуктов.

Природу массопереноса при твердофазном синтезе $BaFe_{12}O_{19}$ исследовали методами моделирования реакционных зон /Бенгтсона-Гича, Тубандта-Вагнера и "свободной поверхности"/ в изотермических условиях при температуре 1200-1250°C и времени отжига до 100 часов. Рассмотрены возможные механизмы массопереноса при образовании гексаферрита бария в системе $BaFe_2O_4 - Fe_2O_3$.

Литература.

1. А.Г.Шаповалов, М.Л.Аксельрод, Е.В.Ткаченко, В.М.Жуковский. В сб. "Химия твердого тела". Свердловск, 1979, вып.3, стр.30.
2. Е.В.Ткаченко, А.Г.Шаповалов, М.Л.Аксельрод, И.И.Паздников. Ж. неорганич. химии, 25, 2346 /1980/.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПОРОШКАХ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

Г.С. Поп, П.И. Куприенко, Н.М. Назарчук, Т.В. Словицкая

Сектор нефтехимии Института физико-органической химии
и углекислыми АН УССР, Институт коллоидной химии и химии
воды им. А.В. Думанского АН УССР, г. Киев

С целью выяснения механизма структурообразования и пластичности ферритовых порошков синтезированы водорастворимые полимеры заданного химического строения и изучено влияние их природы, концентрации и степени ионизации ионогенных групп на адсорбционное взаимодействие макромолекул дифильных полимеров с поверхностью марганец-цинковых ферритов.

Показано, что с увеличением концентрации дисперсной фазы в системе величина адсорбции, рассчитанная на единицу веса адсорбента (мг/г), уменьшается, что обусловлено уменьшением эффективной, доступной для макромолекул, поверхности адсорбента вследствие агрегации частиц.

Установлено, что определяющим фактором, влияющим на адсорбцию является размер и конформации макромолекул в растворе. В отсутствие и при низких степенях ионизации, когда макромолекулы полиэлектролитов находятся в конформации компактного клубка, адсорбция их на поверхности порошка максимальна. По мере накопления вдоль макроцепи одноименных зарядов, размеры макромолекул увеличиваются, в результате чего адсорбция падает и достигает минимального значения в области существования развернутого клубка, стабилизированного электростатическими взаимодействиями одноименно заряженных ионогенных групп. Дальнейшее увеличение концентрации титрантов приводит к экранированию зарядов на макромолекулах ВРП, уменьшению их размеров и увеличению адсорбционного взаимодействия с поверхностью порошков.

Показано, что на адсорбцию полиэлектролитов в ионизированном состоянии существенное влияние оказывают заряд поверхности адсорбента и ионная сила растворов.

Определены размеры молекул ВРП в растворе и структура адсорбционных слоев. Рассчитана толщина адсорбционных слоев и установлена ее зависимость от природы полимеров, их концентрации и степени ионизации.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ $GdVO_3$ НА ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С. И. Хохлова, Н. М. Стафеева

Донецкий физико-технический институт АН УССР

Воспроизводимость электрических свойств материалов, изготовленных на основе окислов, содержащих переходные металлы, в значительной степени зависит от дефектности кристаллической решетки, которая формируется в процессе синтеза при высоких температурах. Использование при этом газовых сред с различным P_{O_2} позволяет изменять соотношение между металлом и кислородом.

Результаты измерений электропроводности σ и коэффициента холла R_H позволяют предположить, что условия синтеза оказывают существенное влияние на проводимость. Так при 800 К σ для $GdVO_3$, синтезированного в атмосфере сухого водорода, на порядок меньше, чем для образца, полученного при $P_{O_2} \sim 10^{-5}$ атм. По характеру температурной зависимости и величине электропроводности все образцы являются р-типа полупроводниками. Дырочный тип проводимости можно объяснить, если допустить, что по сравнению со стехиометрическим составом имеется некоторый избыток кислорода. В плотноупакованных перовскитоподобных кристаллических решетках ванадитов избыточный кислород обуславливает образование вакансий в металлических подрешетках, что равнозначно появлению электронных дырок $\sqrt{V''}$, которые ведут себя как поляроны малого радиуса.

Определение пикнометрической плотности согласуется с вышеизложенными утверждениями: увеличение содержания кислорода в атмосфере обжига уменьшает плотность образцов.

Таким образом, установлена связь между степенью нестехиометрии $GdVO_3$, электропроводностью, термо-э.д.с., плотностью в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе при термообработ-

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКА
СИНТЕЗА КОВАЛЬТИТОВ РЗЭ.

А.Ю.Кропанев, А.Н.Петров

Уральский госуниверситет, Свердловск

Методом ЭДС с твердым электролитом $ZrO_2 + 0,15 CaO$ получены температурные зависимости ЭДС гальванических цепей $R-CoO_3, R_2O_3, CoO \text{ Pt} | O^{2-} | Pt \text{ } O_2 (воздух) +$ где $R - Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$.

Рассчитаны равновесные давления диссоциации ковальтитов, равняющихся в твердой фазе по реакции

$2RCoO_3 \rightleftharpoons R_2O_3 + 2CoO + \frac{1}{2} O_2$, (1)
 ΔG° этих реакций, а также ΔG° ковальтитов из элементов температурном интервале 900 - 1200°C.

Показано, что термодинамическая устойчивость ковальтитов аналогично ферритам РЗЭ, уменьшается с увеличением порядкового номера РЗЭ.

Методами РФА и термического анализа построены трехмерные диаграммы состояния систем $R-Co-O$ в координатах "состав-температура- P_{O_2} ". Показано, что в данных системах не образуются /кроме $RCoO_3$ / химических соединений, и на воздухе ковальтиты Sm, Eu, Gd плавятся incongruently, а ковальтиты $Tb, Dy,$ разлагаются без плавления по реакции /1/.

Методами контактных диффузионных отжигов установлено, при синтезе $RCoO_3$ в твердой фазе массоперенос осуществляется за счет диффузии ионов кобальта и кислорода через слой образовавшегося ковальтита в зерно R_2O_3 . Термогравиметрическим методом изучена кинетика и механизм взаимодействия R_2O_3 с CoO и O_2 в зависимости от крупности частиц покрывающего реагента /оксид кобальта/, соотношения $R : Co$ в шихте, парциального давления кислорода в газовой фазе, природы РЗЭ.

Показано, что скорость синтеза ковальтитов уменьшается с увеличением порядкового номера РЗЭ, и сделаны заключения о микромеханизме синтеза и дефектной структуре $RCoO_3$.

МЕХАНИЗМ МАССОПЕРЕНОСА И КИНЕТИКА СИНТЕЗА КОБАЛЬТИТОВ РЭЗ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

А.Ю.Кропанов, Н.Б.Зубова, Е.А.Черепанов,
Н.А.Василова, А.Н.Петров

Уральский госуниверситет, Свердловск

Методом термогравиметрии в температурном интервале 1000-1300°C изучена кинетика и механизм синтеза кобальтитов в реакциях:



Результаты измерений обработаны методами формально-кинетического анализа. Показано, что при малых степенях превращения в реакции (2) взаимодействие протекает по кинетическому диффузионно-кинетическому режиму; переходящим в диффузионный, при увеличении размеров зёрен покрываемого реагента (D_0) вклад кинетической стадии уменьшается. Взаимодействие в $\alpha \approx 70\%$ описывается уравнением «сжимающейся сферы», при высоких степенях превращения наблюдается переход в диффузионно-кинетический режим. Скорость реакций (1) и (2) уменьшается с увеличением порядкового номера РЭЗ. Контактными диффузионными отжигами брикетов R_2O_3 и CoO (R - La, Pr, Nd, Sm, Gd) в 1000-1300°C с последующим послойным рентгенографированием образцов установлено, что массоперенос осуществляется за преимущественной подвижности ионов кобальта и сопряженной кинезы кислорода через газовую фазу или через $RCoO_3$.

С помощью радиоактивных индикаторов, используя метод позиционного анализа, на спеченных монокристаллических образцах La_2O_3 , $SmCoO_3$ и $GdCoO_3$ изучены температурные зависимости (1000-1250°C) коэффициентов самодиффузии R и Co по градиенту температуры и объему зерна. Показано, что $D_{R}^{Co}(PrCoO_3) > D_{R}^{Sm}(SmCoO_3)$, $D_{Co}^{Sm}(SmCoO_3) > D_{Co}^{Pr}(PrCoO_3)$ и $D_{R}^{Co}(PrCoO_3) > D_{R}^{Sm}(SmCoO_3) = D_{R}^{Co}(GdCoO_3)$. С увеличением номера РЭЗ скорость диффузии металлических ионов падает и наиболее подвижным является кобальт, что подтверждает данные контактных отжигов.

Н.П. Пьяикова, А.А. Ваулина, Л.Н. Новожилов, Я.А. Голубков,
И.И. Иванова, Г.П. Михалькова.

Изучение влияния некоторых добавок в шихту, составленную на основе прокатной окалины, на свойства бариевых ферритовых порошков.

Из литературных источников / 1, 2 / известно, что большое влияние на свойства феррита бария оказывают окислы



Нами было изучено влияние добавок каолина, борной кислоты, окиси лантана, полизрита / смесь окислов редкоземельных элементов / на качество бариевого феррита, получаемого путем ферритизации шихт, составленных на основе прокатной окалины, содержащей 0,4 - 0,5 % SiO_2 .

Лабораторными исследованиями и промышленными испытаниями установлено, что введение в шихту указанных добавок в количестве 0,2 - 1,0 % и проведении ферритизации при температуре 1473 °К позволяет получить бариевый феррит со следующими свойствами: $B_c = 0$, ЗЭт, $H_{CB} = 163$ кА/м; $B \cdot H / \text{макс.} = 27$ кДж/м³.

В то же время бариевый феррит, полученный без каких-либо добавок обладает более высокими свойствами $B_c = 0$, ЗЭт, $H_{CB} = 179$ кА/м / $B \cdot H / \text{макс.} = 30$ кДж/м³, лучшей размагнитываемостью и текстурностью.

Следовательно в производстве бариевых ферритовых порошков при использовании в качестве сырья прокатной окалины применение добавок каолина, окиси лантана, борной кислоты, полизрита нецелесообразно.

Литература

1. Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн.
Ферриты. М., "Энергия", 1968
2. Б.Е. Левин, М.Д. Третьяков, Л.М. Леток.
Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М., "Металлургия", 1979

Рудякова, Т.В. Шакина, Е.Г. Навель, М.И. Косакина, Г.И. Молчанова,
Самойленко, С.И. Кольцов

КИНЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ОБРАЗЦОВ $MeO - Fe_2O_3$

Исследование соединений системы $MeO - Fe_2O_3$ представляет интерес в связи с выбором оптимальных условий ферритизации образцов различного химического состава.

В данном сообщении приведены результаты изучения фазовых превращений образцов ферритов магния, бария, марганца, никеля, цинка и других, синтезированных путем хемосорбции оксидов из соответствующих растворов их солей различными формами феррогеля ($\alpha, \beta, \gamma, \delta - FeOOH$). Применение совокупности физико-химических методов (термогравиметрия, рентгеноструктурный анализ, изучение ИК-спектров, адсорбционные измерения, магнитные характеристики) показало, что при хемосорбции катионов феррогелем происходит образование новых химических соединений гидроферритов, которые являются высокодисперсными адсорбционно-активными веществами.

Величина удельной поверхности и другие параметры пористой структуры зависят от условий синтеза: состава интермиллиарной фазы, времени контакта феррогеля с растворами солей. Нагревание гидроферритов приводит к образованию соответствующих ферритов. Определение температурных интервалов ферритизации показало, например, что образование аморфного гексаферрита бария происходит при температуре $520-580^\circ C$, дальнейшее повышение температуры термообработки образца приводит к его кристаллизации.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФЕРРИТОВ В ОБЛАСТИ ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

А.П.Гесь, В.В.Федотова, К.Е.Лобанова

Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР, Минск

Исследования ортоферритов, содержащих различные редкоземельные ионы, показали, что их свойства зависят от того, какой ион лантаноидного ряда, и в какой концентрации входит в состав ортоферрита. Это, в первую очередь, относится к сдвигам температурных интервалов спин-переориентационных переходов при замещении одних редкоземельных ионов другими.

В данной работе исследовались монокристаллы ортоферритов $SmFeO_3$, в которых до 40 мол.% Sm^{3+} замещалось Er^{3+} или Tm^{3+} а также $Er + Tb$ или $Tm + Tb$. Составы монокристаллов контролировались методом активационного анализа.

Установлено, что введение третьего редкоземельного элемента ведет к некоторому расширению и сдвигу интервалов спиновой переориентации. Особенно эффективным является присутствие ионов Tm^{3+} .

По данным температурной зависимости параметра упорядоченности проведены расчеты некоторых постоянных, позволяющих оценить характер ионных взаимодействий.

Для ортоферритов составов $Sm_{0,65}Er_{0,15}Tb_{0,2}FeO_3$ и $Sm_{0,65}Er_{0,15}Tm_{0,2}FeO_3$ из наблюдения доменной структуры в области фазовых переходов рассчитаны изменения константы анизотропии K_1 . Установлено, что K_1 резко меняется в области положительных значений. После же смены знака эти изменения становятся более плавными и почти незначительными в конце интервала спиновой переориентации.

Следует отметить, что характер зависимости $K(T)$ для обоих составов одинаков, однако значения K_1 при соответствующих температурах отличаются, что ведет к сдвигу кривых в соответствии с подвижками интервалов спиновой переориентации. Рассчитанные значения поверхностной плотности энергии доменной стенки σ в кристаллографических плоскостях (100) и (001) и их температурная зависимость коррелируют с характером изменения K_1 в окрестности интервала переориентационного фазового перехода.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНИТРИДНОЙ ШПИНЕЛИ НА ОСНОВЕ $NiFe_2O_4$
И $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ЗАМЕЩЕНИЕМ КИСЛОРОДА НА АЗОТ

Л.А. Башкиров, Б.Г. Хавкин, В.П. Силкин

Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР, Минск

В настоящее время получены и детально изучены твердые растворы ферритов, в которых проведены различные катионные замещения. Частичное замещение кислорода на элементы 6, 7 групп Периода - d-системы. Однако дальнейшее развитие радиоэлектроники выдвигает новые требования к магнитным материалам, которые трудно изготовить на основе уже известных. В связи с этим впервые принята попытка получить новые магнитные материалы со структурой шпинели, в кислородной подрешетке которой находились бы и азота.

На воздухе, в вакууме и в атмосфере азота был произведен синтез систем окислов с нитридом алюминия:

$NiO + xAlN + Fe_2O_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,30; 0,40; 0,50$) и $(0,5-x/2)NiO + (0,5-x/2)ZnO + Fe_2O_3 + xAlN$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$), а также для сравнения при тех же условиях аналогичных систем с соответственно нарушенной стехиометрией (т.е. без AlN) и окисью алюминия вместо нитрида алюминия.

Косвенно возможность получения твердых растворов ферритов и нитрида алюминия следует из опубликованных в литературе исследований по взаимодействию нитрида алюминия и окиси алюминия [1, 2]:



Полученный оксинитрид имеет кубическую структуру, близкую к структуре шпинели.

Синтезированные нами образцы исследовались с помощью рентгеновского фазового и магнитного анализов, а также изучалась их кристаллическая структура. Некоторые различия, проявляющиеся при сравнении магнитных свойств (намагниченность насыщения, температура Кюри) образцов, содержащих в исходной смеси AlN , с контрольными образцами, дает возможность сделать предположение о прошедшем частичном замещении анионов кислорода на анионы азота.

1. Collongues R., Lilles J.C., Lejus A.M. Bull. Soc. Chim. France 11, 2113 (1962).
2. Lejus A.M. Rev. Hautes Temp. 1, 53 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ

акад. В.А.Лендия, Г.Д.Чачанидзе, В.С.Варазанили,
Г.М.Мампори, М.Р.Хундадзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Ферроалюминаты лития характеризуются ферромагнитным превращением, природа которого в значительной степени зависит от термической обработки образцов.

В настоящей работе установлены значения температур и энthalпии ферромагнитного превращения, а также величины магнитного момента насыщения при 20°C образцов $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ с $x = 1,5 ; 1,0 ; 0,5 ; 0$. Исследовано также влияние закалки на ферромагнитные свойства этих ферритов.

Тепловые эффекты и влияние термической обработки изучены на дифференциально-сканирующем калориметре HT-1500. Магнитные моменты насыщения установлены весовым динамическим методом Соксита.

Исследования показали, что в следствии закалки магнитный момент (M_s) ферроалюминатов лития составов с $x = 1,5 ; 1 ; 0,5$ возрастает и соответственно увеличивается тепловой эффект ферромагнитного превращения. Так например, M_s отожженных образцов равны 0,0117, 0,05, 0,3 μ_B , а закаленных 0,1, 0,16, 1 μ_B соответственно. Энтальпии ферромагнитного превращения закаленных образцов равны: $x = 1,5 - 50,6$ ккал/моль, $x = 1 - 59$ ккал/моль, $x = 0,5 - 111,42$ ккал/моль. Термическая обработка не изменяет величину магнитного момента литиевого феррита $x = 0$ ($M_s = 2,6 \mu_B$).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ
МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

П. И. Куприенко

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР, Киев

Смачивание ферритовых порошков находится в тесной связи со структурированием систем на его основе, пластичностью и другими технологическими свойствами концентрированных паст и суспензий и пресс-порошков.

Определялись гидрофильные свойства смеси ($Fe_2O_3, MnCO_3, ZnO$), металлизировавшей собой шихту $Mn-Zn$ феррита, обожженной при температуре $200-1200^\circ C$ и ферритовые порошки, синтезированные по сухой технологии, солевой (из сульфатов) и совместно осадочной (карбонатов).

Для оценки гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности порошков применен метод удельной теплоты смачивания. Он основан на использовании двух методов исследования: измерение удельной поверхности ($S_{уд}$) и определении интегральной теплоты смачивания водой (Q). Удельная поверхность определялась по тепловой десорбции аргона с использованием газового хроматографа, интегральная теплота смачивания - на микрокалориметре Кальве. Изучалась также адсорбция паров воды в области относительных давлений $P/P_0 = 0,014 - 0,98$. Удельная теплота смачивания рассчитывалась по формуле: $q = \frac{Q}{S_{уд}}$, $\frac{ккал}{г \cdot м^2}$. Кинетика изменения удельной теплоты смачивания и величины сорбционно связанной воды ($\frac{m_{св}}{g}$) свидетельствует о двухступенчатом изменении гидрофильных свойств шихты $Mn-Zn$ феррита в процессе обжига (ферритизации). На первом этапе процесс смачивания порошка водой характеризуется наличием $MnCO_3$ и степенью его разложения ($200 - 800^\circ C$) - второй этап характеризуется количеством образовавшейся фазы со структурой шпиннели и наличием не вступившего в реакцию ферритизации Mn_2O_3 ($800 - 1100^\circ C$).

Наиболее высокими значениями ($q = 107 - 113 \frac{ккал}{г \cdot м^2}$, $\theta = 0,38 - 0,55 \frac{г \cdot м^3}{г}$) обладают ферритовые порошки полученные из совместно осадочных карбонатов, что позволяет отнести их к более гидрофильным среди исследуемых. Удельная теплота смачивания и величина сорбционно связанной воды окисных и солевых порошков находятся в пределах $91 - 96 \frac{ккал}{г \cdot м^2}$ и $0,21 - 0,28 \frac{г \cdot м^3}{г}$.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ЛИТИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

акад. Н.А.Ландия, Г.Д.Чачавидзе, Т.Е.Мачаладзе,
М.С.Царахов, Н.Г.Лежава

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР, г.Тбилиси

Комбинированием керамического метода с методом разложения в
лей изготовлены твердые растворы литий-цинковых ферритов. иденти-
фикация фаз проведена с применением методов химического, рентгено-
структурного, спектрального, дифференциально-термического, термогравимет-
рического и магнитного анализа.

Высокотемпературная энтальпия в интервале 298-1300 К измерена
с высокой точностью на адиабатическом калориметре смешения.

Сопоставлением результатов этих исследований установлены не-
которые закономерности свойство-состав.

Впервые выведены функции энтальпии, средней и истинной тепло-
емкости для ферромагнитной и парамагнитной областей изученных твер-
дых растворов литий-цинковых ферритов. Рассчитаны условные теплоты фер-
ромагнитных переходов в точке Кюри. Показано, что зависимость тепло-
емкости от состава в ряду изучаемых ферритов носит сложный харак-
тер. Теплоемкость твердого раствора нельзя вычислить исходя из дан-
ных для окислов или ферритов, относящихся к крайним составам. Это
было установлено из сравнения данных по $C_{p298,15}$ для эксперимен-
тальных и вычисленных по правилу аддитивности и объясняются боль-
шим "магнитным вкладом" в теплоемкость ферритов. Все это указывает на
необходимость экспериментального изучения энтальпии и теплоемкости
всех ферромагнитных ферритов.

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРИТА



Н.А.Лаядия, Г.Д.Чачанидзе, Т.А.Павленкишвили, Д.И.Хуцишвили,
О.О.Димитриади

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР, г.Тбилиси

В докладе приводятся результаты исследования высокотемпературной энтальпии и теплоемкости кобальт-цинковых ферритов с об- формулой $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ для $x=0,2$ и $0,5$ на массивном адиабатическом калориметре смешения в интервале температур 298-1300 К.

Образцы изготовлены керамической технологией. Химический, рентгенографический, термографический анализы и определение θ_c показали, что образцы однофазны, имеют шпинельную структуру и годны для калориметрических исследований.

Кривые $\bar{C}_p(T)$ характеризуются аномалией в области ферромагнитного перехода. Экспериментальные данные обрабатывались для двух участков от 298,15 К до θ_c и от θ_c до 1300 К.

Выведены аппроксимирующие уравнения для истинной теплоемкости и энтальпии следующего вида:

$$C_p = (6,6 + bT^n + cT^k) m$$

$$H_{298}^T = (6,6T + \frac{b}{n+1}T^{n+1} + \frac{c}{k+1}T^{k+1} + d) m$$

m - число атомов в феррите.

Определены значения $C_{p298,15}$ изученных ферритов.

Рассчитаны условные тепловые эффекты превращения в точке

Приводятся табулированные значения H_{298}^T и C_p для $\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с весом 100^г.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА ИЗМЕНЕНИЕ ШИРИНЫ ЛИНИИ ФМР ФЕРРОГРАНАТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

В.Т.Грицына, В.И.Коновалов, И.И.Марчик

Харьковский государственный университет

Проведены исследования изменения ширины линии ФМР (ΔH) монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}:Ca$ после облучения рентгеновскими лучами и электронами с энергией 12 МэВ. Результаты измерений представлены в таблице.

Феррогранат	$\Delta H, \text{ э}$		
	Необлучен	обл. рентген.	облуч. электр.
$Y_3Fe_5O_{12}$, чист.	$0,59 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$
$Y_3Fe_5O_{12}:Ca$	$1,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$

Увеличение ширины линии ФМР для необлученных феррогранатов с 0,59 э для номинально чистого до 1,5 э для легированного кальцием вызвано рассеянием однородной прецессии на примесях в анионных вакансиях в различных зарядовых состояниях (F^+ и $F^{\cdot-}$ центрах). Облучение рентгеновскими квантами до дозы $1,2 \cdot 10^6$ р приводит к устойчивому изменению валентности магнитных ионов и увеличение ΔH обусловлено процессами переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Об этом свидетельствует наличие высокотемпературного максимума при 370-380 К в зависимости $\Delta H = f(T)$.

Высокая плотность ионизации и возможность образования радиационных дефектов при облучении электронами до дозы $4 \cdot 10^6$ рад номинально чистых $Y_3Fe_5O_{12}$ приводит к образованию комплексов магнитных ионов с переменной валентностью и дефектов в анионной подрешетке, рассеяние на которых вызывает увеличение ΔH . Уменьшение ΔH при облучении электронами кристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ связано с захватом доррадиационными F^+ -центрами электронов и образованием нейтральных F -центров, имеющих меньшее сечение рассеяния спиновых волн.

МАКРОКИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА ФЕРРОГРАНАТА ИТРИЯ В СМЕСЯХ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

А.Г. Шаповалов, Л.М. Ибрагимова, А.Я. Нейман,
И.П. Паздников, М.Н. Ривкин, В.Е. Совков

Пышминский опытный завод, Уральский госуниверситет

Ранее /1/ кинетику образования $Y_3Fe_5O_{12}$ изучали в основном методами моделирования взаимодействий. При использовании этих методов надёжные данные получают при толщинах протекта превышающих 2-3 мкм. Поэтому исследования проводили в интервале 1300-1500°C обеспечивающем большие толщины продукции.

В настоящей работе методом магнитного фазового анализа в интервале 1220-1330°C и временах изотермического эксперимента 0,1-10 часов изучена кинетика образования $Y_3Fe_5O_{12}$ в окисных смесях $YFeO_3 + Fe_2O_3$ с монодисперсными частицами O_2 ($r = 20-22$ мкм и 35-40 мкм). Это позволило исследовать синтез $Y_3Fe_5O_{12}$ при относительно низких температурах и толщинах слоя $Y_3Fe_5O_{12} \geq 0,3$ мкм.

Экспериментальные данные проверены на подчинение уравнению "сжимающейся" сферы (1), Гинстлинга-Броунштейна (2), Гинстлинга-Броунштейна (3) путем их обработки в приведенных и линеаризующих координатах.

Установлено, что модельные уравнения неудовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Анализ полученных результатов показал, что экспериментальные точки для всех температур при $\alpha < 0,5$ лежат в диффузионно-кинетической области, а при $\alpha > 0,6$ в области подчинения моделям (2) и (3).

Обработка экспериментальных данных по уравнению Конончика показала, что синтез протекает в диффузионно-кинетическом режиме и удовлетворительно описывается этим уравнением:

$$\frac{1}{K_{\text{сж.сф.}}} \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right] + \frac{1}{K_{\text{диф.}}} \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right]$$

Оценены кинетические параметры процессов реакционной диффузии и химического взаимодействия.

В.М. Духовский, Т.Г. Веселовская, Е.В. Ткаченко, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. н., №12, вып. 5, 98 (1979).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ДЛЯ
ОПИСАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ В РЕШЕТКЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Б.А.Брач, И.А.Зверева

Сыктывкарский государственный университет
Ленинградский государственный университет

Представляется перспективным определять распределение атомов в твердом растворе по данным о магнитной восприимчивости. При этом возникает возможность одновременного определения упорядочения парамагнитных атомов и параметров обменного взаимодействия. При численном решении обменных параметров обычно предполагается статистически беспорядочное распределение атомов парамагнетика по узлам диэлектрической решетки. Подобное предположение в ряде случаев плохо согласуется с экспериментальными данными о магнитной восприимчивости. Поэтому учет отклонения от статистически беспорядочного распределения приводит к более правильной интерпретации магнитных свойств твердого раствора.

В настоящем сообщении проиллюстрирован метод расчета по температурной и концентрационной зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости характера распределения парамагнитных атомов в решетке твердого раствора. Учет вклада многоцентровых парамагнитных группировок проводился на основе модели микроскопического обмена Гейзенберга-Дирака-Ван Флека. Для ряда твердых растворов со структурой перовскита обнаружено заметное отклонение от статистически беспорядочного распределения в сторону агрегации парамагнитных атомов.

Предложенный метод может быть прежде всего рекомендован при изучении таких объектов, для которых расчет распределения атомов на основе термодинамических соображений оказывается невозможным из-за экспериментальных трудностей исследования растворов, образующихся при высоких температурах.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛЬНЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $\text{Сн} - \text{Мп} - \text{О}$,

$\text{Сн} - \text{Мп} - \text{Сч} - \text{О}$, $\text{Сн} - \text{Мп} - \text{АI} - \text{О}$

А.В. Антонов, Е.Г. Костичин, И.Н. Дубровина
Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

На основании экспериментальных исследований кристаллохимических превращений при термической диссоциации и восстановления водородом в статических условиях шпинельных твердых растворов систем $\text{Мп} - \text{О}$, $\text{Сн} - \text{Мп} - \text{Сч} - \text{О}$, $\text{Сн} - \text{Мп} - \text{АI} - \text{О}$ при 1000°C установлено, что шпинельные растворы этих систем осуществляют с кремнекислородом (SiO_2), либо с Si_2O в зависимости от равновесного парциального давления кислорода в газовой фазе. Полученные экспериментальные данные позволили провести феноменологический термодинамический анализ затрагиваемых равновесий, в частности, рассчитать активности компонентов шпинельных твердых растворов. Расчет этих активностей выполнен в приближении квазибинарных систем для растворов системы $\text{Мп} - \text{О}$ и в приближении квазитройных - для четырехкомпонентных систем. Расчетные уравнения получены решением системы уравнений за действующих масс независимых реакций для каждого типа установившихся фазовых равновесий и уравнений Гиббса - Дюгема для фаз со структурой шпинели. Например, для шпинельных растворов системы $\text{Мп} - \text{О}$, когда за компоненты раствора выбраны гаусманит и оксид меди, выражения для их активностей имеют вид:

$$d \lg a_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = \frac{N}{2N-3} d \lg P_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

$$d \lg a_{\text{CuMn}_2\text{O}_4} = \frac{N-1}{2N-3} d \lg P_{\text{O}_2} \quad (0,4 \leq P_{\text{O}_2} \leq 5), \quad (2)$$

$$d \lg a_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = \frac{5N}{4(N-3)} d \lg P_{\text{O}_2}, \quad (3)$$

$$d \lg a_{\text{CuMn}_2\text{O}_4} = \frac{5(1-N)}{4(N-5)} d \lg P_{\text{O}_2} \quad (5 \leq P_{\text{O}_2} \leq 6,7) \quad (4)$$

N_I - мольная доля SiMn_2O_4 , P_{O_2} - равновесное парциальное давление кислорода в газовой фазе, $\frac{N}{M_2}$

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ ШПИНЕЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ Co-Mn-O, Ni-Mn-O

Ю. В. Голиков, В. П. Бархатов, В. Ф. Балакирев

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

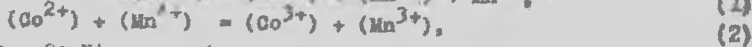
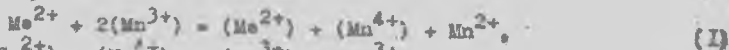
На основе сравнения концентрационных зависимостей параметров решетки твердых растворов $Me_xMn_{3-x}O_4$ ($Me = Co, Ni$) полученных на низкокислородной границе их области гомогенности на воздухе, а также феноменологического анализа этих зависимостей выявлено влияние нестехиометрии по кислороду как на величину параметров элементарной ячейки этих растворов, так и на положение границ областей гомогенности растворов с кубической и тетрагональной симметрией кристаллической решетки.

Исследовано влияние равновесного давления кислорода в газовой фазе на структуру шпинельных твердых растворов состава



при 800°C. Установлено, что изменение давления кислорода в газовой фазе в условиях равновесия в пределах, не вызывающих изменения стехиометрии раствора, приводит к изменению симметрии их кристаллических решеток (в случае $Co_{1,65}Mn_{1,35}O_4, Ni_{0,78}Mn_{2,22}O_4$) либо к образованию гетерогенных композиций из двух растворов шпинельного типа ($CoMn_2O_4$).

Причину этого явления следует искать в смещении равновесия реакций электронного обмена и распределения катионов по кристаллографически неэквивалентным позициям кристаллической решетки.



($Me = Co, Ni$; в скобки помещены катионы в В-узлах) за счет изменения равновесного давления кислорода в газовой фазе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФЕРРИТОВ

М.В.Дмитриев, М.Н.Шипко

Энергетический институт, Иваново

В работе исследовано влияние кислородных вакансий на электромагнитные параметры ферритов. Рассматривается модель, в соответствии с которой изменение концентрации вакансий определяется процессом диффузии кислорода в материале феррита.

В качестве объекта исследования были выбраны промышленные олеанец-цинковые ферриты марки 2000НМ различных типоразмеров. Изменение концентрации кислородных вакансий в образце достигалось введением изотермического отжига в воздушной атмосфере при различных температурах вплоть до точки Кюри. Влияние изотермического отжига на структуру и свойства феррита контролировалось изменением удельного электросопротивления, начальной магнитной проницаемости, проведением меоббазеровских исследований и нейтронно-активационного анализа.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы: процессе изотермического отжига происходит изменение содержания кислорода в материале феррита, что вызвано взаимодействием образца с окружающей атмосферой; изменение содержания кислорода приводит к изменению валентного состояния ионов, что сопровождается непрерывным ростом удельного электросопротивления исследованных ферритов.

Исследование диффузии кислорода проводилось методом электропроводности. Установлено, что при температуре от комнатной и до 200°K концентрация кислорода в образце увеличивается. Получены следующие значения параметров, характеризующих диффузию кислорода в ферритах: $E_a = 0,1 \div 0,2$ эВ, $D_0 = 10^4 \div 10^3$ см²сек⁻¹, $D_{293^{\circ}\text{K}} = 10^{-7}$ см²сек⁻¹. При температурах отжига выше 400°K концентрация кислорода в образцах уменьшается ($E_a = 1 \div 1,5$ эВ, $D_0 = 10^9$ см²сек⁻¹, $D_{293^{\circ}\text{K}} = 10 \cdot 10^{-17}$ см²сек⁻¹). Толщина поверхностного слоя, охваченного диффузией, составляет 0,2 - 0,3 мкм.

Обсуждается влияние динамики кислородных вакансий на временные изменения начальной магнитной проницаемости $M_n - Z_n$ ферритов.

О ВЛИЯНИИ КАТИОННОГО ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ НА ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ШПИНЕЛЬНЫХ
КРИСТАЛЛАХ.

Э. Н. Кузнецов, В. Н. Богословский

Физико-технический институт АН УССР, Донецк

Объем элементарной ячейки кристаллов сложных оксидов может зависеть от взаимного расположения ионов кислорода, образующих остов кристаллической решетки, и ионов металлов, находящихся в междоузлиях такой решетки. Величину вклада, обусловленного катионным перераспределением, можно оценить из экспериментов по изучению термического расширения кристаллов со структурой шпинели. В ряде работ / 1-3 / этот вклад оценен экспериментально. Поскольку при проведении экспериментов наблюдалась обратимость экспериментальных результатов, имелась возможность рассмотрения полученных результатов в рамках термодинамики обратимых процессов. В результате показано следующее:

а) изменение катионного распределения в шпинельных кристаллах приводит не только к изменению размеров их кристаллической решетки, но и оказывает влияние на другие характеристики таких кристаллов, в том числе на их фоновый спектр;

б) оценена величина зитальпии катионного обмена $\Delta H_{обм}$ магнетита, магниевого, цинкового, кадмиевого ферритов. Из температурной зависимости $\Delta H_{обм}$ найдена величина $\Delta C_p^{обм}$ - изменения изобарной удельной теплоемкости указанных ферритов в результате катионного обмена;

в) невозможно изменить тип катионного распределения шпинельного кристалла постоянного химического состава за счет нагревания, даже если при каждой температуре варьировать его объем V путем изменения действующего на кристалл внешнего давления P .

Литература:

1. В. И. Архаров, В. Н. Богословский, Э. Н. Кузнецов. И. неорг. материалы, 8, 1982 (1974).
2. В. И. Архаров, Э. Н. Кузнецов. Докл. АН СССР, 215, 79 (1974).
3. Э. Н. Кузнецов, В. Д. Чечерский, В. П. Романов. Укр. физ. ж. 20, 1781 (1975).

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ
Mn-Al-O, Mn-Cr-O, Mn-Ti-O

А.П.Бобов, Е.Г.Костицын

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Экспериментальное исследование фазовых равновесий шпинель-твердых растворов систем Mn-Al-O, Mn-Cr-O, Mn-Ti-O с дефицитным раствором $MnO_{1+\gamma}$ позволило получить концентрационные и температурные зависимости активностей компонентов в шпинельных растворах этих систем в интервале температур 800-1100°C, когда в качестве компонентов выбраны Mn_3O_4 , $MnAl_2O_4$, $MnCr_2O_4$ и $MnTiO_4$. Расчет активностей произведен феноменологически, т.е. с помощью уравнений Гиббса-Дюгема для шпинельной фазы и уравнений закона действующих масс всех независимых реакций с участием выбранных компонентов, и статистически-термодинамическим методом в приближении субрегулярных растворов. Для этого использованы экспериментальные данные о валентности катионов и распределении по кристаллографически неэквивалентным позициям кристаллической решетки. На основе этих данных получена матрица, описывающая катионное распределение в растворах, и расчетные уравнения для активностей компонентов.

В случае системы Mn-Al-O значения параметров катионного распределения вычислены методом кластерных компонентов на основе экспериментальных данных о распределении марганца и алюминия между тетра- и окта-узлами решетки в этих растворах при различных температурах, а также по положению границы взаимной растворимости шпинельных твердых растворов с различной симметрией кристаллической решетки.

Значения параметров теории в уравнениях для активностей компонентов получены по результатам феноменологического термодинамического анализа. Удовлетворительное совпадение активностей, вычисленных двумя методами, свидетельствует о корректности предложенной матрицы применительно к описанию термодинамических свойств рассматриваемых растворов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ

О.А.Тертышный, П.И.Сорька, Н.В.Пархоменко, Д.П.Федоренко
Химико-технологический институт, г.Днепропетровск

В промышленности существуют различные способы получения марганец-цинковых ферритовых порошков. К ним можно отнести термическое разложение смеси соответствующих серноокислых солей, способ совместного осаждения, керамический способ и др.

Существующие способы обладают целым рядом недостатков: многостадийность процессов, длительность отдельных стадий, громоздкость технологического оборудования, наличие вредных стоков и выбросов, применение дорогостоящих осадителей.

В связи с этим возникла необходимость поиска новых методов синтеза. Одним из методов, позволяющим устранить некоторые недостатки, является синтез ферритовых порошков в высокоэнтальпийном потоке газа, создаваемом электродуговыми плазмотронами.

В связи с этим был проведен термодинамический анализ взаимодействия ферритобразующих соединений с высокоэнтальпийным потоком газа. Расчет проводился методом минимизации полных приведенных термодинамических потенциалов в интервале температур 300-5000 К при давлениях $0,1 \cdot 10^5 - 100 \cdot 10^5$ Па. Исследовались различные виды исходного сырья, соотношения O:N в исходной газовой смеси, влияние восстановителей и окислителей в газовой фазе на процесс получения твердого раствора ферритов марганца, цинка и никеля.

Определена область образования ферритобразующих соединений. В зависимости от начальных условий она колеблется от 600 до 1400 К. Общей закономерностью для всех систем является то, что увеличение давления на порядок сдвигает общую картину химических превращений на 160-200 К в сторону более высоких температур.

Проведенная энергетическая оценка различных видов сырья показала предпочтительность получения ферритовых порошков из смесей окислов соответствующих металлов, карбонатов или гидроксидов.

Кроме этого, окислы, карбонаты и гидроксиды являются исходным сырьем более предпочтительным еще и потому, что при их использовании отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду.

Результаты проведенных исследований использованы при разработке плазмохимической технологии получения марганец-цинковых ферритовых порошков.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ

О.И.Лавриненко, В.д.Пархоменко, П.И.Сорока

Химико-технологический институт, г.Днепропетровск

В работе методом минимизации полного приведенного изобарно - термического потенциала проведен термодинамический анализ процесса высокотемпературной переработки сернокислых солей железа, цинка и никеля в ферритовый порошок по составу соответствующий ферриту марки 600 НН.

Расчет выполнен в интервале температур 300-5000 К и парциальных давлений кислорода соответствующих проведению процесса разложения солей в атмосфере кислорода, воздуха и азота. С целью изучения влияния добавок восстановителей на процесс разложения сульфатов был выполнен термодинамический расчет с учетом ввода углеродов в рассчитываемую систему.

В результате термодинамического анализа систем Fe, Ni, Zn, O, NH_3 и Fe, Ni, Zn, O, N, H_2, C изучено влияние парциального давления кислорода в системе и соотношения расходов углеродной добавки и азота на процесс переработки сульфатов железа, цинка и никеля в никель-цинковый феррит в утонченном:

1. Температурный интервал синтезу никель-цинкового ферритового порошка, соответствующий 1200-1500 К (без добавок углеродов).

2. Парциальное давление кислорода в системе не оказывает существенного влияния на температурный интервал и степень разложения сульфатов, однако, снижение парциального давления кислорода в системе сужает температурную область синтеза конечного продукта.

3. Добавка углеродов существенно снижает температуры разложения сульфатов и значения удельных энергозатрат, а также расширяет температурный интервал синтеза феррита (1000-1500 К), однако при соотношении расходов добавки и плазмы $\leq 0,2$ наблюдается сужение температурной области существования феррита.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Б.Сняреж. Труды ИВТУ, 159, 36 (1973).
2. Л.Е.Слышко. Использование термодинамических расчетов в плазмохимии. В сб. Плазмохимические реакции и процессы. Под ред. Л.С.Полака, М., "Наука", 1977, с.164.

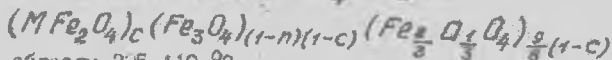
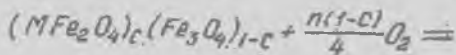
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ФЕРРИТОВ ЛИТИЯ,
МАГНИЯ, МАРГАНЦА, ЦИНКА И КАДМИЯ С ГАММА-ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА

Ю.П. Фирсов, Г.Н. Орлов, Г.П. Попов

Волгоградский политехнический институт

При окислении на воздухе порошков твердых растворов $M_c Fe_{5-c} O_{4+\mu}$ ($M = Li, Mg, Mn, Zn, Cd$), имеющих значения c , от 0 до 0,9, установлено наличие трех экзотермических эффектов, полученных по данным дифференциального термического анализа.

Первый термоэффект, наблюдаемый при 300-345 °С, сопровождается увеличением массы образцов и уменьшением параметра кристаллической решетки шпинели, что объясняется образованием дефектных растворов с гамма-оксидом железа ($Fe_{8/3} O_{13/3} O_4$) по уравнению реакции:



В области 325-440 °С, соответствующей второму экзотермическому эффекту, выпадает вторая фаза - α -оксид железа. Распаду очевидно, подвергается образовавшийся в растворе гамма-оксид железа, т.к. второй экзотермический эффект не сопровождается изменением массы, образуется двухфазная система: $MFe_2O_4 - Fe_3O_4 + \alpha-Fe_2O_3$.

Третий экзотермический эффект наблюдается при температурах 510-795 °С. При этом происходит увеличение массы образцов, обусловленное дальнейшим окислением двухвалентного железа в твердом растворе и выделением альфа-оксида железа с образованием двухфазной системы: $MFe_2O_4 + \alpha-Fe_2O_3$.

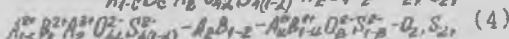
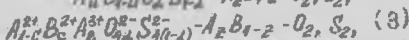
Окисление растворенного магнетита до гамма-оксида железа приводит к существенному росту величины μ и, как следствие этого, повышению импульсной квадратности ферритовых материалов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ СЛОЖНОМ СОСТАВЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ.

В.В. Майзель, Г.П. Попов

Волгоградский политехнический институт, Волгоград

Рассмотрен термодинамический расчет активностей компонентов твердых оксисульфидных растворов, когда газовая фаза содержит два компонента - кислород (O_2) и серу (S_2). Описаны следующие равновесные системы:



где A^{2+} и B^{2+} - катионы различных двухвалентных металлов, A^{3+} - катионы трехвалентного металла, A и B - атомы различных металлов, O^{2-} и S^{2-} - анионы кислорода и серы в твердой фазе, O_2 и S_2 - молекулы кислорода и серы в газовой фазе, u, α и β - индексы, показывающие соотношение между катионами (атомами) различных металлов, α и β - индексы, показывающие соотношение между анионами кислорода и серы в твердой фазе.

Для расчета активностей компонентов в системе (2), например, получены следующие формулы:

$$d \lg a_A = \frac{1}{2} \frac{1-\alpha}{1-\alpha} [d \lg p_{O_2} + (1-\alpha) d \lg p_{S_2}], \quad (5)$$

$$d \lg a_B = \frac{1}{2} \frac{\beta}{1-\alpha} [d \lg p_{O_2} + (1-\alpha) d \lg p_{S_2}], \quad (6)$$

$$d \lg a_{A_{1-\alpha} B_{\alpha}} = \frac{1}{2} \left[(1-\frac{1-\alpha}{2}) d \lg p_{O_2} - \frac{1-\alpha}{2} (1-\alpha) d \lg p_{S_2} \right], \quad (7)$$

$$d \lg a_{A_{1-\alpha} B_{\alpha} C_{\beta}} = \frac{1}{2} \left[(1+\frac{\beta}{1-\alpha}) d \lg p_{O_2} + \frac{\beta}{1-\alpha} (1-\alpha) d \lg p_{S_2} \right], \quad (8)$$

$$d \lg a_{A_{1-\alpha} B_{\alpha} C_{\beta}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1-\alpha}{2} d \lg p_{O_2} + (1-\frac{1-\alpha}{2}) d \lg p_{S_2} \right], \quad (9)$$

$$d \lg a_{A_{1-\alpha} B_{\alpha} C_{\beta}} = \frac{1}{2} \left[\frac{\beta}{1-\alpha} d \lg p_{O_2} + (1+\frac{\beta}{1-\alpha}) d \lg p_{S_2} \right], \quad (10)$$

где p_{O_2} и p_{S_2} - парциальные равновесные давления кислорода и серы над твердой фазой, a - активности компонентов.

Расчитаны активности компонентов в системе $FeO - MnO - FeS - MnS$. Зависимость активности от концентрационных параметров соответствует некоторой поверхности в координатах a, u, α .

Если принять $\alpha=1$, то формулы (5)-(10) принимают вид формул, приведенных в /1/ для соответствующих оксидных растворов.

1. Г.И. Чуфаров, А.Н. Мень, М.Г. Дуравлева, А.А. Цепеткин. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. Д. "Металлургия", 1970, стр 236-238.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
ФЕРРИТА КАДМИЯ С ГАММА-ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА С УЧЕТОМ
КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Ю.П.Фирсов, Г.П.Попов

Болгоградский политехнический институт

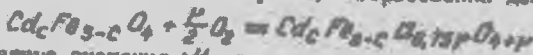
В основу расчета положена модель Салмона [1], согласно которой в качестве компонентов раствора феррита кадмия с гамма-оксидом железа выбраны феррит, магнетит и гамма-оксид железа. Образование твердого раствора обусловлено смещением в тетраэдрических узлах решетки ионов Cd^{2+} , Fe^{2+} и катионных вакансий (\square). Рассмотрен процесс смещения N_1 молекул феррита $CdFe_2O_4$, N_2 молекул магнетита и N_3 молекул гамма-оксида железа. Указанное количество молекул $\gamma-Fe_2O_3$ (N_3) включает $4N_3$ ионов кислорода в твердой фазе, $2,357N_3$ позиций иона железа, из которых $1,567N_3$ октаэдрические и N_3 тетраэдрические, а также $0,833N_3$ вакансий железа. Частично образованный феррит (N_1) содержит $(1-\epsilon)N_1$ ионов Cd^{2+} в октаэдрах, N_1 молекул Fe_2O_4 - N_1 ионов Fe^{2+} . В соответствии с этими представлениями методом статистической термодинамики получены выражения для активностей компонентов дефектного раствора:

$$a_1 = \left[\frac{(1-\epsilon)X_1}{(1-\epsilon)X_1 + X_2 + 4,333X_3} \right]^{1-\epsilon}; \quad a_2 = \frac{X_2}{(1-\epsilon)X_1 + X_2 + 4,333X_3};$$

$$a_3 = \left[\frac{4,333X_3}{(1-\epsilon)X_1 + X_2 + 4,333X_3} \right]^{4,333} \quad (1)$$

где $X_1, a_1; X_2, a_2; X_3, a_3$ - молярные доли и активности феррита, магнетита и гамма-оксида железа соответственно.

Величины X_1, X_2 и X_3 найдены по данным термодинамического анализа. По уравнению (1) определены значения активностей компонентов и рассчитаны изменения энтальпии (ΔH), энтропии и изобарно-изотермического потенциала реакции образования дефектных растворов:



Расчетные значения ΔH удовлетворительно согласуются со значениями ΔH , найденными по результатам дифференциального термического анализа.

Литература.

1. O.N. Salmon. J. Phys. Chem., 35, 650 (1931).

ДЕБАВОВСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРАМИ ПЕРОВСКИТА, ШПИНЕЛИ И ГРАНАТА

Б.Н.Озерин

Технологический институт имени Ленсовета, Ленинград

Дебавовские характеристические температуры Θ_D^E , рассчитанные на модуль упругости, являются важной характеристикой неорганических материалов. В расчете их численных значений существуют недостатки, даже при оценке на упругих постоянных. Для ферритов следует использовать объем формульной единицы на один узел решетки. Для шпинели $V=V/7$. Для структур шеллита ABO_4 $V=V/2$. Хорошие результаты дает использование для оценки Θ_D формулы автора [1/:

$$\Theta_D^E = 278 T_H^{1/2} (2k^2 + 1)$$

k — среднее главное квантовое число валентных электронов (номер периода элементов формульной единицы); для $MgAl_2O_4$

$k = 0,148 \cdot 8 + 0,285 \cdot 8 + 0,571 \cdot 2 = 2,42$. Результаты расчетов:

Перовск.	$\Theta_D^E, ^\circ K$	Шпинель	$\Theta_D^E, ^\circ K$	Шеллит	$\Theta_D^E, ^\circ K$
$CaTiO_3$	778	$FeFe_2O_4$	681	$CaWO_4$	264
$SrTiO_3$	691	$ZnFe_2O_4$	680	$ZrWO_4$	213
$BaTiO_3$	552	$CuFe_2O_4$	682	$BaWO_4$	175
$BaNiO_3$	488	$MgFe_2O_4$	783	$FeVO_4$	332
$CaZrO_3$	736	$MgAl_2O_4$	1046	$LaNbO_4$	218
$SrZrO_3$	699	$NiAl_2O_4$	918	$HoNbO_4$	230
$BaZrO_3$	616	$ZnAl_2O_4$	904	$ErNbO_4$	232
$LaFeO_3$	591	Гранат		$CrVO_4$	322
$NdAlO_3$	696	$Y_3Al_5O_{12}$	758	$CuWO_4$	212
$SmAlO_3$	694	$Y_3Ga_5O_{12}$	616	$CoMoO_4$	276
$GdFeO_3$	564	$Y_3Fe_5O_{12}$	576	Na_2MoO_4	342
$DyAlO_3$	671	$Gd_3Fe_5O_{12}$	525	K_2MoO_4	272
$KrAlO_3$	666	$Yb_3Al_5O_{12}$	629	$CeNbO_4$	220

Обсуждается расчет стандартной энтропии ферритов. Для перовскитов аналогия корреляция $v = f(1g\Theta_D^E)$ заменена более сложной, учитывающей температурный фактор. Θ_D^E халькогенидных шпинелей AB_2X_4 могут быть оценены по аналогии с соединениями AB_2C_4 [2/.

Литература

1. Б.Н.Озерин, в сб.Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов, изд. "Наука", Новосибирск, 1979, стр.10.
2. Б.Н.Озерин, Доклад ВИНТИ № 838-78 Ден.

Поверхностная энергия неорганических материалов со структурами граната, перовскита и шпинели.

Б. Н. Ощерин

Технологический институт имени Ленсовета, Ленинград

Удельная свободная поверхностная энергия СПЭ характеристических плоскостей кристаллов неорганических веществ описывается уравнением /I/:

$$\sigma_{(hkl)} = 3/8(1 - \cos\{\Delta z/z(hkl) 180\}) \times K_B = A_2 a K_B \quad (I)$$

a - постоянная решетки; x - половина кратчайшего межатомного расстояния; K_B - модуль сжимаемости, $\Delta z/z$ - относительное число недостающих соседей у атома в поверхности (hkl) ; для структур на основе ЦК кислородной решетки можно принять $A_2 = 2,37 \cdot 10^4$ для (110) структур типа CaF_2 , а также соотношение /I/:

$$\sigma_{(110)} = 1,72 \cdot 10^{-4} M \Theta_D^2 \quad (2)$$

Расчетные значения СПЭ для (110), эрг/см^2 (x) Θ_D , $^\circ\text{K}$:

FeFe_2O_4	$642^{(x)}$	2340	$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{(x)}$	874	2664
ZnFe_2O_4	(680)	2330	NiAl_2O_4	(918)	3630
MgFe_2O_4	(783)	3006	ZnAl_2O_4	(904)	3674

У шпинели плоскость скола (111). По /2/ ее удельная СПЭ в 7,7 раз ниже (110). По (I) это может иметь место только в том случае, если поверхность (111) состоит из кислорода. Таким образом упрочнение и аннигиляция дефектов путем перегруппировки координационных полиэдров идет в сторону образования плоскостей с меньшей удельной СПЭ и термодинамически объяснимо. Рассчитаны значения СПЭ на атом для координаций 4, 6 и 8 /3/. Из них аддитивным путем можно рассчитать удельные величины СПЭ.

Литература:

1. Б. Н. Ощерин, Изв. АН Неорганические материалы **15**, 796 (1979)
2. R. K. Mishra, G. Thoma, J. Appl. Phys., **48**, 4576 (1977)
3. Б. Н. Ощерин, в сб. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов, изд. "Наука", Новосибирск, 1979, стр. 10.

РАЗЛИЧНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ФЕРРИТАХ

Х.В.Толипов, Е.Л.Шахин

Политехнический институт, Челябинск

Как известно, при фазовых переходах в веществе происходит резкое изменение структурно-чувствительных свойств. Так, например, для электрической проводимости ферритов наблюдается резкое изменение во температурной зависимости в определенном интервале температур, соответствующем переходу вещества из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Считают общепринятыми, что фазовый переход происходит мгновенно и его температуру определяют пересечением линейных зависимостей логарифма проводимости от обратной температуры.

В данной работе исследована температурная зависимость проводимости магно-цинкового феррита. Проводимость измеряли методом постоянного тока Р-4053 с точностью 0,05%, температуру - градуированной платино-платинородиевой термопарой с эталонным термометром Р-355 с точностью 0,005%.

Обработку опытных данных проводили методом наименьших квадратов. До точки фазового перехода среднеквадратичная ошибка составила 0,00018, после нее - 0,00057. Область фазового перехода аппроксимируется прямой со среднеквадратичной ошибкой 0,0002, т.е. фазовый переход происходит в некотором интервале температур. Определены его начало и конец, соответствующие антиферромагнитной и парамагнитной точкам Кюри.

Синтез и особенности кристаллохимии катиондефицитных тиоспиноелей в системе $ZnS - Al_2S_3 - Cr_2S_3$

В.И.Ковалив, П.М.Мельник, Р.М.Моргарт

(Ивано-Франковский институт нефти и газа)

Исследована возможность образования катиондефицитных тиоспиноельных фаз в системе $ZnS - Al_2S_3 - Cr_2S_3$. Образцы получали методом твердофазного синтеза из простых веществ и сульфида цинка в кварцевых ампулах при 1100-1120°K.

На основании рентгенофазового анализа уточнена ширина область нестехиометрических шпинельных твердых растворов в исследуемой системе. Определены зависимости периода решетки шпинели от состава. Период решетки шпинельной фазы линейно уменьшается с увеличением концентрации хрома и катионных вакансий в решетке шпинели.

Установлено, что граница нестехиометрических шпинельных твердых растворов $Zn_{1-2x}O_x Al_{2x} [Al_{2-y}Cr_y] S_4$ со стороны Cr_2S_3 соответствует соотношению алюминия к хрому в октаэдрической подрешетке 1:3; со стороны Al_2S_3 это соотношение равно 5:1. Для объяснения границ шпинельного поля в исследуемой системе предложена оригинальная кристаллохимическая модель, учитывающая особенности химической связи Cr-S в сульфидных соединениях. На основании расчета характеристических расстояний "катион-анион" показано, что в тиоспиноелии имеет место расщепление энергетических уровней d-орбиталей ионы Cr^{3+} вследствие чего расстояния Cr-S становится меньше расстояния Al-S. В оксидных соединениях расстояния Cr-O больше Al-O. Рассмотрены кристаллохимические особенности тиоспиноелей в сравнении с их оксидными аналогами.

Полное замещение алюминия на хром в октаэдрической подрешетке шпинели $Zn_{1-2x}O_x Al_{2x} [Al_{2-y}Cr_y] S_4$ достигнуто при концентрации катионных вакансий в тетраэдрической подрешетке ионы Cr^{3+} . Рассмотрено влияние катионных вакансий на формирование шпинельной структуры катиондефицитных тиоспиноелей.

На основании экспериментальных данных построено теоретическое сечение фазовой диаграммы $ZnS - Al_2S_3 - Cr_2S_3$ при 1100°K.

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ И ДЕФЕКТНОСТИ
ТВЕРДЫХ ШПИНЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В.К.Карпасвк, Г.Н.Орлов, А.А.Мепёткин

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Обобщена предложенная ранее /1/ методика определения параметров, характеризующих отклонение от стехиометрии по кислороду компонентный состав твердых ферритообразующих растворов в условиях неоднозначности хода окислительно-восстановительных процессов.

На примере экспериментально изученных структурных и магнитных характеристик ферритов магния-марганцевой и литий-марганцевой систем дан анализ закономерностей образования и свойств микронеоднородностей кристаллической структуры, связанных с флуктуациями концентрации компонентов дефектных растворов. При этом учтены также факторы, как катионное распределение, электронный обмен между ионами железа и марганца в октаэдрической подрешетке и образование кластеров типа $\square_{1/3}Fe_{2/3}^{2+}[Fe_{2/3}^{3+}Mn_{1/3}^{3+}]O_4$, связанное с вакансионным механизмом перераспределения катионов по структурно-неэквивалентным узлам решетки.

Сопоставлены энергетические характеристики неоднородности при когерентном и некогерентном сопряжении. Показано, что сохранение постоянства параметра кристаллической решетки по объему при возникновении концентрационных неоднородностей может достигаться за счет вариации катионного распределения или изменения соотношения между концентрациями различных компонентов.

Литература

1. В.К.Карпасвк, Г.Н.Орлов, А.А.Мепёткин, Г.И.Чуфаров.
Докл. АН СССР, 254, 648 (1980).

О ДИССОЦИАЦИИ ИТТРИЙ-ЖЕЛЕЗНОГО ГРАНАТА /ИЖГ/

ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

С.Л. Манкевич

Методом термогравиметрического анализа исследовали образцы поликристаллического ИЖГ с соотношением окислов железа и иттрия 5,2:3; 5,0:3 и 4,8:3.

На термовесах типа Б-70 французской фирмы "Setaram" с чувствительностью до $1 \cdot 10^{-5}$ г автоматически регистрировались масса и температура образца, а также производная массы по времени в интервале температур $25 + 1600^\circ\text{C}$ при скорости нагрева и охлаждения $800 + 1400^\circ/\text{час}$. Парциальное давление кислорода в печи изменяли от $5 \cdot 10^{-4}$ до 1 атм. Фазовый состав образцов определяли рентгеноструктурными, микроструктурными и микрорентгеноспектральными методами анализа.

При изучении особенностей протекающих в гранатах процессов использовали следующие данные термогравиграмм: температура начала резкого убыли массы образца при нагреве ($T_{\text{н}}^{\text{в}}, ^\circ\text{C}$), максимальные потери массы образца ($\Delta_{\text{макс}}, \%$) при температуре изотермической выдержки ($T_{\text{в}}^{\text{в}}, ^\circ\text{C}$), температура наиболее интенсивного увеличения массы образца при охлаждении ($T_{\text{макс}}^{\text{о}}, ^\circ\text{C}$) и остаточные потери массы образца ($\Delta_{\text{ост}}, \%$).

Полученные результаты позволили отметить следующие закономерности:

1. При нагреве ИЖГ в атмосфере воздуха происходит частичное восстановление. $T_{\text{н}}^{\text{в}} = 1460 \pm 10^\circ\text{C}$ и практически не зависит от соотношения компонентов в шихте и степени ферритизации; максимальные потери массы образцов в зависимости от их химического и фазового состава изменяются от 0,37% вес. до 0,49% вес. и стабилизируются через 10-20 мин. при $T_{\text{в}}^{\text{в}}$; охлаждение образцов сопровождается неполным (70-80%) окислением продуктов восстановления; $T_{\text{макс}}^{\text{о}}$ практически не зависит от исходного состояния образца.

2. Уменьшение парциального давления кислорода до $5 \cdot 10^{-4}$ атм вызывает понижение $T_{\text{н}}^{\text{в}}$ на $50-60^\circ\text{C}$ и увеличение убыли массы до 0,74%. Охлажденные образцы содержали фазы магнетита, гематита, ортоферрита и граната иттрия.

3. При увеличении P_{O_2} до 1 атм диссоциация не наблюдалась до $T_{\text{н}}^{\text{в}} = 1500^\circ\text{C}$ и фазовый состав исходных образцов не изменился.

ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫЕ Mn - Zn ФЕРРИТЫ

В.Г.Кузьянов, Н.А.Мясникова и Н.Д.Бобылева

В данной работе рассматривается процесс синтеза высокопроницаемого $Mn_{0.49}Zn_{0.47}Fe_{2.04}O_4$ и высокоиндукционного $Mn_{0.56}Zn_{0.37}Fe_{2.07}O_4$ ферритов для техники магнитной записи.

Для получения высокоплотных ферритовых изделий используется метод осевого горячего прессования / ГП /, как наиболее эффективный с точки зрения достижения оптимальных свойств у материалов, так и более производительный.

При синтезе ферритов методом ГП, варьируя величинами температуры, давления и времени, возможно получение качественных материалов.

При выборе температуры ГП произведено исследование вязкопластичного состояния порошковых заготовок при различных температурах методом продольного изгиба стержневых образцов.

Выбор давления произведен с учетом напряженнодеформированного состояния ферритового материала при ГП.

Специфической особенностью ГП ферритов является отсутствие заметного высокотемпературного спикания, при котором происходит выравнивание концентрации компонентов в материале. В связи с этим произведен анализ свойств ГП материалов в зависимости от способа приготовления ферритовых порошков:

термическим разложением смеси сернокислых солей;

трихимическим способом;

замещением окислов "повышенной чистоты": железа, марганца и цинка.

Формирование изделий из высокоплотных материалов производили на дисках $\varnothing 90 \times 14$ мм в камерноконвейерной установке осевого ГП.

Для снятия напряжений в материале ГП диски отжигали в вакууме.

В результате синтеза были получены ферритовые материалы, имеющие следующие основные характеристики:

Характеристика	Феррит № 1	Феррит № 2
Начальная проницаемость - μ_n	10000	5000
Магнитная индукция - $B_m / T /$	0,37	0,44
Поверхн. пористость - $P / \% /$	0,3	0,3
Ср. размер зерна - $d_s / \mu m /$	30 - 35	40 - 50
Температура Кюри - $\theta / ^\circ C /$	120	130

ШИММОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ С ШИРОКОЙ ОБЛАСТЬЮ ГОМОГЕННОСТИ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИБЛИЖЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ

М.А. ЗИНОВИИ

Проведена классификация шиммовых окислов с точки зрения способности к расширению области гомогенности твердых растворов и термической устойчивости последних.

Показано, что широкая область гомогенности обеспечивается присутствием катионов с переменной валентностью; причем ширина её и стабильность раствора зависят от вида катиона.

Наибольшую практическую ценность представляют растворы с участием Sn^+ , Sn^{2+} . На основе этих растворов создано техническое направление в материаловедении, позволяющее разработать ряд материалов для запорных устройств и специальной техники / 1, 2 /, которые используются с большой технико-экономической эффективностью.

Установлено, что системы с широкой областью гомогенности обеспечивают однофазное состояние изделий, воспроизводимость их свойств и в случае отклонений / в разумных пределах / от заданного состава, неизбежных в процессе производства.

На основе термогравиметрического, рентгеновского и магнитных методов анализа разработаны рациональные методы получения температурных границ области гомогенности и зависимости состав-свойства растворов, находящихся на этих границах.

Литература

1. Давыдович А.Г., Кригер Э.М., Зиновий М.А., Титенко А.Г., Мариновский Е.В., Ключай И.Ф., сб. "Ферриты и сегнетоэлектрики", ВНМОмонокристаллов, Харьков 1978, с. 148
2. Зиновий М.А., Киселёв В.Н., Давыдов П.А., Чершина Д.Д. Авт. свид. № 756494. Офф.公报. № 30, 1980.

О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРИТОВЫХ СЕРДЕЧНИКОВ С ПИГ

М.П.Ланде, М.А.Зимовик, Г.К.Рубин

Разработаны высокоэффективные технологические процессы спекания ферритовых сердечников и обжига ферритовой шихты в теплотехнически тонком слое на металлической ленте прецизионной конвейерной электропечи, разработанной специально для производства ферритов с ПИГ [1].

Процессы отличаются высокой производительностью, надежностью и хорошей воспроизводимостью свойств шихты и готовых изделий. Получение шихты, однородной по своим магнитным и технологическим свойствам, позволяет получать более однородные по размерам и плотности прессовки, что облегчает выбор режимов спекания и уменьшает разброс параметров сердечников.

Высокая однородность при обжиге шихты и спекании сердечников достигается непрерывностью процессов, высокой точностью поддержания в рабочем пространстве печи заданного температурного поля и скорости конвейера, автоматизации загрузки и разгрузки печи и малым градиентом температуры по сечению тонкого слоя загрузки /до $\pm 1\text{K}$ /. Кроме того, в ходе ведения процессов возможна корректировка температуры и скорости режимов на основании экспрессанализа периодически отбираемых проб по удельной намагниченности шихты и импульсным параметрам сердечников.

Уменьшение разброса магнитных параметров ферритовых сердечников с ПИГ очень важно для сердечников, работающих в массовой памяти, где в одной матрице находится до 1,5 млн. сердечников, а также позволяет увеличить выход годных изделий, что снижает их себестоимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ланде М.П., Облезин А.Г., Рубин Г.К. Особенности спекания ферритовых микросердечников в электропечах непрерывного действия. "Вопросы радиоэлектроники", с.р. ЭВТ, 1979, вып. II.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ШПИНЕЛЬНЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ
 $Cu-Li-Na-Fe-O$.

М. А. Зиновик, П. В. Липатов

Твердые растворы в системе $Cu-Li-Na-Fe-O$ имеют большое прикладное значение. Однако изучены они недостаточно.

Синтез осуществляли на воздухе. Исследовали образцы рентгеновским и магнитными методами.

Установлена ограниченная растворимость шпинельных компонентов: гетерогенные составы занимают значительную часть со стороны $Na_{0,5}Fe_{2,5}O_4$. Причем, область неоднородности сильно расширяется при снижении температуры закалки, достигая $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$.

Для однофазных растворов найдены зависимости параметра кристаллической решетки, точки Кюри и магнитного момента от состава.

На базе этих растворов разработан ряд материалов, обладающих высокими магнитными свойствами, простой и дешевой технологией изготовления / I-3/. Один из этих материалов, электромагнитные параметры которого практически не зависят от температуры, внедрен в промышленное производство с большим техническим и экономическим эффектом.

Литература

1. Зиновик М. А., Киселев В. Н., Липатов П. В., Щербина П. Л., Авт. свид. № 756494. Офф. бюл. № 30, 1980
2. Зиновик М. А., Липатов П. В. Авт. свид. № 520833. Офф. бюл. № 2, 1976
3. Зиновик М. А., Жбанова В. Н., Бибик В. П., Киричок П. П. Авт. свид. № 592524. Офф. бюл. № 6, 1978

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР В ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИХ
ФЕРРИТАХ

В.М.Бич, В.С.Карташев, В.К.Карпасюк,
В.А.Максимов, Г.Н.Орлов

На поверхности поликристаллических ферритов, синтезированных по керамической технологии, а также шпинельных пленок, выращенных методом газотранспортных реакций, наблюдались линейные и сетчатые неоднородности. Указанные неоднородности были исследованы с помощью системы растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа "Камебакс".

Приведены данные о влиянии условий синтеза образцов на характеристики исследованных структур.

Образование неоднородностей было связано с возникновением локализации дефектных компонентов твердых растворов вдоль определенных кристаллографических направлений и образованием при этом почти периодической модуляции состава, приводящей к уменьшению упругой энергии $/I/$. В ряде случаев, в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, неоднородности являлись выделениями второй фазы.

Литература

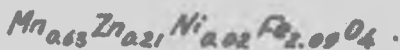
1. А.Г.Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., "Наука", 1974, стр. 262.

О СВЯЗИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ С ПАРАМЕТРАМИ
ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ СТРУКТУРЫ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

П.П.Киричок, А.В.Копеев, Б.Н.Будникова, П.М.Бугай

Педагогический институт, Ивано-Франковск

Изучено влияние атмосферы обжига, температуры и продолжительности синтеза на электромагнитные свойства и магнитную структуру $MnZn$ -ферритов состава:



Получены рентгеновские К-края поглощения марганца и железа в ферритах, синтезированных в различных условиях.

Исследовано влияние добавок Bi_2O_3 и TiO_2 на электромагнитные свойства и параметры рентгеновских спектров поглощения ионов, входящих в состав исследуемых ферритов.

Показано, что энергетическое положение характерных точек и тонкая структура К-краев поглощения изменяется в зависимости от технологического режима изготовления ферритов и физико-химических свойств вводимых добавок Bi_2O_3 и TiO_2 .

Экспериментальные данные свидетельствуют о зависимости электромагнитных свойств, измеренных в сильных переменных магнитных полях с амплитудным значением индукции $B = 1000$ Га, от параметров электронно-ионной структуры, определяемых методами рентгеноспектрального анализа.

Установлено, что преобразование удельных потерь на магнитную проницаемость керрелирует с величиной смещения К-края марганца, а разность потерь, измеренных при температурах 25 и $100^\circ C$, зависит от величины смещения К-края железа.

Теоретически обсуждается вопрос о влиянии электронной конфигурации ионов железа и марганца на механизм формирования электромагнитных свойств марганец-цинковых ферритов.

КРИСТАЛЛОКИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА ШПИНЕЛЕЙ
В КВАЗИУПРУГОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Б. М. ТАЛАНОВ

Новочеркасский политехнический институт, Новочеркасск

В соединениях и твердых растворах со структурой шпинели два типа неэквивалентных кристаллографических узлов, обуславливающих особый характер взаимодействий между атомами и своеобразие физико-химических свойств. Предлагается схема расчета структурных и термодинамических характеристик шпинелей в простой модели квазиупругого взаимодействия атомов. Считается, что в первом приближении химическая связь катион-анион может быть охарактеризована двумя параметрами: длиной и жесткостью связи. Из условия минимума упругой энергии кристалла определены ненапряженные межатомные расстояния (радиусы узлов), предложены новые формулы для расчета параметра кубической элементарной ячейки и кислородного параметра шпинелей, обсуждается проблема прогноза распределения катионов по неэквивалентным узлам решетки.

Приводится расчет ковалентной структуры многоподрешеточного твердого раствора. Результаты расчета применяются для исследования отклонений от эмпирического правила Вегарда, устанавливающего линейную концентрационную зависимость параметра кристаллической решетки. Для некоторых узлов твердых растворов получены точные условия выполнения правила Вегарда.

В приближении квазиупругой модели кристалла и метода кластерных компонентов интерпретированы концентрационные зависимости различных физико-химических свойств: кристаллохимических (параметр решетки, кислородный параметр), оптических (поглощение полос поглощения в ИК-областях) и термодинамических (активность компонентов, фазовые сдвиги и др.). Расчеты конкретизированы на примерах спондилитов и Хальмогенитов шпинелей.

КРИТЕРИИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Псляков А.А., Уртаев А.А., Руденко В.П.

Авиационный технологический институт, г.Рыбинск

Высокий уровень электромагнитных параметров ферритов наряду с другими факторами обеспечивается максимальной плотностью и однородностью кристаллической микроструктуры, которые начинают формироваться еще в процессах предварительного синтеза шихты и прессования изделий. Поэтому еще раз технологическими охватить промежуточных материалов является важной задачей технологии /1/.

Для этой цели исследовались различные методы и экспериментальным путем созданы некоторые специальные устройства. Выбрали следующие технологические характеристики: для порошков - химическая активность и дисперсность; пресспорошков - коэффициент пластичности и макроструктура гранул; прессовок - пористость.

Химическая активность порошков после предварительной ферритизации оценивается временем растворения навески в смеси кислот. О дисперсности порошков после макрого помола судили по скорости и поглощению ультразвуковых колебаний в зависимости от величины частоты и их концентрации в суспензии. Критерием пластичности служил коэффициент, определяемый отношением кажущейся плотности двух образцов, отпрессованных в одной прессформе, но на разных высотах /2/.

Внутреннее строение гранул пресспорошков вообще трудно установить ввиду их малых размеров механической прочности. Модернизированный и применен метод на основе медленного прибора «Акротек», который позволяет производить срезы объектов через несколько микрометров. Для контроля пористости разработан прибор с электронным устройством, принцип действия которого основан на времени проникновения электролита через поры прессовки. Особенностью всех методов является экспрессность. Приводятся фотографии устройств, их характеристики, методики контроля и получения значения критериев для различных радиоволновых материалов.

1. Левин Б.Е. и др. «Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов», Металлургия, М., 1979.
2. Макарян Б.В. и др. Тезисы докладов на V Всесоюзной научно-технической конференции «Термодинамика и технология ферритов», Австралия, 1974 г.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ-ВНЕДРЕНИЯ-
ВЫЧИТАНИЯ В КООРДИНАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Б. И. Сухаревский, А. И. Гавриш, А. Е. Соловьева

Физико-технический институт АН УССР, Донецк

Проведен термодинамический анализ смешанных двуподреде- точных координационных кристаллов, в которых примесные катионы могут занимать как позиции замещения, так и позиции внедрения. В последнем случае образуются вакансии в позициях замещения, что позволяет классифицировать подобные кристаллы как твердые растворы замещения-внедрения-вычитания.

Соотношение концентраций примесных катионов в позициях внедрения и замещения соответствует условиям термодинамического равновесия и нелинейно зависит от температуры и общей концентрации примесных катионов. Последняя отражается в нелинейности концентрационной зависимости параметров решетки смешанных кристаллов.

Такие нелинейные зависимости имеет, например, место в твердых растворах окислов редкоземельных металлов, полупроводников окислов редкоземельных металлов и иттрия в решетке двуокиси церия. Анализ других возможных причин отклонения от линейной концентрационной зависимости параметра решетки дает основание полагать, что эти кристаллы являются твердыми растворами замещения-внедрения-вычитания.

Сопоставление экспериментальных данных о расчетом позволяет оценить величину смещения анионов, окружающих катионную вакансию и внедренный примесный катион, при вычислении суммарной энергии образования катионной вакансии и дефекта внедрения над энергией замещения, энергии образования катионной вакансии и разность энергий внедрения и замещения. Последняя зависит от радиуса катиона.

Показано, что в случае, когда примесные катионы являются редкоземельные металлы и итрий можно рассчитать равновесную структуру твердых растворов при данной температуре и концентрации.

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
I РОДА, СВЯЗАННЫХ С ПРОЦЕССАМИ
УПОРЯДОЧЕНИЯ И РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Б. Я. Суларевский

Физико-технический институт АН УССР, Донецк

Решение проблемы фазовых переходов II рода, полученное в течение 70-х годов, позволило сформулировать в качестве одной из важнейших задач дальнейших исследований изучение фазовых переходов I рода вблизи поллярных точек.

В случае таких фазовых переходов применима феноменологическая теория Ландау. Теоретико-групповой анализ, проведенный с учетом симметрии сосуществующих фаз и определяющего фазовый переход параметра порядка, позволяет в каждом конкретном случае определять вид разложения термодинамического потенциала по степеням параметра порядка.

Теория Ландау определяет на плоскости P, T (давление, температура) помимо линий фазовых переходов $T_0(P)$ так же границы метастабильных состояний: $T_+(P)$ для переходов из неэквивалентной в высокосимметричную фазу и $T_-(P)$ для обратных переходов.

Состояние вещества вблизи границы лабильности определяется размягчением ос соответствующих мод фононного спектра, что приводит к ряду интересных следствий, важных для практических приложений.

В некоторых простых, но вполне реалистических случаях теория Ландау позволяет получить удобные для сопоставления с экспериментом выражения, описывающие аномальные температурные зависимости объема и теплоемкости высокосимметричной фазы в окрестности T_+ . Это обстоятельство может быть использовано для выявления фазовых переходов, реализующихся вблизи границ лабильности.

В качестве иллюстрации рассмотрены фазовые переходы, связанные с кооперативным эффектом Яна-Таллера в координационных кристаллах, принадлежащих к пространственной группе R_3 .

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛОХИМИЯ НИЖНЕЛЬНЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $(LiFeMgO_4 \text{ с } MnFe_2O_4)_{1-x}$

Р.Ф.Горбанов, Р.Г.Захаров, Г.В.Орлов, А.А.Щепеткин

Исследование систем с различной концентрацией ионов лития и железа позволило за их влиянием на магнитные свойства иллинейных твердых растворов. Установлено, что при разбавлении твердого раствора ионами лития происходит уменьшение магнитного момента ионизации. Диамагнитное разбавление тетраэдрической подрешетки ионами лития приводит к относительному росту внутривидовых $B - B$ взаимодействий и к соответствующему ослаблению роли ферримагнитного взаимодействия. Модель Нееля для этого случая имеет ограниченное применение.

С помощью непосредственных дифракционных методов определены параметры катионного распределения и кислородные параметры для ряда твердых растворов. Найденная топография ионов позволила определить границы применимости модели Нееля и описание магнитного взаимодействия ионов в системе $Mn-Fe-Li-O$.

Институт металлургии УНЦ АН СССР. г. Свердловск

Научно-исследовательский и технологический институт вычислительных устройств.

г. Астрахань

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОРТОФЕРРИТОВ.

А.С.Москвин, А.П.Агафонов*, И.М.Лукина, Т.Л.Овчинникова

* Уральский государственный университет, Свердловск
Московский государственный университет, Москва

Нами проводились измерения намагниченности монокристаллов ряда никельсодержащих ортоферритов иттрия $\gamma\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ ($x=0,1,0,4$) с катонным замещением и $\gamma\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ в катонный и аннонимным замещением (немагнитные ионы Ti^{4+} , F^- вводились для компенсации заряда). Уменьшение содержания ионов Fe^{3+} сопровождалось уменьшением температуры Нееля и намагниченности, причем этот эффект был наиболее сильно выражен в случае никельсодержащих ортоферритов с титаном. Для анализа влияния немагнитного разбавления Fe -подрешетки ионами Ti^{4+} нами проведены измерения намагниченности монокристалла $\gamma\text{Fe}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_3$, при этом существенного изменения намагниченности по сравнению с γFeO_3 не наблюдалось.

Экспериментальные данные указывают на слабоферритмагнитный характер упорядочения Fe - и Ni -подрешетки, проявляющийся в резком уменьшении намагниченности никельсодержащих ортоферритов при больших x , необъяснимом только эффектами магнитного разбавления. Этот факт согласуется с теоретическим выводом о разном знаке векторов Дзялошинского в парах $\text{Fe}-\text{Fe}$ и $\text{Ni}-\text{Ni}$. Явление поперечного слабого ферритмагнетизма, заключающееся в возможности антипараллельной ориентации слабоферромагнитных моментов подрешеток различных d -ионов, было впервые предложено в работе [1] для объяснения аномальных магнитных свойств ортоферритов-ортохромитов иттрия $\gamma\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. В отличие от никельсодержащих ортоферритов слабый ферритмагнетизм этих соединений обусловлен противоположным знаком вектора Дзялошинского d_{FeO} по сравнению с d_{NiO} и d_{CrO} .

[1] А. М. Кадомцева, А. С. Москвин, И. Г. Бострен, Б. М. Ванжин, Н. А. Хафизова
ЖЭТФ, 72, 2286, 1977.

МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ МАГНИТОМЯГКИХ ФЕРРИТОВ

А.М.Белоцин, Н.В.Июбря, Н.Е.Кузьмина, В.И.Николаев,
В.П.Тихин, А.М.Шипилин

Рассмотрены различные способы улучшения стабильности свойств $M_c - Z_c$ ферритовых сердечников марок 20ХЮ НИ и 20ХЮ НИИ и $M_c - Z_c$ ферритовых сердечников марок 30 ВН2 и 30 ВН2.

Исследованные образцы подвергались термомангнитной и термической обработке, воздействию ультразвукового поля, в соответствии указанных обработок.

На основе промышленных выпускаемых ферритов синтезированы композиционные материалы с повышенной термостабильностью индукции.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности ряда предложенных способов повышения стабильности свойств ферритов, - в первую очередь термомангнитной обработки и создания композиционных термостабильных материалов. Композиционный материал может иметь практически любой наперед заданный температурный коэффициент индукции, - хотя в цене он несколько ухудшена других параметров.

Вербицкий О.Г., Киричок П.П., Кобря Н.В.

Термомагнитная обработка магнитомягких ферритов.

Термомагнитная обработка (ТМО) некоторых магнитомягких ферритов приводит к существенному улучшению как магнитных свойств ферритов, так и стабильности их параметров. Создаваемая в результате ТМО одноосная (а в некоторых случаях и однонаправленная) магнитная анизотропия обуславливает изменение таких параметров, как μ_n , μ_{max} , B_n , а также уменьшение температурных коэффициентов некоторых параметров (TKR_{Hn} , TKB , $TK\mu_n$ и др.). В результате ТМО изменяется форма петли гистерезиса (увеличиваются $K_{лпг}$ и K_n). Причем в зависимости от того проводятся ли ТМО в продольном (ТМО_{||}) или поперечном (ТМО_⊥) поле прямоугольность петли гистерезиса меняется различным образом.

Из исследованных нами ферритов в наибольшей степени подвержены ТМО Со-содержащие ферриты с избытком Fe^{2+} . Однако имеются отдельные составы ферритов не содержащие Со и тем не менее подверженные ТМО.

Результаты исследования магнитных свойств $Ni-Co$, $Mn-Zn$ и $Ni-Zn$ ферритов, подвергнутых ТМО свидетельствуют о различном влиянии ТМО на их параметры.

ТМО $Ni-Co$ ферритов приводит к изменению статических (μ_n, μ_{max}, B_n) динамических (Q им, $K_{ов}$) параметров и их температурных коэффициентов [1].

У близких по составу $Mn-Zn$ ферритов 30ВН-2 и 50ВН-2 наблюдается различный характер воздействия ТМО: так при измерениях в слабых полях у феррита 50ВН-2 наблюдается однонаправленная анизотропия.

Наименьшее воздействие оказывает ТМО на параметры $Mn-Zn$ ферритов, что может быть объяснено наличием магнитной текстурности у этих ферритов в исходном состоянии [2] и, с другой стороны, к "выключению" октаэдрическому кобальта как источника анизотропии (нормальная изгибная структура $Mn-Zn$ ферритов может привести к изменению знака константы тригонального поля на отрицательный [3]).

Рентгеноспектральные и γ -резонансные исследования изучаемых ферритов подтверждает направленное упорядочение в процессе ТМО как отдельных магнитоактивных ионов, так и попарное упорядочение (изменяется локальное магнитное поле на ядрах и электронная структура $d-d$ -переходных металлов, устанавливается анизотропное распределение равновалентных ионов железа, марганца и кобальта).

Выводы: ТМО значительно улучшает статические и динамические параметры $Ni-Cu$ и $Ni-Zn$ ферритов, улучшает стабильность этих материалов.

Наведенная в результате ТМО магнитная анизотропия позволяет расширить область применения ферритов ЗОВН-2 и 5ОВН-2.

И Т Е Р А Т У Р А

1. Киричок П.П., Кобря Н.В. и др. "Мессбауэровское и рентгено-спектральное исследование магнитоотрицательных ферритов" "Изв. ВУЗ'ов. Физика", 1972 г., № 3, с. 133-134.
2. Дзержкович Н.Б., Кобря Н.В. и др. "Магнитная текстура и магнитоотрицательная полухроматаллических марганцевых ферритов" М., Труды МИИТ'а, в. 552, 1977 г., с. 125.
3. Кобря Н.В., Косарев А.А., Шихайлов Т.К. "Термомагнитная обработка ферритов промышленных марок", Мдн-ТП, М., об. "Металлы и сплавы в современном приборостроении и радиоэлектронике", 1981 г., с.39-42.

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХРОМИТАХ МАГНИЯ И МЕДИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

В.В.Петров, О.Г.Чукалкин, И.Н.Дубровина, В.Н.Голицкий

Институт физики металлов УНЦ АН СССР, Свердловск

Методами дифракции нейтронов и с помощью магнитных измерений исследовались хромит магния и меди до и после облучения флюэносными быстрыми нейтронами $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. До облучения MgCr_2O_4 обладает структурой кубической шпинели; CuCr_2O_4 - тетрагонально искаженная шпинель. Облучение быстрыми нейтронами радикально изменяет структуру исследуемых соединений. Дифракционная картина облученных образцов соответствует структуре типа хлористого натрия /пространственная группа $Fm\bar{3}m$ /. Структурные перестройки при облучении приводят к разрушению исходного магнитного упорядочения. Анализ экспериментальных результатов показывает, что наблюдаемые превращения могут быть объяснены статистическим перераспределением катионов магния и меди при облучении по тетраэдрическим /8 а/ и "запрещенным" в структуре шпинели октаэдрическими /16 с/ позициям.

К ВОПРОСУ ОБ ОБЛАСТЯХ ГОМОГЕННОСТИ НА ОСНОВЕ CuCr_2Se_4

А.А.Бабицына, Т.И.Конешова, Л.И.Королева, В.Т.Калинников

ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР, Москва

CuCr_2Se_4 принадлежит к классу соединений со структурой шпинели. Его отличие высокая температура перехода в ферромагнитное состояние $T_C = 431^\circ\text{K}$ и металлическая проводимость. Большое внимание последнее время уделяется вопросу синтеза и исследования твердых растворов на основе хромалькогоидных шпинелей /1,2/. Мы изучали протяженность областей твердых растворов в системах $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-y}\text{Br}_y$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{Se}_{4-y}\text{Br}_y$.

Синтез образцов вели при 1173°K в течение 5 суток. Исходные соединения охладили Cu_2Se_3 , приготовленный по ранее разработанной методике, Cu ос.ч. II-4, Se элементарный ос.ч. II-4 однокристаллическая медь, очищенная и переплавленная. Методами исследования служили рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ.

Было установлено, что в системе $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-y}\text{Br}_y$ область гомогенности распространяется до $y = 0,6$, причем период решетки с ростом y возрастает линейно. В системе $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ область гомогенности не проявляет $x = 0,15$ /3/. Период решетки меняется здесь бо-

е сложным образом, проходя через минимум при $\epsilon = 0,05$. При одновременном изменении ϵ и μ их максимальные значения уменьшаются.

Литература:

- 1. F.K. Lotgering, G.H.A.M. Van der Steen, *Sd. State Commun.* 5, 577 /1967/.
- 2. F.K. Lotgering, *Proc. Int. Conf on Magnetism*, 533 /1964/.
- 3. А.А.Бабидина, Т.А.Емельянова, Т.И.Конешова, М.А.Чернищина, В.Т.Калинников. *ЖНХ* 25, №, 1084-1087 /1980/.

ФЕРРО-, АНТИФЕРРО- И ФЕРРИМАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В АТОМУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВАХ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

С.Д.Загинайченко, Э.А.Матвеева /ДМетИ, ДГУ - Днепропетровск/

Известно, что сплавление переходных парамагнитных металлов /Sc, Ti, V и др./ с нормальными и переходными элементами может для некоторых составов привести к магнитному превращению и формированию в сплаве ферромагнитного, антиферромагнитного или ферримагнитного порядка или к образованию отдельных намагниченных кластеров. Как правило, эти сплавы оказываются атомуупорядоченными. Такими, например, являются соединения с кубическими структурами типа перовскита и с гексагональными структурами типа магнетолумбита.

В работе исследуется взаимное влияние процессов атомного упорядочения и намагничивания в бинарных сплавах АВ со структурой $B8_1$. Такие исследования позволяют установить условия, при которых атомное и магнитное упорядочения усиливают или ослабляют друг друга.

Рассчитана свободная энергия сплава, как функция состава сплава, температуры, степени дальнего порядка τ , параметров намагниченности $M/\tau = 1, 2, 3, 4$. Свободная энергия складывается из двух частей: атомной и магнитной. Расчет проведен без учета атомной и магнитной корреляций. Знак величины M определяет характер магнитного порядка.

Из условия минимума свободной энергии найдены уравнения, определяющие равновесные значения параметров порядка и температуры фазовых превращений /точек Курнакова и Кюри или Нееля/.

Выполнено взаимное влияние явлений атомного упорядочения и намагничивания и зависимость температуры Курнакова от M и температур Кюри и Нееля от τ . Исследованы частные случаи проявления в сплаве ферро-, антиферро- и ферримагнитных порядков.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КАК ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ СТРУКТУРУ МАНГАНИТА МЕДИ

И.Н.Дубровина, А.В.Антонов, В.Ф.Балакирев

В настоящей работе проведен направленный синтез кубической и тетрагонально - искаженной шпинели SiMn_2O_4 /соответственно 800-880°C и 880-930°C на воздухе с последующей закалкой в воду/. Содержание кислорода для кубической структуры /закалка от 850°C/ соответствует формуле $\text{SiMn}_2\text{O}_{4,03}$, а для тетрагональной /закалка от 930°C/ - $\text{SiMn}_2\text{O}_{4,015}$.

Установлено, что наблюдаемые на закаленных образцах две кристаллографические формы являются метастабильными, разделяющимися энергией 0,04 эв. Ответственность за это разделение несет различная степень нестехиометрии по кислороду в $\text{SiMn}_2\text{O}_{4+\gamma}$. Это подтверждается кристаллографическим переходом, наблюдаемым в манганите меди, закаленном от постоянной температуры /850°C/ при изменяющейся в пределах области гомогенности величине равновесного давления кислорода $-I,4 \leq \lg P_{\text{O}_2} \leq 0$; при этом степень тетрагонального искажения растет по мере уменьшения величины γ .

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ МАГНИТНО-ОПТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛА

Г.А.Китаев, А.В.Устьянцева, В.А.Бабко, В.Д.Тронько, Н.К.Булатов

Тонкие магнито-оптические пленки оксидов металлов со структурой граната обладают рядом интересных электрофизических и магнито-оптических свойств и находят применение в современной технике. В связи с этим представляет интерес изучение возможности получения таких пленок химическим осаждением из водных растворов. В данной работе найдены условия образования пленок смешанных гидроксидов железа /Ш/, кобальта /Ш/ и висмута /Ш/ в цитратных растворах солей соответствующих металлов.

Исследовано влияние концентраций компонентов, температуры и pH среды на процесс формирования пленок. Показано, что путем изменения условий синтеза можно получить пленки разного состава.

С целью перевода гидроксидов в оксиды металлов свежесозданные пленки подвергались термической обработке, в результате которой

ми приобретали магнитооптические свойства и имели структуру графита, что установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Ленты оптические характеристики пленок различной толщины. Полученные пленки обладают магнитооптическими эффектами, в частности, эффектом Фарадея /ЭФ/. Величина и знак ЭФ зависят от толщины пленок и концентрации висмута, что свидетельствует о замещении ионов иттрия ионами висмута в додекаэдрической подрешетке.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА ЦИНКА

И.А.Салтыкова

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

В работе получены экспериментальные данные по электропроводности, ионному распределению, пнеометрической плотности и магнитным свойствам феррита цинка.

Установлено, что физические свойства и кристаллохимические параметры феррита цинка существенно зависят от температуры и парциального давления кислорода в атмосфере синтеза. Так, феррит цинка, полученный в атмосфере аргона при температуре 800°C , имеет пнеометрическую плотность $\rho = 5,24 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а получивший при той же температуре в кислороде характеризуется значением плотности $\rho = 5,30 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, что ближе к рентгеновской плотности $5,38 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Образцы, окислявшиеся в аргоде, резко увеличивали электропроводность, если они обжигались несколько часов в кислороде. Такое изменение электропроводности коррелирует с изменением плотности образцов в зависимости от атмосферы обжига и связано, по нашему мнению, с изменением концентрации алюминия вакансий в кислородной подрешетке.

На графиках температурной зависимости отношения магнитного момента $\langle \mu \rangle$ иона железа к численности, измеренной в поле 5 кэ, для феррита цинка имеются два максимума - при 180°K , другой - при 250°K . Первый максимум связан с разупорядочением в кластерах в обратном феррите цинка, второй - с разупорядочением в ферромагнитных областях /взаимодействие Зильера/ в феррите цинка с заметной концентрацией ионов Fe^{2+} .

ОДНООСНАЯ И ОДНОНАПРАВЛЕННАЯ НАВЕДЕННАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В ФЕРРИТАХ ГРУППЫ ВН

О.Г.Вербицкий, Н.В.Кобря, А.А.Косарев,
А.Н.Мень

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Исследовано влияние термомагнитной обработки / ТМО / на магнитные параметры никель-цинк-кобальтовых ферритов промышленных марек 30 ВН2 и 50 ВН2. Установлено, что эффект ТМО этих образцов по химическому составу материалов является принципиально различным.

Феррит 30 ВН2 приобретает в результате ТМО одноосную наведенную анизотропию, а феррит 50 ВН2 - однонаправленную /векторную/ анизотропию, приводящую к асимметрии магнитного гистерезиса.

Указанные явления объясняются различной природой дефектности структуры исследованных ферритов.

Проанализированы возможности практического применения наведенной магнитной анизотропии ферритов группы ВН при разработке радиокомпонентов.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ ФЕРРИТОВЫЙ СЕРДЕЧНИК СО СМЕЩЕННОЙ ПЕТЛЕЙ ГИСТЕРЕЗИСА

Н.В.Кобря, А.А.Косарев, А.Н.Мень, Г.К.Михайлов

Институт металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск

Материалы со смещенной петлей гистерезиса относятся к перспективным материалам электронной техники.

Предложен способ изготовления ферритовых сердечников со смещенной петлей гистерезиса, состоящий в добавлении к основной массе магнитомягкого ферритового материала частиц магнитотвердого феррита, проявляющего перминвар-эффект с последующим прессованием, спеканием и термомагнитной обработкой.

Разработана методика расчета необходимого химического состава и дефектности добавки, а также её количества, обеспечивающего наперед заданную величину смещения петли гистерезиса.

**РОЛЬ АНИЗОТРОПНОГО R-Fe -ОБМЕНА В ФОРМИРОВАНИИ
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ.**

Д.В.Белов, И.Б.Крынецкий, А.А.Мухин

Московский государственный университет, Москва

Экспериментально определена H - T фазовая диаграмма $GdFeO_3$ в интервале температур от 4.2 до 200 K по измерениям магнитострикции, а также измерена температурная зависимость намагниченности $GdFeO_3$ /с малой примесью двухвалентных ионов кобальта/ в интервале температур от 4.2 до 140 K. Предполагая, что примесь ионов Co не изменяет существенно эффективного поля на ионе Gd, можно сделать заключение о сильной анизотропии эффективных полей, действующих на ион Gd со стороны ионов Fe, в фазах Γ_2 и Γ_4 .

Теоретически показано, что наблюдаемая фазовая диаграмма не может быть удовлетворительно объяснена без учета, наряду с изотропным R-Fe обменом и диполь-дипольным взаимодействием, также и анизотропного R-Fe обмена.

Определены эффективные константы изотропного и анизотропного R-Fe обмена, а также эффективные поля, действующие на ион Gd в фазе Γ_2 . Проведен микроскопический анализ спин-гамильтониана взаимодействия, который подтверждает возможность заметного применения к основному состоянию иона Gd возбужденных состояний, что и приводит к появлению заметного анизотропного R-Fe обмена.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛИННЫХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ**

Олейников Н.И., Третьяков Д.Д.

Химический факультет МГУ

На основании уравнений Маргуласа

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln f_j} = Z_1 + Z_2 (+Ni)$$

/ 1 /,

где N_i и f_i - мольная доля и коэффициент активности одного из компонентов бинарного раствора,

Z_1 и Z_2 - коэффициенты уравнений регрессии,

проведен систематический анализ термодинамических данных, описывающих поведение плинных твердых растворов, находящихся в равновесии с закислой фазой /низкоокислородная граница/ или с гематитом /высокоокислородная граница/, в системах M_1-Fe-O /где $M_1 = Zn, Mg, Mn, Co, Ni$ /

Использование уравнения / I / позволило:

I/ систематизировать имеющиеся термодинамические данные и дать рекомендации по их оценке для шпинельных твердых растворов $Me_x Fe_{3-x} O_{4+y}$ в широком интервале концентраций $/0 \leq x \leq 1/$,

---2/ количественно оценить константы ионных равновесий $Me^{2+} + Fe^{3+} = Me^{3+} + Fe^{2+}$ / 2 /, реализуемых в системах $Me - Fe - O$ /где $Me = Mn, Co, Ni$ /

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ДЕФЕКТНОМ $Ba Fe_{12} O_{19}$

Ю.Г. Чукалкин, В.В. Петров

Институт физики металлов УИЦ АН СССР, Свердловск

Магнитным и нейтронографическим методами в интервале температур $/4,2 - 300/$ К исследовались монокристаллические образцы $Ba Fe_{12} O_{19}$ с различной концентрацией дефектов. Дефекты в феррите создавались воздействием быстрых нейтронов. Установлено, что введение дефектов приводит к трансформации исходной осевой магнитной структуры в антифазное геликоидальное упорядочение суммарных магнитных моментов определенных блоков элементарной ячейки. По мере увеличения концентрации дефектов возрастает период спирали и угол наклона суммарных магнитных моментов блоков к гексагональной оси. При высоких концентрациях дефектов в феррите геликоидальное упорядочение переходит в блочную угловую магнитную структуру.

Как показывает анализ, образование структурных дефектов в $Ba Fe_{12} O_{19}$ приводит к ослаблению косвенных обменных связей между шпинельными блоками элементарной ячейки. В результате начинает проявляться более слабый, по сравнению с косвенным, антисимметричный обмен. Конкретный характер упорядочения магнитных моментов будет определяться соотношением между косвенным и антисимметричным обменами.

СОДЕРЖАНИЕ

Л. Пахомова. Магнитная анизотропия ферритов	3
В. Фетинов, В.М. Гайснюкий, А.Н. Мень. Расчет параметров типа дальнего порядка для многоподрешеточных систем в методе кристаллических квазичастиц	5
А. Иванов, А.Н. Мень, В.Я. Митрофанов, Л.Д. Фальковская, А.Я. Физман. Исследование условий появления и стабилизации вырожденных /квазивырожденных/ орбитальных состояний магнитных ионов в октаподрешетке кубической шпинели при наличии хаотического распределения ионов	6
А. Иванов, А.Н. Мень, В.Я. Митрофанов, Л.Д. Фальковская, А.Я. Физман. Зависимость структурных фазовых превращений в кубических шпинелях от распределения катионов в октаподрешетке	7
Л. Мосинкина, Р.Д. Добровинский, Г.И. Чуфаров. Анализ зависимости параметра решетки шпинельной фазы переменного состава от степени восстановления	8
П. Трофимова, М.У. Шелег, Ж.Т. Арсеньева. Влияние дефектов нестехиометрии на физико-химические свойства пленок $CdCr_2S_4$	9
П. Богданович, Л.Н. Кротов, С.А. Курушин, А.Н. Мень. Применение ЭЦМ для обработки экспериментальных данных и управления рентгеновским дифрактометром в исследованных ближнего порядка шпинелей	10
И. Антохун, Е.А. Кураковский, Г.С. Подвалных, Т.Д. Вакула. Влияние ионов иодидов на физико-химические свойства шпинельного ферроалюмината	11
И. Хаскин, О.Н. Орловская, Л.Г. Никифоров, В.В. Шушлов. Исследование влияния температурных факторов на оптические и электромагнитные свойства марганец-цинкового феррита	12
Г. Никифоров, С.Я. Урбанович, В.В. Шушлов, О.Н. Орловская. Возможный метод создания новых ферритов, ферритов-сегнетоэлектриков и других материалов с особыми магнитными и диэлектрическими свойствами	13
А. Уртаев, А.М. Гушамтинов. Процессы структурообразования в дисперсных оксидных системах	14

А.А.Поляков, В.А.Руденко. Поверхностно-активные вещества в технологии ферритов	15
В.П.Пашенко, Ю.А.Выков, С.Н.Михарский, Е.И.Осыка, П.П.Киричок О.Ф. Яцура, И.М.Марченко, Т.Н.Галавуря. Нестехиометрия, степень обращенности и физические свойства горячепрессованных марганец-цинковых ферритов	16
А.К.Баранов, А.А.Никитин. Расчет составов эпитаксиальных гранатовых пленок на основе требуемых магнитных и структурных свойств	17
А.А.Самохвалов, Н.М.Чеботаяв, М.И.Симонова. Отклонение от стехиометрического состава в магнитных полупроводниках $LiD_{2.8}$ и $HgCr_2Se_4$ в связи с их электрическими свойствами	18
Н.М.Стафеева, С.И.Хохлова, В.Н.Богословский. Температурная зависимость электропроводности в системе твердых растворов $Cr_{1-x}Co_xVO_3$	19
В.А.Одарич, В.А.Рубан, С.Н.Рудько. Влияние магнитного упорядочения на фоновые спектры отражения и поглощения твердых растворов иттриевого феррита-граната с иттрий-галлиевым гранатом	20
А.К.Богун, В.И.Павлов, Л.В.Балыко. Влияние нестехиометрии по кислороду на кристаллическую структуру и магнитные свойства $(LaMn)O_{3+\delta}$	21
А.К.Изгородин, О.А.Досева, Г.А.Шипко. Исследование влияния термомеханической обработки на физико-механические и магнитные свойства ферритов нестехиометрического состава	22
Р.И.Агладзе, Г.Ш.Мампория, Дж.Гвелесиани, Д.Л.Гогичадзе. О пластичатой ферромагнитной окиски железа и магнитной двуокиси хрома	23
В.Н.Горбач, Д.А.Мамалуй. Фазовые превращения и спиновые конфигурации в никель-цинковых феррошпинелях	24
Е.Ф.Ковтун, З.И.Сизова. Локализация ионов иония в ферритах-шпинелях железа и кобальта	25
С.М.Дзялков, Е.П.Найден, Т.Н.Самонцева. Магнитные фазовые превращения в феррошпинели $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	26
С.М.Дзялков, В.В.Иволга, В.И.Мальцев, Е.П.Найден. Параметры обменного взаимодействия в Zn-замещенных феррошпинелях	27

С.М.Жидяков, В.В.Иволга, Е.П.Найден, Т.Н.Симонцева. Магнитные фазовые превращения в диамагнитно замещенных феррогранатах иттрия	28
А.В.Сахненко, Е.Б.Новосадова, В.П.Чалый, Н.В.Рухайло, Р.И.Борисова, В.С.Хоменко. Физико-химия <i>Ni-Zn</i> ферритов в зависимости от условий их синтеза и термомеханической обработки	29
А.Н.Кулиев, Г.И.Сафаралиев, И.Ш.Дадашев, Б.Б.Абилов, А.А.Абасов. Получение и исследование кинетических свойств сплавов системы <i>Fe Sb - Mn Sb</i>	30
В.А.Владимирова, Р.А.Звинчук, М.П.Морозова, О.Ю.Панкратова. Калориметрическое и рентгенографическое исследования селенидов и теллуридов железа	31
Э.Я.Сапожникова, Э.М.Кригер, Е.В.Марковский, Л.З.Меламед, В.М.Маслова. Исследование процесса образования литий-титаново-медных ферритов	32
Э.Я.Сапожникова. Исследование объемных разупорядочений ферритов со структурой шпинели и экспресс-методы контроля их качества	33
В.В.Титов, В.И.Ковалив, Я.А.Кеслер, И.В.Гордеев, Л.И.Королева. Исследование твердых растворов титохромитов общей формулы <i>Li₂xM₂1-xO₄</i> (<i>M = Cr, V, Mn = Al, Ga, In</i>)	34
Т.Г.Веселовская, В.М.Жуковский, А.С.Жуковская, А.Я.Нейман. Механизм диффузии железа в $\gamma_2\text{Fe}_2\text{O}_3$	35
Л.З.Пивоваров, Ю.С.Попов, П.П.Зарин. Особенности шпинелеобразования при высокотемпературной деформации образцов	36
П.П.Киричок, А.В.Копаев, В.В.Галин. Рентгеноспектральные исследования марганец-цинковых ферритов нестехиометрического состава	37
В.Г.Вологин, С.Ф.Дубинин. Атомная и магнитная структура смешанных ферритов-шпинелей	38
Н.Л.Пахомова, В.А.Ковлов, В.А.Гралик, О.А.Костик. Об основном состоянии ионов двухвалентного железа в ферритах-шпинелях	39
Д.А.Быков, В.М.Попов, Л.И.Соколенко, В.В.Чекашкин, Д.А.Прокопкин. Принципы получения методом ВТД марганцево-цинковых ферритов с начальной магнитной проницаемостью 20000-40000	40

- Э.Г.Бондаренко, Я.В.Павлоцкий, И.Т.Шефтель. Магнитные свойства и электропроводность твердых растворов $\text{CaMg}_2\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 42
- М.А.Дзидина, В.В.Фетисов, Д.П.Воробьев, А.Н.Мень. Неэхиометрия в системах $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}\text{O}$ ($\text{Mg} \approx \text{Mn}, \text{Co}$) в фо-мализме метода кристаллических квазичастиц 41
- В.И.Павлов, О.А.Новицкий, С.Н.Пастушонк. Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 42
- Ш.Ш.Вашкиров, А.Н.Мень, А.Б.Либерман, А.М.Хасанов, В.В.Щеткин. Мессбауэровские исследования магнитной структуры оксиферридных шпинелей на основе феррита кобальта 43
- В.В.Титов, Л.А.Кеслер, И.В.Гордеев, Н.И.Мельник. Новые ферромагнитные полупроводниковые шпинелиды в системе титохромит меди-титохромит галлия 43
- Т.Г.Аминов, Г.И.Гладков, В.В.Медведников, Э.Г.Саксонов. Диффузия катионов подложки в феррит при высокотемпературном синтезе 41
- В.Н.Киселев, Ю.П.Воробьев, В.И.Камышов, А.Н.Мень, А.Ю.Попков. Структурные и магнитные свойства многоатомных гранатов, важных для ИМД 45
- Р.Ю.Добровинский, Н.В.Миронова. Исследование физико-химических свойств ферритов в системе Ва-Fe-Cr-O 45
- А.В.Каспарович, В.А.Костин, В.М.Кулаков, С.С.Диндун. Динамика процессов перемагничивания в магний-марганцевых ферритах с переменной дефектностью 46
- А.И.Бабанин, А.П.Сафантиевский, С.П.Тесленко. Мессбауэровское исследование механизма образования лантан-титановых ферритов 46
- В.Г.Пицурга, А.Г.Петренко, В.П.Пашенко, Е.И.Осыпа, А.М.Лисовский. ЯМР - исследования изотропных бариевых ферритов 47
- Э.Н.Кузнецов, В.Н.Вогословский. Компенсация обменных взаимодействий, связанных с катионным перераспределением в шпинельных кристаллах 48
- С.М.Кужелев, П.В.Селюков, Г.И.Шварцман. Изучение электропроводности растворов ферритообразующих оксидов в расплаве $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 48

Т.Г.Аминов, А.И.Егоров, В.Б.Медведников. Влияние изменений химического состава в процессе спекания на свойства марганец-цинковых ферритов	49
В.В.Титов, В.И.Ковалив, П.М.Шельник, Р.М.Моргарт. Исследование термодинамических свойств титанинелей спектральными и калориметрическими методами	50
М.Н.Короткова, И.И.Марчик, А.П.Сафьянтьевский. Исследование магнитной структуры $U-V$ феррита методом ЯГР	51
В.П.Бархатов, Ю.В.Голиков, Э.Ф.Балакирев. О валентном состоянии катионов марганца в равновесных шпинелях	51
Т.Г.Аминов, В.В.Медведников, В.Е.Солтык. Испарение и сублимация цинка при спекании марганец-цинковых ферритов	52
И.Т.Шефтель, И.В.Строкан, В.Г.Прохватялов, Ю.П.Костиков, В.И.Иванов, Я.Л.Шайлович, Р.А.Звинчук. Исследование старения полупроводниковых материалов на основе окислов марганца, кобальта, никеля и меди	53
Р.О.Добровинский, Э.А.Ищенко, М.Т.Варшавский, А.Н.Мень. Списание свойств ферритов в области гомогенности	53
Ю.П.Костиков, А.И.Леонюв. Состав и строение дефектов в соединениях $Y_3Fe_5O_{13}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ со структурой граната	54
В.И.Пономарев, Р.Г.Захаров, А.А.Щепеткин. Изучение параметров катионного распределения твердых растворов в системе $Mn-V-Fe-O$ методами рентгенографического и магнетохимического анализа	55
В.В.Котов. Определение структурных параметров марганец-цинковых ферритов с помощью ЯМР в сверхтонких полях	55
А.М.Янкин, В.И.Давиденко. Термодинамические исследования процессов восстановления твердых растворов $Co_2TiO_4-Mn_2TiO_4$	56
И.К.Камылов, Х.К.Алиев, Х.В.Алчиноддина, А.М.Смородов. Базовые переходы второго рода в ферритах-гранатах в магнитном поле	56
П.П.Киричок, П.В.Липатов, А.М.Обухера. Исследование структурных изменений в матрице литий-марганцевых ферритов	57
В.В.Щеткин, Ю.П.Воробьев, А.Н.Мень. Получение и исследование свойств фторзамещенных литий-цинковых и литий-кобальтовых ферритов-шпинелей	58

Ш.Ш.Башкиров, А.Б.Либерман, М.М.Лукина, А.С.Хасанов. Мессбауэровские исследования марганец-замещенного ортоферрита самария	59
Ш.Ш.Башкиров, А.Б.Либерман, М.М.Лукина, А.М.Хасанов. Влияние анионных замещений на магнитную структуру ортоферрита диспрозия	60
А.Н.Ануфриев, Л.М.Летюк, А.В.Маркялис, Л.И.Пранявичюс. Модификация намагниченности насыщения феррогранатовых пленок с ЦМД методом ионного внедрения	61
В.Г.Андреев, О.А.Буэанов, И.А.Красин, Л.М.Летюк, Е.И.Николаев. Физико-химические свойства модифицированных растворов-расплавов, используемых при жидкофазной эпитаксии пленок Ca-Ge - замещенных феррогранатов	62
А.А.Шемаков, В.К.Прокопенко, Ю.И.Прохоренко. Исследование распределения $3d^5$ -электронов в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_4$ методом ЛР	63
В.П.Чалый, Е.В.Пашкова, П.А.Вознюк, В.П.Иваницкий. Влияние химического состава на кристаллохимические и магнитные характеристики твердых растворов в системе Mn-Co-Fe-O	64
Л.Е.Беленький, С.А.Юрьев, Ю.Г.Юскевич, С.И.Южук. Обнаружение и исследование уменьшения намагниченности феррита-граната $\text{Y}_3\text{Fe}_{45}\text{Sc}_{55}\text{O}_{12}$ в области низких температур	65
Ю.Г.Юскевич, С.И.Южук. Магнитные свойства литий-оловянных ферритов	66
М.М.Лукина. Особенности кристаллизации замещенных редкоземельных ортоферритов	67
А.А.Поляков, А.А.Уртаев. Расчет распилительных сушилок для получения ферритовых пресспорошков	68
И.К.Камбаров, Х.К.Алиев, М-Р.М.Магомедов, Д.А.Алибеков. Новый метод определения спонтанной магнитострикции	69
П.Г.Рустамов, А.В.Эйнуллаев, О.М.Алиев, А.О.Халилов, И.П.Алиев, И.И.Абилов. Получение и исследование халькохромитов иттербия и твердых растворов на его основе	70
Л.А.Владимирцева. О межкусталлитной внутренней адсорбции в ферритах	71
Н.Т.Малафаев, А.А.Мураховский, Я.Кубьяк, Е.Петлак. Аномалии параметров ЦМР в скандийзамещенном феррите-гранате гадо-	

линия вблизи точки магнитной компенсации	72
С.А. Дрьев, П.Г. Юськевич, С.И. Юдук. Особенности температурных зависимостей намагниченности и эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} в $Si-M$ ферритах с добавками V	73
В.Н. Хиселев, В.М. Вич, А.Н. Мень, В.С. Цукерблат, М.И. Белинокий, Б.Я. Куявская. Спектры примесных ионов в гранатах, используемых в качестве подложки для УМД	74
А.Д. Афанасьев, Г.М. Галактионова, С.М. Кужелев, Г.И. Шварцман. Выращивание из раствора-расплава на основе $BaO-V_2O_5$ и исследование свойств монокристаллов иттрий-железо-галлиевых гранатов с низкой намагниченностью	75
Э.Г. Бондаренко, Я.В. Павлович, В.Г. Прохвятиков, В.А. Садовников, Т.П. Гильнова. Влияние добавок MgO на микроструктуру и электропроводность твердых растворов $La_x Co_{1-x} Mn_{1-y} O_3$ со структурой типа перовскита	76
Е.А. Аксенова, Е.Л. Аришкина. Изучение катионного распределения оловомещенного магнетита	77
Э.А. Эйвазов, А.Ф. Сафаров, С.М. Атакишиев. Электрофизические свойства системы $Co_{1-x} Cu_x O_2$	78
Н.М. Геумов, Э.А. Эйвазов, А.Г. Рустамов, А.Ф. Сафаров, К. Ширинюл. Комплексное исследование системы $Me Co_x Fe_{1-x} O_3$ ($Me = Fe, Cu$)	79
Ю.А. Мамалуй, Л.Н. Ольховик, Л.Ф. Чечерная. Влияние легирующих редкоземельных ионов на магнитные свойства гексаферритов типа M	80
Е.М. Зуб, С.В. Сухвило. Получение и исследование электрических свойств пленок $Fe_x Co_{1-x} S_2$	81
Н.Н. Сирота, Э.З. Кацнельсон, М.Ф. Националова. О влиянии структурных искажений на диэлектрические свойства никель-цинковых ферритов при их д.ировании сегнетоактивными элементами	82
Е.Ф. Шаповалова. Исследование ближнего порядка и искажений кристаллической решетки феррита со структурой шпинели	83
Л.А. Башкиров, М.Г. Башкирова, А.З. Зубец, О.И. Чашковский. Взаимная диффузия никеля и магния в системе $NiFe_2O_4 - MgFe_2O_4$	84
Т.К. Солгачик, А.П. Гесс. Диффузно-орбитальный спектр ортоферритов	85

В.Т.Грицына, В.И.Коновалов, И.И.Марчик, В.Е.Семенов. Чувствительность свойств ферритов к радиационным дефектам	86
Ш.М.Алиев. Магнито-неэквивалентные октаэдрические позиции ионов железа в <i>Ni-Co</i> ферритах	87
Э.А.Эйвазов, А.Ф.Сафаров. Магнитные свойства системы $Co_{1-x}Cu_xCr_2S_4$	88
Н.П.Бобрылева, Б.Я.Брач, Н.В.Чежина. Влияние особенностей структуры на магнитные свойства перовскитов $A_2B'_xB''_{1-x}O_6$ / <i>B'</i> - <i>Zn</i> -элемент/	89
А.В.Розанцев, И.В.Гордеев, Я.А.Кеслер, Д.Д.Третьяков. Изучение галлий-содержащих твердых растворов на основе селенохромита меди	90
Н.Н.Ефимова, Ю.А.Мамалуй, Н.В.Ткаченко. Кластерная модель магнитного состояния разбавленных ферромагнетиков в области ближнего порядка	91
В.Д.Запорожский, В.И.Иванова, Н.Т.Малафаев, А.А.Мураховский. Особенности параметров ЭМР скандийзамещенных ферритов типа <i>W</i>	92
Л.М.Летяк, В.С.Тихонов, М.Н.Шипко. Принципы формирования кристаллической структуры гексагональных ферритов	93
Б.Н.Варской, А.И.Курушин, Л.Н.Малинина, Н.М.Фадорова. Термическое расширение, Q - фактор и диэлектрическая проницаемость твердых шпинельных растворов $(ZnV_2O_4)_x(Fe_2O_3)_{1-x}$	94
Э.Н.Кузнецов, В.Н.Держаченко. Изучение намагниченности цинкового и кадмиевого ферритов при температурах жидкого гелия	95
Е.Г.Костицын, Ю.В.Голиков. Зависимости "Состав-температура-свойство" в шпинельных твердых растворах системы <i>M-Me-Mn-O</i> / <i>M=Ni, Co; Me=Al, Cr</i> /	96
Э.Я.Саложникова, П.В.Липатов, А.М.Обухова, Ф.К.Никулина. Связь электрохимической активности исходных материалов со свойствами ферритовых изделий	97
В.П.Чалый, З.Я.Макарова, Л.Г.Газарилова, К.П.Данильченко. Образование феррита-граната ербия и празеодимзамещенных на его основе из гидроксидов металлов	98

П.П.Киричок, Т.О.Демьянив, Н.В.Кобря, О.Г.Вербіцкий, А.А.Косарев. Изучение влияния термомагнитной обработки на овойства никель-цинк-кобальтовых ферритов	99
П.П.Киричок, О.Р.Яцура, В.П.Паденко, С.Н.Михарский, М.М.Яцура. Изучение горячепрессованных марганец-цинковых ферритов рентгеноспектральным и мессбауеровским методами	100
П.П.Киричок, О.Р.Яцура, М.М.Яцура, Д.Е.Бондарев. Исследование электронной структуры ионов железа, кобальта в литиевых ферритах с содержанием кобальта	101
Е.А.Жураковский, П.П.Киричок, Л.Н.Шараневич, М.А.Шаманов. К вопросу об электронной структуре марганцево-цинковых ферритов и исходных окислов	102
П.П.Киричок, О.Ф.Вережак, Н.Б.Воронина, В.Я.Гармаш. Исследование бариевых ферритов, легированных правеедимои	103
П.П.Киричок, Е.И.Зубко, М.В.Карлец. Изучение спиновой конфигурации в литий-хромовом феррите	104
А.Г.Титенко, Л.Н.Шараневич, П.П.Киричок, Г.Ф.Афонина. Влияние условий спекания на формирование физико-химических свойств марганцево-цинковых ферритов	105
П.П.Киричок, Е.И.Зубко, А.В.Копеев. О оали температуры Кюри с потерями на гистерезисе в марганец-цинковых ферритах	106
П.П.Зарин, И.С.Льбутии, П.П.Киричок. Влияние ионов Ir^{3+} на физические свойства ферроспиinelей	107
П.П.Киричок, В.Я.Нагорный, Д.И.Бондарев, М.П.Гармаш. Электронная структура иттрий-иодидных феррогранатов	108
Е.И.Нечай, В.К.Остафичук, О.И.Равунов, Н.А.Томашевский, А.А.Лома, Д.И.Шейфер. Исследование тонкой структуры ИМД-содержащих материалов	109
Н.Л.Пахомова, В.А.Грании, И.В.Дверникович, В.А.Ковлон, И.А.Курбатов, А.И.Антошки. Влияние способа синтеза на магнитное и структурное состояние $Mn-Zn$ ферритов	110
А.В.Копеев, П.М.Бутая, Л.В.Саликина, Т.О.Бадеева, В.Н.Вудивская. Электромагнитные параметры некоторых магний-цинковых ферритов	111
В.Т.Василенко, Г.А.Валереева, А.И.Сафьянтьевский. Рентгено-спектральный анализ при методе исследования гетерогенных	

смесей окислов, используемых для изготовления ферритов	II2
С.С. Диндун, У.А. Улманис. Влияние радиационных дефектов на магнитные свойства марганцевых ферритов	II3
Р.Я. Кемерс, А.Е. Петров, У.А. Улманис. Влияние структурных дефектов на перемагничивание кобальтсодержащих феррошпинелей	II4
Н.И. Ляшенко, О.А. Мицук, В.М. Талалаевский. Магнетосопротивление халькогенидной хромовой шпинели, легированной серебром	II5
А.И. Галуза, А.П. Кириченко. Оптические исследования энергетической структуры $Y_3Fe_5O_{12}$	II6
В.Я. Гармал, Л.Г. Калугина, Л.В. Нагорнова. Влияние ионов иттрия, скандия, алюминия и хрома на физические свойства иттриевых ферритов	II7
В.П. Таскаев. Исследование связи наведенной магнитной анизотропии и эффекта Холла	II8
Т.В. Зарубина, А.И. Полевая, С.А. Степанов. Исследование физико-химических свойств ферритосодержащих стеклокристаллических материалов	II9
И.П. Киричок, В.П. Машенко, Г.Т. Бровкина, В.И. Компаниец. Влияние технологии изготовления на степень обращенности и дефектность ферритов системы $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$	II20
В.В. Запорожец, В.Ф. Романюк. Влияние геометрических размеров образцов на форм-фактор линий ФМР в полукристаллах ферритов	II21
Р.И. Чалабов, Л.Г. Лябутина, Т.В. Дмитриева. Исследование оксифторидного феррита лития, замещенного кобальтом, методом эффекта Мессбауэра	II22
Р.И. Чалабов, И.С. Любутин, П.П. Зарин, С.М. Чалабова. Применение метода статистической регуляризации для нахождения распределения сверхтонких параметров из мессбауэровских спектров	II23
А.М. Кадомцева, И.В. Крынецкий, А.С. Москвин, В.Г. Теренин. Магнитная анизотропия марганецзамещенных ортоферритов	II24
А.К. Подоекин, В.Н. Зайцев, В.А. Сарин. Радиационно-физическое исследование феррограната иттрия	II25

А.М.Кадошцево, И.Г.Востром, И.А.Зорин, О.В.Касакевич, А.С. Москвин, В.А.Тимофеева. Исследование нового типа магнитного упорядочения в смешанных ортоферритах-ортохромитах дспрозия	I26
Н.Н.Слейников, А.Р.Кауль, Ю.Д.Третьяков, Р.Н.Пятай, А.М.Теслер. Оценка активности оксидных и ферритовых порошков методом ЭДС	I27
В.Р.Чукалина, В.Г.Вологин, Б.Н.Голыцкий, С.Ф.Дубинин, В.Д. Паркоменко, В.Э.Петров. Воздействие быстрых нейтронов как метод создания термодинамически неравновесного состояния в ферритах	I28
В.Г.Вологин, В.Н.Горбачий. Экспериментальное исследование энергии прядюченных катионов в ферритах шпинелях	I29
И.Я.Лыткин, И.Э.Коновик. Получение и электрические свойства перовскитов $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ /0,2 < x < 1,0/	I30
А.С.Билевич, И.И.Минюк. Селективная диффузия металлических компонентов в моно- и поликристаллическом феррите никеля	I31
М.М.Гусейнов, В.И.Николаев, В.С.Русаков, А.М.Штильман. Влияние стехиометрии и упорядочения на ширину междоузельной линии в ферритах	I32
В.И.Николаев, Н.Н.Слейников, В.С.Русаков, А.М.Штильман. Междоузельные исследования феррита $SrFe_2O_4$	I33
В.И.Николаев, В.С.Русаков, Н.И.Чистякова. Физико-химические свойства феррита-шпинеля и эффекты невалентности	I34
Г.Р.Котельников, Р.А.Лукин, Л.В.Орджинишвили, М.М.Амруткин, Е.Г.Остапов. Карактеристические свойства феррита калиты	I35
Н.В.Думарева. Исследования шпинельной структуры образцов некоторых ферритов-шпинелей в парах инертных компонентов	I36
Д.В.Панков, А.С.Калыгин, А.А.Павлов. Методика исследования элементов шпинели FeO с структурой шпинели с использованием ^{57}Fe твердого элемента	I37
Д.В.Панков, В.В.Сотников, А.М.Мам. Изучение физико-химических и структурных свойств в системах $Ni-NiFe-Fe-O$ методом спектров электролитов	I38
А.И.Давтов, И.И.Вино, В.С.Тимова, А.В.Остапов, Г.С.Под-	

вальных, О синтезе шпинели на основе окислов железа . . .	I39
Г.И.Гладков, В.В.Барская, В.С.Тихонов, В.Н.Гундаров, И.Н.Шипко. Изменение кристаллической структуры феррошпинели при термообработке	I40
В.С.Тихонов, Л.М.Летук, И.Н.Шипко. Принципы формирования кристаллических структур гексагональных ферритов	I41
В.М.Жихарев, Л.Н.Матюшина. Исследование термодинамических свойств нестехиометрического субнитрида тантала	I42
С.Н.Роженко. Исследование системы $LiHCO_3 - FeOON$	I43
Н.С.Забейворота, А.А.Лыкасов, Г.Г.Михайлов. Свободная энергия реакции образования $FeMe_2O_4$ ($Me = V, Cr, Al$), $FeTi_2O_6$ при температурах 1273-1923, К	I44
В.И.Шипков, А.А.Лыкасов. Активности компонентов железомagneзевой и железокобальтовой шпинели при температурах 1073-1373 К	I45
В.В.Дьячук, А.А.Лыкасов, Г.Г.Михайлов, В.И.Шипков, Ю.А.Пермяков. Воститные и шпинельные растворы системы железо-ванадий-кислород	I46
В.М.Жихарев, М.В.Судариков. Термодинамические свойства гомогенного субнитрида хрома	I47
О.Н.Бадаев, И.Д.Кащеев, И.Ф.Худяков. Кинетика образования герцинита при окислении сульфида железа в присутствии окиси алюминия	I48
О.Н.Бадаев, И.Д.Кащеев, И.Ф.Худяков, Г.П.Харитиди. Растворенные ферриты в шлаковых расплавах	I49
Д.Ф.Ракипов, Г.П.Харитиди, Н.В.Третьякова. Взаимодействие ферритглицеролевого шлага с никельсодержащей черновой медью	I50
В.К.Покровский, М.П.Вогданович, А.Н.Мень. О дефектности кристаллической решетки твердых растворов на основе феррита кобальта	I51
В.И.Бадаева, Л.А.Резницкий. Влияние структурных особенностей $\gamma - Fe_2O_3$ на термодинамику и кинетику фазового перехода	I52
Л.А.Панченко, В.И.Бадаева, А.П.Можаев. Влияние параметров субструктуры на степень восстановления гематита в магнетит	I53

Я.И.Зельманович, Л.А.Резницкий. Синтез и полиморфизм лакунарных соединений со структурой шпинели 164

Н.Л.Аксельрод, Е.В.Ткаченко, А.А.Ваулина, И.П.Пьяикова. Вопросы твердофазного синтеза $BaFe_{12}O_{19}$ 160

Г.С.Поп, П.И.Куприянко, Н.И.Назарчук, Т.В.Слесвиновский. Исследование адсорбций водорастворимых полимеров на пористых марганец-цинковых ферритах 166

С.И.Хохлова, Н.И.Стафеева. Влияние дефектности кристаллической решетки ZnO на его электрические свойства 167

А.Д.Кропанев, А.Н.Петров. Термодинамические свойства и кинетика синтеза кобальтитов РЗЭ 168

А.Д.Кропанев, Н.В.Зубова, В.А.Черепанов, Н.А.Косарева, А.Н.Петров. Механизм массопереноса и кинетика синтеза кобальтитов РЗЭ со структурой перовскита 169

Н.П.Пьяикова, А.А.Ваулина, Д.Н.Иванов, Д.А.Гурьев, И.И.Иванова, Г.П.Исхалькова. Научные основы синтеза ферритов в вакууме, составленную на основе кристаллической решетки, и свойства бариевых ферритов перовскитного типа 160

Н.Г.Рослякова, Т.В.Шпына, И.Г.Шалова, М.И.Морозова, Г.И.Иванова, И.В.Смолянская, О.И.Молчанов. Научные основы синтеза ферритов при термической обработке образцов $FeO \cdot xFe_2O_3$ 161

А.П.Гесь, В.В.Бедотова, К.И.Добинина. Влияние температуры на физические свойства ферритов в области структурных переходов 162

Л.А.Башкиров, В.Г.Лавров, В.И.Савин. Влияние температуры на окислительные свойства ферритов на основе $FeO \cdot xFe_2O_3$ с замещением никелем на сите 163

Н.А.Ландия, Г.Д.Чемпишвили, В.И.Савин, Г.И.Иванова, М.Г.Хундадзе. Исследование кинетики окисления и магнитных свойств ферритов перовскитного типа 164

П.И.Куприянко. Исследование кинетики окисления пористых марганец-цинковых ферритов 165

Н.А.Ландия, Г.Д.Чемпишвили, В.И.Савин, И.И.Иванова, М.Г.Хундадзе. Исследование кинетики окисления ферритов перовскитного типа 166

Н.А.Ландия, Г.Д.Чемпишвили, В.И.Савин, И.И.Иванова, М.Г.Хундадзе. Исследование кинетики окисления ферритов перовскитного типа 166

О.О.Димитриади. Энтальпия и теплоемкость феррита $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ $0 < x < 0,2$ и $0,5$	167
В.Т.Грицyna, В.И.Коновалов, И.И.Марчик. Влияние дефектов структуры на изменение ширины линии ОМР феррогранатов при облучении	168
А.Г.Шаповалов, Л.М.Ибрагимова, А.Я.Нафган, И.П.Павлович, М.Н.Ривкин, В.Е.Совков. Макрокинетическое описание син- теза феррограната иттрия в смесях монодисперсных порош- ков	169
В.Я.Брач, И.А.Зверева. Использование данных о магнитной вос- приимчивости для описания распределения атомов в решетке твердого раствора	170
А.В.Антонов, Е.Г.Костицын, И.Н.Дубровина. Некоторые термоди- намические свойства шпинельных твердых растворов в систе- мах $Sm-Mn-O$, $Sm-Mn-Sm-O$, $Sm-Mn-Al-O$	171
Д.В.Голиков, В.П.Баркатоз, В.Э.Балакирев. Влияние нестехио- метрии на структуру шпинельных твердых растворов системы $Co-Mn-O$, $Ni-Mn-O$	172
М.В.Дмитриев, М.Н.Шипко. Исследование влияния кислородных ва- кансий на электромагнитные параметры ферритов ,	173
Э.Н.Кузнецов, В.Н.Богословский. О влиянии катионного перерас- пределения при высоких температурах на объемные измене- ния в шпинельных кристаллах	174
А.П.Вобов, Е.Г.Костицын. Термодинамика фазовых равновесий в системах $Mn-Al-O$, $Mn-Sr-O$, $Mn-N-O$	175
О.А.Тертышный, П.И.Сорока, Н.В.Паркоменко, Д.П.Бедоренко. Термодинамический анализ плазмохимического процесса син- теза марганец-цинковых ферритовых порошков	176
О.Н.Лавриненко, В.Д.Паркоменко, П.И.Сорока. Термодинамиче- ский анализ плазмохимического синтеза никель-цинковых ферритовых порошков	177
Д.П.Фирсов, Г.Н.Орлов, Г.П.Полов. Условия образования раство- ров ферритов лития, магния, марганца, цинка и кадмия с гаммаоксидом железа	178
В.В.Майзель, Г.П.Полов. Термодинамический расчет активностей компонентов твердого раствора при сложном составе газо- вой фазы	179

В.П.Фирсов, Г.П.Павлов, Роль твердотельных диодов твердого раствора фторита в радио-вакуумных приборах за счет нелинейного сопротивления	180
В.Н.Ожерин, Дебильность нелинейных элементов неорганических материалов со структурными дефектами, дислокациями и гранатами	181
В.Н.Ожерин, Повороточный эффект нелинейных элементов со структурными дефектами, дислокациями и гранатами	182
Х.Б.Толматов, Е.А.Мамин, Влияние флюидов на свойства фторита	183
В.М.Ковалев, П.М.Мельник, Г.М.Сурин, Влияние неоднородности кристаллохимического состава фторита на свойства $ZnF_2 - Al_2O_3 - Ba_2O_3$	184
В.К.Карпачев, Г.М.Сурин, А.А.Давыдов, Структурно-физические свойства соединений и их влияние на свойства твердотельных диодов	185
С.Л.Илькович, О дисперсии нелинейных свойств фторита (CaF ₂) при высокой частоте	186
В.Г.Кузнецов, Н.А.Мельник, В.А.Сидоров, Геттерирование Mg-Fe фторита	187
М.А.Зинков, Влияние структуры фторита в широкой области гомогенности, на свойства в кристаллах фторита	188
М.Н.Лавин, М.А.Зинков, Г.М.Сурин, О влиянии эффективности производства фторитовых кристаллов на СВЧ	189
М.А.Зинков, П.В.Иванов, Влияние дефектов кристаллов твердых растворов в фторите $Ca_2F_2 - BaF_2 - SrF_2$	190
В.М.Вач, В.С.Карсина, В.М.Карпачев, Е.А.Мельник, Г.М.Сурин, Электрохимическо-структурное взаимодействие ионно-электронных структур в живых-соединениях фторита	191
П.П.Киринзон, А.А.Мельник, Е.А.Сидорова, В.М.Сурин, О влиянии электромагнитного излучения на структуру электрохимически-полупроводниковых структур фторита-матрицы фторита	192
В.М.Таланов, Кристаллохимия и свойства фторита в кристаллах и поликристаллах	193
А.А.Поляков, А.А.Урсава, В.П.Урсава, Физические и методы оценки технологических параметров фторитовых материалов	194

Б.Я.Сухаревский, А.М.Гавриш, А.Е.Соловьева. Твердые раство- ры замещения-внедрения-вычитания в координационных кри- сталлах	195
В.Я.Сухаревский. Термодинамика фазовых переходов I рода, свя- занных с процессами упорядочения и разупорядочения	196
Р.Ф.Горбанов, Р.Г.Захаров, Г.Н.Орлов, А.А.Цветкин. Магнит- ные свойства и кристаллохимия лантановых твердых раство- ров в системе $LiFeMnO_4/c$ / $MnFe_2O_4/1-c$	197
А.С.Москвин, А.П.Агафонов, М.М.Лукина, Т.Л.Овчинникова. Маг- нитные свойства никель-содержащих ортоферритов	198
А.М.Белошин, Н.В.Кобря, Н.Е.Кузьмина, В.И.Николаев, В.П.Тыш- кин, А.М.Шипилин. Методы улучшения свойств магнитомягких ферритов	199
О.Г.Вербицкий, П.П.Киричок, Н.В.Кобря. Термомагнитная обработ- ка магнитомягких ферритов	200
В.В.Петров, Ю.Г.Чукалкин, И.Н.Дубровина, В.Н.Голицкий. Струк- турные и магнитные превращения в хромитах магния и меди при облучении	202
А.А.Бабицына, Т.И.Конешова, Л.И.Королева, В.Т.Калинников. К вопросу об областях гомогенности на основе $LuCr_2Se_4$	202
С.Ю.Загинайченко, Э.А.Матисина. Ферро-, антиферро- и ферримаг- нитный порядок в атомноупорядоченных сплавах гексагональ- ной структуры	203
И.Н.Дубровина, А.В.Антонов, В.Ф.Балакирев. Неэстехиометрия как фактор, определяющий структуру манганита меди	204
Г.А.Китаев, А.В.Устьянцева, В.А.Бабко, В.Д.Третько, Н.К.Була- тов. Получение тонких магнитно-оптических пленок со стру- ктурой граната из водных растворов солей металла	204
И.А.Салтыкова. Неэстехиометрия и магнитные свойства феррита цинка	205
О.Г.Вербицкий, Н.В.Кобря, А.А.Косарев, А.Н.Мень. Одноосная и однонаправленная наведенная магнитная анизотропия в фер- ритах группы ВН	206
Н.В.Кобря, А.А.Косарев, А.Н.Мень, Г.К.Михайлов. Гетерогенный ферритовый сердечник со смещенной петлей гистерезиса	206

Д. В. Павлов, И. В. Кривошарый, А. А. Цурин, Роль микстурированного R-Fe обмена в формировании шпиннелла света ортоферрита гало-лития	207
Н. Н. Олейников, Ю. Д. Третьяков, Термодинамический анализ химических взаимодействий в системе	207
Ю. Г. Чукалкин, Я. В. Петров, Взаимодействие в дефицитном Ba Fe ₁₂ O ₁₉	208