

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Южно-Уральский государственный университет»

(Национально-Исследовательский Университет)

Институт Естественных и точных наук

Кафедра «Физическая электроника»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент:

« ____ » _____ 2017г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

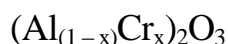
Заведующий кафедрой,

д.т.н. профессор

_____ С.Ю. Гуревич

« ____ » _____ 2017г.

ОСОБЕННОСТИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ



ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ

ЮУрГУ-11.04.04.2017.402.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
к.х.н

_____ В.Е. Гладков

« ____ » _____ 2017г.

Нормоконтроллер, доцент, к.т.н.:

_____ Н.С. Колмакова

« ____ » _____ 2017г.

Автор работы, студент (ЕТ-263)

_____ Е.А. Серова

« ____ » _____ 2017г.

АННОТАЦИЯ

Серова Е.А Особенности тонкой
структуры твердых растворов
(Al_(1-x)Cr_x)₂O₃. – Челябинск: ЮУрГУ,
ЕТ-263, 2017. - 36 с., 8 ил., 7 табл.,
библиографический список - 12 наим.,
8 прил.

Тема дипломной работы – «Особенности тонкой структуры твердых растворов (Al_(1-x)Cr_x)₂O₃». Магнетохимия изучает магнитные свойства основных состояний ионов металлов. Учет обменного взаимодействия в обменно-связанной паре (Meⁿ⁺- Meⁿ⁺) из одинаковых ионов в составе твердого раствора с использованием модели ГДВФ (модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека) позволяет рассчитать величину магнитного момента пары и его зависимость от температуры. Решение такой задачи при магнетохимических исследованиях позволяет теоретически рассчитать величину магнитной восприимчивости (χ_{Me}) статистически-однородного твердого раствора, а при сопоставлении с экспериментальными данными сделать заключение о природе обменного взаимодействия и состоянии тонкой структуры твердого раствора.

					11.04.04.2017.402 ПЗ ВКР			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Серова Е.А</i>				Особенности тонкой структуры твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Провер.</i>	<i>Гладков В.Е</i>							
<i>Н. Контр.</i>	<i>Колмакова Н.С</i>					ЮУрГУ кафедра ФЭ		
<i>Утверд.</i>	<i>Гуревич С.Ю</i>							

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОРУНДА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ (Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃).....	6
1.1 Области применения кристаллов корунда и твердых растворов на его основе в современной технике.....	6
1.2. Кристаллическая структура корунда.....	8
1.3. Условия образования твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃ и дефекты их кристаллического строения	10
1.4. Особенности тонкой структуры твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃	12
2 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃	14
2.1. Анализ статистической однородности твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃ в рамках теории беспорядоченного «магнитного разбавления».....	16
2.2. Анализ статистической однородности твердых растворов в рамках теории беспорядоченного «магнитного разбавления» с учетом модели ГДВФ.....	22
2.3. Особенности формирования тонкой структуры твердых растворов в зависимости от содержания Cr ₂ O ₃	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	31
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	32
ПРИЛОЖЕНИЯ	33
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Физические константы и единицы.....	33
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Характеристика исходных оксидов.....	33
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Магнитные свойства твердых растворов (Al _(2-x) Cr _x) ₂ O ₃	33
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Оценка статистической однородности твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃ в рамках теории статистически- беспорядоченного магнитного разбавления.....	34
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃ от состава.....	35
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Расчетные значения функции f (J/кБТ).....	35
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Оценка статистической однородности твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃ в рамках модели ГДВФ.....	35
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Сопоставление результатов оценки статистической однородности твердых растворов (Al _(1-x) Cr _x) ₂ O ₃ с литературными данными	36

					11.04.04.2017.402 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОРУНДА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$)

В данной главе представлен литературный обзор по кристаллической структуре оксида алюминия: полиморфная модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (минералогическое название природных монокристаллов – корунд, а синтетических – лейкосапфир) и условиям образования твердых растворов на его основе $[\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x]_2\text{O}_3$. В зависимости от содержания Cr_2O_3 твердые растворы имеют цвет от бледно-розового до темно-красного, их именуют рубинами различной окраски. Рассмотрены проблемные вопросы по строению кристаллической структуры и статистической однородности твердых растворов. На основании анализа литературных данных определена задача настоящей работы.

1.1. Области применения кристаллов корунда и твердых растворов на его основе

Монокристаллы корунда и изоморфные твердые растворы на его основе $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Me}_x)_2\text{O}_3$, где Me – Cr, Ti, Fe, Mn и др., получаемые различными вариантами тигельных и бестигельных методов синтеза, более прозрачны по сравнению с природными и характеризуются высоким коэффициентом преломления при соответствующей огранке.

Высокая твердость и значительное сопротивление износу дают возможность применять их в качестве исходных материалов для точных технических камней. Разновидности корунда и твердых растворов на его основе, кроме их ценности как материала для ювелирных изделий, обладают определенными свойствами, которые делают их исключительно важными для многих целей.

Лейкосапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, например, не порист, это позволяет использовать его в системах высокого вакуума. Он имеет хорошую механическую прочность и химическую стабильность, причем эти свойства не изменяются со временем. Лейкосапфир пропускает инфракрасное излучение и имеет малые потери в микроволновой области, что делает его пригодным для использования в оптических приборах микроволновой области, например, в магнетронах и клистронах, в линиях задержки.

Лейкосапфировые пластины различного сечения обладают диэлектрическими свойствами и поэтому применяются в качестве подложек для интегральных схем. Благодаря большой прочности лейкосапфировые нити (усы) различного сечения применяются как армирующий материал при из-

готовлении композиционных материалов для деталей тепловых машин. Слабое поглощение ультразвука дает возможность использовать лейкосапфировые нити в волноводах преобразователей, в качестве световодов в волоконной оптике и для изготовления микрохирургических лазерных инструментов.

Твердые растворы $[Al_{(1-x)}Cr_x]_2O_3$ именуемые рубинами кроме ювелирной промышленности, широко использовались в различных областях оптики, точной механике, и других отраслях современной технике. Начиная с 1960 г., когда американский физик Мейман открыл эффект лазерного излучения на кристаллах рубина, определилась совершенно новая область потребления этой разновидности монокристаллов. Бурное развитие квантовой электроники, оптики, радиоэлектроники, космической техники, точного машиностроения, металлообрабатывающей промышленности потребовало высококачественных моно- и поликристаллов корунда и твердых растворов на его основе. В связи с этим круг исследований по получению данных материалов значительно расширился.

К настоящему времени заметное развитие получила техническая сторона вопроса, улучшена и модифицирована конструкция печей, освоены методы исследования совершенства кристаллов, в условиях промышленности отработан и частично автоматизирован технологический процесс; повышена культура производства.

Однако в технологических процессах получения монокристаллов корунда и особенно твердых растворов на его основе в ряде случаев преобладает эмпиризм. Правильность подобранных режимов технологического процесса и исходного состава шихты независимо от метода синтеза контролируется: степенью химической однородности, состоянием тонкой структуры и стехиометрического состава, физико-механическими свойствами. Такое положение, обусловлено тем, что синтез кристаллов корунда и твердых растворов на его основе происходит при температурах (2500 – 2600) К. Это способствует таким явлениям как термическая диссоциация, нарушение стехиометрического состава, выгорание добавок легирующих оксидов и т. д. Кроме того, расплав, как правило, является электролитом, способным активно взаимодействовать со стенками тигля, что приводит к коррозии и загрязнению кристаллов. При синтезе монокристаллов в вакууме неизбежно присутствуют низшие оксиды, такие как AlO , Al_2O являющиеся сильными восстановителями. При синтезе по методу Вернейля основную роль играет химический состав пламени (отношение $H_2 : O_2$), в факеле когда протекает процесс образования кристалла.

Таким образом, пути подбора исходного состава шихты для различных вариантов синтеза твердых растворов на основе корунда оказываются очень трудоемкими. Для решения этой проблемы необходима четко установленная взаимосвязь между: исходным составом шихты – методом синтеза – состоянием тонкой структуры получаемых кристаллов.

1.2. Кристаллическая структура корунда

Кристаллы корунда относятся к тригональной системе (класс симметрии – дитригонально-скеленоэдрический $\bar{3}m$), имеют зеркально-поворотную ось шестого порядка $\bar{6}$ (равную тройной инверсионной оси $\bar{3}$), три оси второго порядка 2, три плоскости симметрии m и центр симметрии $\bar{1}$. Кристаллическая решетка корунда образована ионами кислорода и алюминия [3]. Ионы кислорода располагаются слоями в плотной гексагональной упаковке, а алюминия между слоями ионов кислорода, занимая $2/3$ октаэдрических пустот. Хотя элементарную ячейку корунда можно описать как примитивную ромбоэдрическую, но более удобно рассматривать гексагональную, трижды примитивную ячейку, исходя из расположения октаэдрических пустот. На (рис. 1. а) показаны векторы гексагональной ячейки на базисной плоскости, а на (рис. 1. б) – строение элементарной ячейки, правильно описывающей положение катионов в направлении оси C .

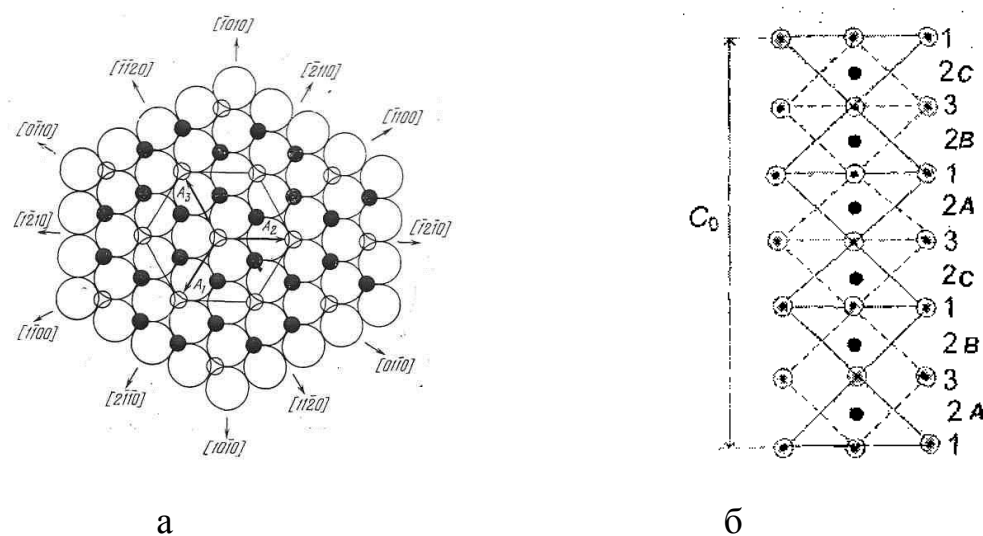


Рис. 1. Расположение ионов в плоскости базиса (0001) в структуре корунда [3]. Черные кружки – ионы алюминия, светлые кружки – ионы кислорода (малые – в плоскости чертежа, большие под плоскостью чертежа) – (а). Чередование слоёв кислорода и алюминия вдоль главной оси симметрии – (б)

Эти две гексагональные ячейки повернуты относительно друг друга на угол 30° вокруг оси C . Исходя из этого, направление плотной упаковки для ионов кислорода в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $[10\bar{1}0]$ в то время как для металлов, имеющих гексагональную решетку, плотноупакованным направлением является направление $[11\bar{2}0]$. Хотя расположение ячеек ионов алюминия и

октаэдрических пустот между каждой парой кислородных слоев идентично, индивидуальные ячейки смещаются одна относительно другой вдоль линий, параллельных плотноупакованным направлениям.

Величина смещения для различных слоев всегда постоянна и соответствует расстоянию между ионами кислорода. При этом необходимо отметить, что смещение может быть описано относительно любого из трех направлений $[10\bar{1}0]$, $[0\bar{1}10]$, $[\bar{1}100]$ но не относительно обратных. Это условие поддерживается только в том случае если нижний слой условно считать закрепленным, а верхние слои смещать. Таким образом, если положение любого слоя будет обозначено буквой А (см. рис. 1. а, б), то октаэдрическая пустота сдвинется в положение В во втором слое, в положение С – в третьем слое и обратно в положение А – в четвертом слое. Наиболее удобно описывать полную структуру стенографической системой обозначения [2].

Если отметить положение слоев кислорода цифрами 1 и 3, а октаэдрические промежутки между различными слоями символами 2А, 2В, 2С, то описание пространственного распределения кислородных и алюминиевых слоев будет соответствовать положениям 1,2А,3,2В,1,2С,3,2А,1,2В,3,2С... (см. рис. 1. б). Стенографическая запись позволяет выделить два типа ячеек. Первая ячейка носит название морфологической, а вторая - структурной ячейки. Для морфологической гексагональной ячейки $C_M = 1,365 \text{ \AA}$, в то время как значение для структурной ячейки $C_0 = 2,733 \text{ \AA}$. Если приравнять C_0 и C_M , то получим, что $C_0 = 2C_M$. Соотношение между морфологической и структурной ячейками представлено на (рис. 2).

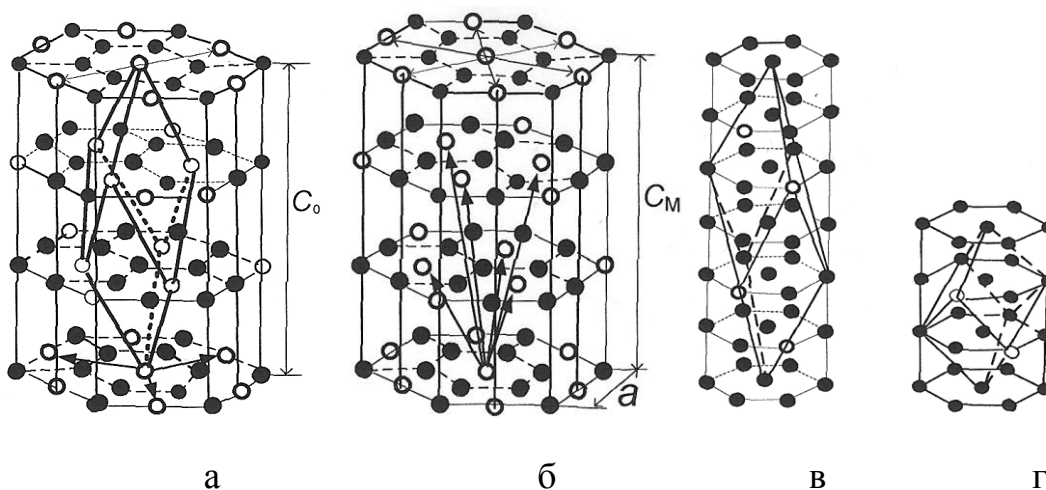


Рис. 2. Элементарные кристаллические ячейки корунда [3]: а – структурная; б – морфологическая; соотношение между структурной (в) и морфологической (г) ячейками

Принимая во внимание, что пространственная группа $R3C$, то в

морфологической и структурной ячейках можно выделить еще по элементарной ромбической ячейке (см. рис.2, в, г).

Как известно, для плотной гексагональной упаковки шаров отношение параметров (c/a) должно быть равно 1,63, тогда как в реальной структуре 1,58. Для идеальной упаковки выделенной структурной ромбоэдрической ячейки угол при вершине должен составлять $53^{\circ}47'$, а наблюдаемый экспериментально $55^{\circ}17'$. Отклонение от идеальной упаковки шаров, установленное экспериментально, объясняется [3] сильным электростатическим взаимодействием ионов обоих знаков.

1.3. Условия образования твердых растворов $\alpha-(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$ и дефекты их кристаллического строения

В соответствии с диаграммой состояния (рис. 3. а) Cr_2O_3 неограниченно растворяется в $\alpha-Al_2O_3$. Ионы Cr^{3+} в кристаллической решетке $\alpha-Al_2O_3$, согласно статистическим закономерностям, замещают ионы Al^{3+} и находятся в окружении тригонально искаженных октаэдров из шести ионов O^{2-} .

Дефектность кристаллической структуры синтетических монокристаллов получаемых различными вариантами тигельных и бестигельных методов синтеза, ($\alpha-Al_2O_3$ – лейкосапфира и твердых растворов на его основе $\alpha-(Al_{(1-x)}Me_x)_2O_3$ с содержанием $Me_2O_3 \leq 3$, где $Me \Rightarrow Cr^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}$), была предметом многочисленных исследований. В настоящее время принято характеризовать состояние структуры плотностью дефектов кристаллического строения и статистикой распределения ионов Me^{3+} в кристаллической решетке твердых растворов $\alpha-(Al_{(1-x)}Me_x)_2O_3$.

Вопросы природы и плотности дефектов кристаллического строения изучены достаточно полно и обобщены в [3]. Разработан ряд методов по избирательному травлению и полировке некоторых кристаллографических граней корунда. На (рис. 3. б) представлен вид фигур травления в местах выхода дислокаций на различные кристаллографические плоскости.

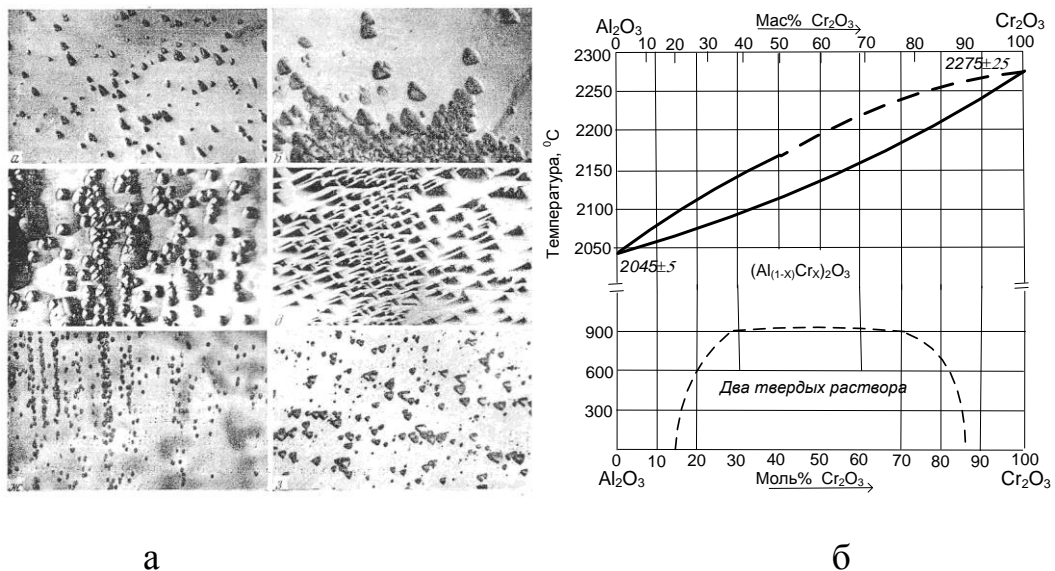


Рис 3. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ – (а). Фигуры травления выходов дислокаций на различных гранях [3] – (б): *а* – $(00\bar{2}1)$, H_3PO_4 , лейкосапфир ($\times 80$); *б* – (0001) H_3PO_4 , лейкосапфир ($\times 200$); *в* – то же, рубин бледно-розовый ($\times 200$); *г* – $(11\bar{2}0)$, KHSO_4 , лейкосапфир ($\times 80$); *д* – $(11\bar{2}0)$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, лейкосапфир ($\times 200$); *е* – то же, рубин бледно-розовый ($\times 200$); *ж* – $(10\bar{1}0)$, KHSO_4 , лейкосапфир ($\times 80$); *з* – $(10\bar{1}2)$, H_3PO_4 , лейкосапфир ($\times 80$); *и* – (1011) , $\text{KHSO}_4 + (\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF})$, лейкосапфир ($\times 80$)

В соответствие с диаграммой состояния (рис. 3.а) твердые растворы с содержанием $\geq 16,6$ моль% Cr_2O_3 неустойчивы и распадаются при $T \leq 1200$ К. Скорость распада при нормальных условиях незначительна, но существенно возрастает в гидротермальных [4]. По мнению ряда авторов, механизм распада спиноидальный и происходит по схеме: статистически однородный твердый раствор \Rightarrow промежуточная модулированная фаза \Rightarrow равновесные фазы.

Твердые растворы с содержанием $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 16,6$ моль% устойчивы. Параметры их кристаллической решётки возрастают с увеличением концентрации Cr_2O_3 . Однако относительно вида этой зависимости в литературе нет единого мнения. На основании результатов исследования спеченных образцов в ряде случаев установлено, что ход зависимости параметров кристаллической решетки твердых растворов системы ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$) соответствует правилу Вегарда. Однако в ряде других работ указывается на отрицательные отклонения от линейности во всем интервале концентраций Cr_2O_3 .

Знак отклонений от линейного хода зависимости, описываемого правилом Вегарда, можно определить по знаку критерия Фриделя, определяемого из равенства:

$$F = (\xi_2 - \xi_1)(r_2 - r_1), \quad (1.1)$$

где r_2 и r_1 - ионные радиусы Cr^{3+} и Al^{3+} , а ξ_2 и ξ_1 коэффициенты сжимаемости Cr_2O_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно. На основании измерений упругих свойств $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 установлено, что ($F > 0$), это предполагает положительные отклонения от линейного хода зависимости, определяемого правилом Вегарда. Неспособность критерия Фриделя предсказать правильную кривизну, согласно [3], может быть связана со спецификой тонкой структуры твердых растворов, а именно наличием обменно-связанных структурных пар ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) располагающихся вдоль оптической оси.

1.4. Особенности тонкой структуры твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$

В разделе (1.2) отмечалось, что элементарная ячейка корунда образована из ионов кислорода образующих плотную упаковку ...АВАВАВ..., а трехвалентные ионы алюминия заполняют две трети октаэдрических пустот, лежащих в направлениях $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 4а). Группы из трех ионов кислорода образуют общую плоскость из двух смежных октаэдров, и каждый из этих октаэдров связан с одной и той же парой ионов алюминия. Пары заселенных октаэдров, чередуясь с одним незаселенным, создают винтовые оси (3_1), характеризующих так называемый корундовый мотив упаковки вдоль оси (C) . Схема расположения структурных единиц вдоль оси (C) через 6 слоев ионов кислорода с шестью промежуточными слоями ионов алюминия представлена на (рис. 4а).

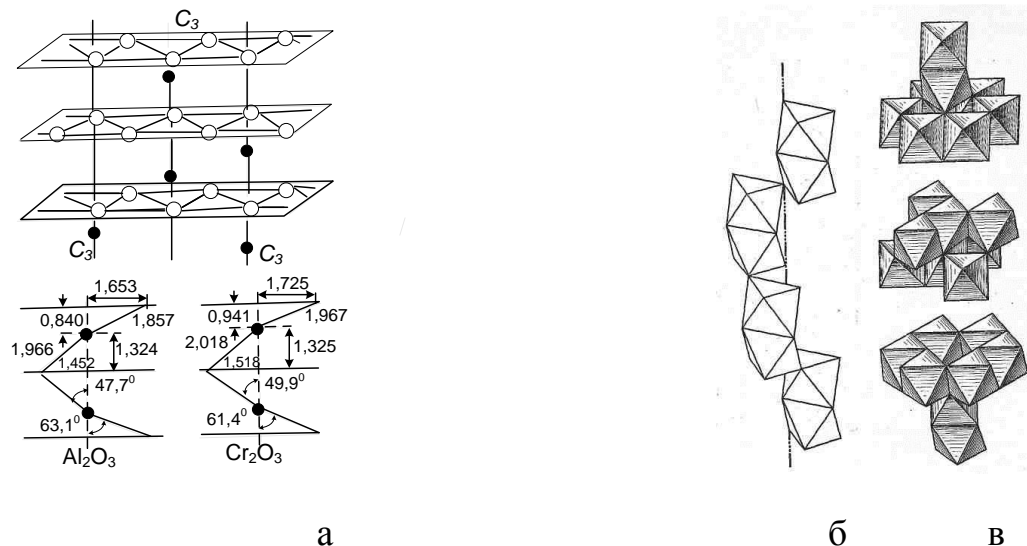


Рис. 4. Чередование слоев ионов кислорода (плоскости), алюминия и хрома (черные кружки) вдоль главной оси симметрии – (а). Винтовая ось (3_1) из спаренных октаэдров – (б); Элементарный ромбоэдр из октаэдров [3]

Кристаллическая решётка Cr_2O_3 изоморфна структуре корунда. Каждый ион хрома окружен шестью ионами кислорода, т. е. также находится в шестерной координации. При образовании твердого раствора ионы Cr^{3+} в кристаллической решетке корунда замещают часть ионов алюминия Al^{3+} . В соответствие со статистическими закономерностями ионы хрома могут располагаться в смежных октаэдрах. В этом случае в структуре твердого раствора вдоль оси (С), будут образовываться пары ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$). На присутствие пар ионов ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) впервые указано в работе [5] при анализе спектров люминесценции твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ с содержанием $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 0,25$ моль%. Авторы [5] отмечают, что интенсивность спектра позволяет считать, что доля ионов хрома образующих пары ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$), существенно превышает ту, которая бы имела место в случае проявления статистических закономерностей. Однако количественной оценки избыточных пар из ионов ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) и используемой статистики для установления отклонений от статистической однородности авторы [5] не приводят.

Количественная оценка статистической однородности твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ впервые проведена в работах [6, 7] по результатам магнетохимического анализа в рамках модели «статистически беспорядоченного магнитного разбавления». Недостатком данного метода является то, что признавая факт неизбежного существования обменного взаимодействия между ионами хрома в составе твердого раствора, он не позволяет такими же простыми средствами однозначно установить природу этого взаимодействия. Авторы в [6, 7], отмечая неопределенность в отношении выбора вида обменного взаимодействия и координационного числа в металлической подрешетке при оценке статистической однородности твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ приходят к противоположным выводам.

Учет обменного взаимодействия в паре ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) возможен только с использованием модели ГДВФ (модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека). Решение такой задачи при магнетохимических исследованиях позволяет провести количественный анализ статистической однородности твердых растворов $\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$.

Задачу настоящей работы составляет магнетохимический анализ, статистической однородности твердых растворов в зависимости от состава, в рамках модели «статистически беспорядоченного магнитного разбавления» с учетом основных положений модели ГДВФ.

2 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$

Магнитная восприимчивость – это просто численная мера отклика материала на приложенное внешнее магнитное поле. Вещества, называемые диамагнетиками, выталкиваются магнитным полем. Напротив парамагнетики, втягиваются в него, и поэтому их вес увеличивается во внешнем поле. На этом и основаны классические методы измерения магнитной восприимчивости – метод Фарадея и метод Гюи. Магнитная восприимчивость диамагнитных веществ не зависит от температуры, а парамагнитных зависит от температуры и подчиняется закону Кюри, когда в них отсутствуют обменные взаимодействия между парамагнитными ионами в диамагнитной матрице. Примером веществ подчиняющихся закону Кюри являются парамагнитные соли $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2Mn(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$, $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и др. В этих веществах, парамагнитные ионы Cr, Mn, Gd находятся на расстояниях больше чем параметры кристаллической ячейки и между ними нет обменного взаимодействия.

При образовании «идеального» твердого раствора парамагнитных ионов в диамагнитной матрице (когда в их структуре будут присутствовать только одиночные ионы) магнитная восприимчивость будет описываться законом Кюри ($\chi_{од} = C/T$), а постоянная Кюри определяется из равенства:

$$C = \frac{N_{Me^{n+}} \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B}, \quad (2.1)$$

где $N_{Me^{n+}}$ – количество парамагнитных ионов в составе твердого раствора; $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Т – магнетон Бора; g – фактор спектроскопического расщепления ($g \approx 2$ – для ионов 3d металлов); $g^2 S(S+1) = p^2$ – число магнетонов Бора на ион Me^{n+} при условии, что орбитальная составляющая магнитного момента полностью «заморожена»; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

После подстановки в (2.1) величин фундаментальных постоянных

$$C = \frac{[6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}][9,27 \times 10^{-24} g^2 S(S+1)]}{3[1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}]} \times c_{Me^{n+}}, \quad (2.2)$$

и замены T^2 на Дж/см^3 равенство (2.2) принимает вид:

$$C = 0,125 g^2 S(S+1) c_{Me^{n+}} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (2.3)$$

где $c_{Me^{n+}}$ – мольная доля парамагнитных ионов в составе твердого раствора.

Разделив это выражение на абсолютную температуру, получим объемную

молярную магнитную восприимчивость,

$$\chi_{\text{од}} = \frac{0,125g^2S(S+1)}{T} \times c_{\text{Me}^{n+}} - \chi c_{\text{Me}_x\text{O}_y} \text{ см}^3/\text{моль} \quad (2.4)$$

«идеального» твердого растворов из парамагнитных ионов (Me^{n+}) в диамагнитной матрице Me_xO_y .

При делении первого слагаемого в (2.4) на молекулярную массу растворяемого вещества получим выражение для удельной магнитной восприимчивости:

$$\chi_{\text{од}} = \frac{0,125g^2S(S+1)}{T \times \text{ММ}} \times c_{\text{Me}^{n+}} - \chi c_{\text{Me}_x\text{O}_y} [\text{см}^3/\text{Г}], \quad (2.5)$$

где: ММ – молекулярная масса; $\chi_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ – диамагнитная восприимчивость матрицы твердого раствора; $(c_{\text{Me}^{n+}}, c_{\text{Me}_x\text{O}_y})$ – весовые доли растворяемого вещества и диамагнитного оксида в составе твердого раствора.

При наличии в структуре твердых растворов обменно-связанных парамагнитных ионов магнитная восприимчивость вещества описывается законом Кюри-Вейсса [2], получаемым при незначительной модификации закона Кюри введением поправочного члена (θ – постоянной Вейсса), имеющей размерность температуры. Если энергия обменного взаимодействия между парамагнитными ионами ($J < 0$), то поправка отрицательна ($-\theta$), в случае ($J > 0$) поправка (θ) положительна.

$$\chi = \frac{C}{T \pm \theta} \quad (2.6)$$

По физическому смыслу постоянная Вейсса учитывает зависимость магнитного момента обменно-связанной пары от температуры. Энергия обменного взаимодействия в ферромагнетиках ($J > 0$), а в антиферромагнетиках ($J < 0$). Связь поправочного коэффициента при ($\theta \approx T_C$) с величиной энергии обменного взаимодействия определяется из равенства [2]:

$$\pm J = \frac{3k_B T_C}{2zS(S+1)}, \quad (2.7)$$

где – T_C – температура Кюри для ферромагнетиков, либо температура Нееля для антиферромагнетиков, z – координационное число.

2.1. Анализ статистической однородности твердых растворов

$(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$ в рамках теории беспорядоченного «магнитного разбавления»

Теория беспорядоченного «магнитного разбавления» разработанная Элиотом и Хиппом [1] применительно к анализу статистической однородности твердых растворов $(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$ впервые была использована в работах С. М. Ария и его сотрудников [6,7]. Методика анализа основана на следующих положениях.

По результатам измерения величины удельной магнитной восприимчивости твердого раствора (χ_{TP}), рассчитывается (см. прилож. 1, табл. 2) ориентационная магнитная восприимчивость ($\chi_{Cr^{3+}}^{Op}$) на грамм-моль Cr_2O_3 по формуле:

$$(\chi_{Cr^{3+}}^{Op})_{эксп} = \frac{\chi_{TP} - c_{Al_2O_3} \chi_{Al_2O_3}}{c_{Cr^{3+}}}, \quad (2.8)$$

где χ_{TP} – магнитная восприимчивости, установленная в результате экспериментов; $c_{Cr^{3+}}$ и $c_{Al_2O_3}$ – концентрации Cr_2O_3 и оксида алюминия в составе твердого раствора; $\chi_{Al_2O_3} = -0,32 \times 10^{-6}$ см³/г магнитная восприимчивость Al_2O_3 .

Из формулы (2.8) следует, что при ($c_{Cr^{3+}} \Rightarrow 0$), $\chi_{Cr^{3+}}^{Op} \Rightarrow \infty$ или к какому-то конечному пределу, величину которого можно найти графической интерполяцией на бесконечное разбавление. Учитывая, что основной физической причиной возрастания $(\chi_{Cr^{3+}}^{Op})_{эксп}$ с уменьшением концентрации ионов Cr^{3+} в составе твердого раствора является степень «магнитного разбавления Cr_2O_3 », авторы [6,7] рассматривают величину ориентационной составляющей магнитной восприимчивости как аддитивную сумму:

$$\chi_{Cr^{3+}}^{Op} = \sum_i a_i \chi_i, \quad (2.9)$$

где: a_i – доля магнитоактивных ионов входящих в состав кластерных группировок из i -ионов Cr^{3+} , в структуре твердого раствора.

В предположении статистически-беспорядоченного распределения ионов хрома доля его ионов – одиночек, не имеющих соседних ионов Cr^{3+} , составляет

$$a_1 = c(1 - c)^z, \quad (2.10)$$

где c – доля ионов парамагнетика в составе твердого раствора;

z – координационное число субрешётки атомов металла.

Доля ионов парамагнетика, входящих в состав парных образований,

$$a_2 = zc^2(1 - c)^{(2z-2)}. \quad (2.11)$$

Авторы [6,7] отмечают, что формулы (2.10 и 2.11) справедливы для кристаллической решетки корунда, поэтому в области содержаний $\leq (6 - 7)$ моль% Cr_2O_3 можно практически считаться лишь с наличием одиночных ионов (Cr^{3+}) и ионов входящих в состав пар и троек, т.е. полагать, что ($a_3 = 1 - a_1 - a_2$). Тогда согласно (2.9) получаем равенство:

$$(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}} = a_1\chi_1 + a_2\chi_2 + a_3\chi_3, \quad (2.12)$$

позволяющее рассчитать величину ориентационной магнитной восприимчивости твердых растворов в предположении образования статистически-однородного твердого раствора и сопоставить её величину с таковой установленной экспериментально. При этом для количественного расчета ($\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}}$ приняты следующие условия.

Магнитная восприимчивость пар ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ см. рис. 4.а) параллельных оси (C) принимается равной нулю ($\chi_2 = 0$), а расчетная величина определяется из равенства:

$$(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}} = (a_1\chi_1 + a_3\chi_3), \quad (2.13)$$

где ($\chi_3 = \chi_1/3$). Таким образом для расчета ($\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}}$ необходима только величина (χ_1) которую авторы находят при экстраполяции изотермы [$(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}}$ – состав при $T = 80 \text{ K}$] к нулевой концентрации Cr_2O_3 .

Применение вышеизложенной методики для оценки статистической однородности твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ в зависимости от состава приводят к противоположным выводам. Такое положение авторы [6, 7] объясняют неопределенностью в выборе координационного числа ($z = 1$, либо $z = 9$) определяющим величину a_1 , a_2 и a_3 (см. формулы 2.10, 2.11) и природы обменного взаимодействия (косвенное либо прямое) между ионами хрома образующими группировки. Рассмотрим результаты анализа в таких вариантах подробнее.

В [6] проведена оценка статистической однородности с координационным числом ($z = 9$) соответствующему, по мнению авторов, косвенному обменному взаимодействию. В этом случае отмечается, что расчетные значения ($\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}}$ достаточно близки к экспериментальным ($\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}}$. На основании этого авторы делают вывод, что распределение ионов хрома в структуре твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ с содержанием (1,9 - 17,4) моль% Cr_2O_3 близко к статистически-

беспорядоченному. На основе такого вывода дают заключение о том, что в кристаллической решетке Cr_2O_3 нет прочных связей между ионами ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$), следовательно, разбавление данного оксида оксидом алюминия должно обеспечить распределение ионов хрома близкое к статистически-беспорядоченному.

Если принять ($z = 1$), т. е. считать, что основное значение имеет прямое обменное взаимодействие совмещенное с косвенным, то в [7] отмечается что рассчитанные значения $(\chi_{z=1}^{\text{Cr}^{3+}})_{\text{стат}}$ существенно выше чем экспериментально установленные. Такое расхождение авторы [6,7] связывают с наличием избыточного, по сравнению со статистически вероятным, количеством пар ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) в исследованных твердых растворах, и дают их количественную оценку величиной соотношения обозначенной как $(a_2^{\text{эксп}} / a_2^{\text{стат}}$, см. прилож. 4, табл. 2). С увеличением температуры она несколько уменьшается, однако, порядок величины остается неизменным. Экстраполяция зависимостей $[(a_2^{\text{эксп}} / a_2^{\text{стат}}) - \text{состав твердого раствора}]$ до содержания $\leq 0,25$ моль% Cr_2O_3 приводит к величине искомой кратности равной десяти для всех температур. В этом случае автор [7] отмечает, что такое соотношение находится в хорошем соответствии с данными работы [5], где по результатам анализа спектров свечения и релаксации твердых растворов с содержанием $\leq 0,25$ моль% Cr_2O_3 впервые было отмечено, что число пар существенно больше, чем получаемое по статистическим расчетам.

Вышеизложенные результаты по оценке статистической однородности твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ и сделанные авторами [6,7] выводы не лишены критических замечаний, сводящихся к следующим вопросам.

1. При изложении результатов анализа статистической однородности твердых растворов авторы [6,7] ограничиваются только качественными сравнениями. Например в [6]: «при ($z = 9$) расчетные значения $(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}}$ достаточно близки к величине $(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}}$ установленной экспериментально а, следовательно, твердые растворы $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ вне зависимости от состава близки к статистически однородным». Напротив в [7], «при ($z = 1$) расчетные значения $(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}}$ существенно выше чем установленные экспериментально $(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}}$ » следовательно твердые растворы статистически неоднородны. Отклонения от статистической однородности автор [7] характеризуют величиной соотношения $(a_2)_{\text{эксп}} / (a_2)_{\text{стат}}$ [см. прилож.4 табл. 2] которая оказывается зависимой не только от состава твердого раствора но и температуры. При этом, из какого равенства (уравнения) определена величина $(a_2)_{\text{эксп}} / (a_2)_{\text{стат}}$ информация отсутствует.

Отсутствие количественных данных и анализа физического смысла, используемых величин, существенно затрудняет восприятие результатов, на основании которых сделаны основные выводы и заключение. В связи с этим нами был проведен самостоятельный анализ на основе теоретических

положений [1] и экспериментальных результатов по зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов $(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$ от состава и температуры, представленных в работах [6, 7].

Из физического смысла параметра (χ_1) входящего в уравнение (2.12) следует, что эффективный магнитный момент одиночных ионов Cr^{3+} не зависит от температуры, следовательно, величина (χ_1) определяется не экстраполяцией а из закона Кюри $(\chi_1 = 2.34 \times 10^{-2}$ при $T = 80$ К). Аналитический ход зависимостей χ_2 и χ_3 от температуры и их положение относительно экспериментально установленной изотермы $[(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{эксп} - \text{состав при } T = 90 \text{ К}]$ авторам [6, 7] неизвестен. Принятое допущение $\chi_3 = \chi_1/3$ оправдано только для случая при $(T \Rightarrow 0)$. Поэтому расчетная формула (2.12) принимает вид:

$$(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{стат} = 0,78 \times 10^{-2} (3a_1 + a_3) + \chi_2 a_2, \quad (2.14)$$

где принято, что $(\chi_2 = 0)$. Результаты расчетов величины $(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{стат}$ по равенству (2.14) для случая $(z = 9)$ и $(z = 1)$ представлены (см. прилож. 5, табл. 3).

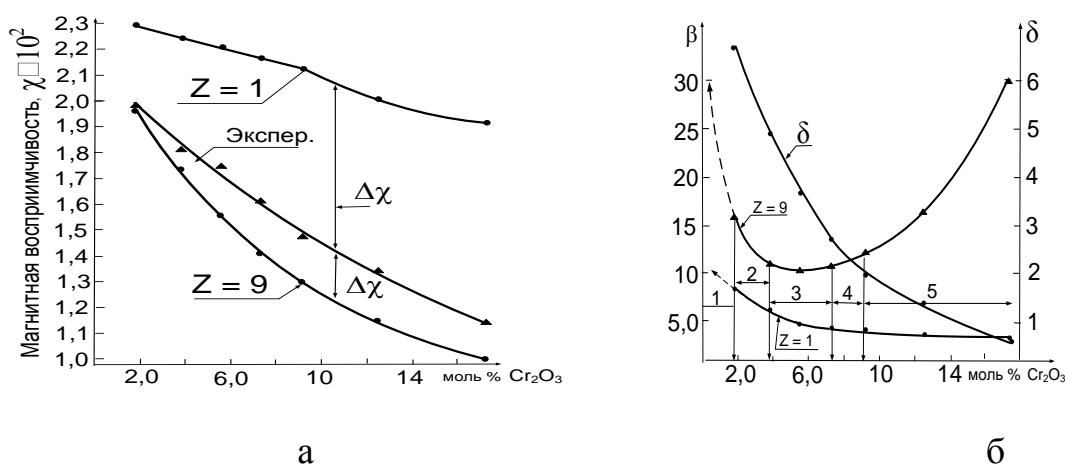


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости от состава твердых растворов при $T = 80$ К – (а). Зависимость показателей статистической неоднородности β и коэффициента $\delta = (a_2)_{стат}^{z=9} / (a_2)_{стат}^{z=1}$ от состава твердых растворов

Сопоставление изотерм [рис. 5. а – теоретической $(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{стат}$ – при условии что $(z = 9)$ с экспериментальной $(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{эксп}$] показывает, что расчетные значения «достаточно близки к экспериментальным [6, 7]», но только до

содержания в составе твердых растворов $\leq 3,7$ моль% Cr_2O_3 . Для других составов наблюдаются отклонения $[(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}} - (\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}} = (\Delta\chi) > 0]$ возрастающие с ростом содержания Cr_2O_3 . При этом величина $(\Delta\chi)$ оказывается на порядок больше систематической ошибки $(\Delta\chi = \pm 0.05 \times 10^{-2})$ наблюдаемой при измерении по методу Фарадея.

При условии $(z = 1)$ величина $[(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}} - (\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{стат}} = (\Delta\chi)_{\text{пар}} < 0]$, и автор в [7] рассматривает её как вклад от избыточного количества обменно-связанных пар $(\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+})$ по сравнению со статистически вероятным. Количество избыточных пар оценивает величиной соотношения $[(a_2)_{\text{эксп}}/(a_2)_{\text{стат}}]$, но по какой формуле (равенству) и как она была получена информации нет.

Исходя из физического смысла величины $(\Delta\chi_{\text{пар}})$ [с учетом ненулевого вклада от пар $(\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+})$ параллельных оси C] нами получено соотношение:

$$\beta = \frac{|\Delta\chi_{\text{пар}}|_{\text{эксп}}}{(\Delta\chi_{\text{пар}})_{\text{стат}}} = \frac{\chi_2(a_2)_{\text{эксп}}}{\chi_2(a_2)_{\text{стат}}} = \frac{(a_2)_{\text{эксп}}}{(a_2)_{\text{стат}}} \quad (2.15)$$

и для оценки статистической однородности предложено равенство:

$$\beta = \frac{(a_2)_{\text{эксп}}}{(a_2)_{\text{стат}}} = \left[1 \pm \frac{3(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}}}{\chi_1(3a_1 + a_3)_{\text{стат}}} \right] / (a_2)_{\text{стат}} \quad (2.16)$$

При оценке статистической однородности в случае $(z = 1)$, величиной $(a_3)_{\text{стат}}$ можно пренебречь (см. прилож.5 табл. 3) и с учетом, что $(\Delta\chi)_{\text{пар}} < 0$, формула приобретает вид:

$$\beta_{(z=1)} = \frac{(a_2)_{\text{эксп}}}{(a_2)_{\text{стат}}} = \left[1 - \frac{(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}}}{\chi_1(a_1)_{\text{стат}}} \right] / (a_2)_{\text{стат}} \quad (2.17)$$

Расчеты по данной формуле показываю (рис. 5. б) что величина получаемых соотношений $\beta_{(z=1)} = [(a_2)_{\text{эксп}}/(a_2)_{\text{стат}}]$ в зависимости от состава твердых растворов $[\text{Al}_{(2-x)}\text{Cr}_x]_2\text{O}_3$ с точностью до первого знака после запятой (см. прилож. 5, табл. 3) совпадает с таковыми указанными в работе [7] (см. прилож. 4, табл. 2).

Для оценки статистической однородности в случае $(z = 9)$ и $(\Delta\chi)_{\text{пар}} > 0$, формула (2.17) принимает вид:

$$\beta_{(z=9)} = \frac{(a_2)_{\text{эксп}}}{(a_2)_{\text{стат}}} = \left[1 + \frac{(\chi_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{оп}})_{\text{эксп}}}{0,78 \times 10^{-2} (3a_1 + a_3)_{\text{стат}}} \right] / (a_2)_{\text{стат}}. \quad (2.18)$$

В этом случае расчеты показывают (рис. 5б) что величина $[\beta_{(z=9)} > \beta_{(z=1)}]$, и имеет параболическую зависимость от состава а, следовательно, твердые растворы не являются статистически однородными как указано в [6]. При этом экстраполяция зависимостей ($\beta_{(z=1)}$, $\beta_{(z=9)}$ – состав) до содержания 0,25 моль% Cr_2O_3 приводит к величине соотношения $\beta_{(z=9)} / \beta_{(z=1)} \approx 3$.

2. В составе твердого раствора $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ионы Cr^{3+} замещают ионы Al^{3+} и находятся в октаэдрической координации из шести ионов кислорода. При образовании пар ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) в смежных октаэдрах, образующих корундовый мотив (см. рис. 4) вдоль оси (С), координационное число ионов Cr^{3+} остается равным шести. Поэтому разделение характера обменного взаимодействия в [6, 7] на два вида: прямое и косвенное с координационным числами ($z = 1$ и $z = 9$) несостоятельно, так как противоречит основным положениям разбавления антиферромагнитных оксидов. В оксиде Cr_2O_3 , который является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 308$ К, существует только косвенное обменное взаимодействие (сверх обмен). При этом обменное взаимодействие между магнитоактивными ионами Cr^{3+} осуществляется только через электроны общего для них иона кислорода. Энергия обменного взаимодействия зависит от расстояний и углов связи ($\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$).

Таким образом, утверждение авторов [6, 7] о неопределенности в отношении выбора координационного числа и природы обменного взаимодействия и принятая ими статистика несостоятельны. Сделанные авторами допущения, $\chi_3 = \chi_1 / 3$, а $\chi_2 = 0$ очень грубы и практически не имеют физического смысла. Поэтому расчеты авторов [6, 7], полученные только с использованием величины (χ_1) получаемой в результате экстраполяции к нулевой концентрации можно рассматривать как приближение «нулевого» порядка.

Несомненная заслуга авторов [6, 7] в том, что при анализе экспериментальных результатов определены: эффективное число магнетонов Бора на ион Cr^{3+} и параметр θ в зависимости от состава твердых растворов (см. прилож. 4, табл. 2). При этом авторы [6, 7] отмечают, что зависимость установленных параметров (P и θ) от состава близка к линейной, однако анализа физического смысла найденных зависимостей (P и θ) как функции состава твердого раствора не проводили.

2.2. Анализ статистической однородности твердых растворов

$(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$ в рамках теории беспорядоченного «магнитного разбавления» с учетом модели ГДВФ

При наличии в структуре твердых растворов кластеров из различного количества обменно-связанных ионов Cr^{3+} зависимость магнитной восприимчивости от температуры при содержании ($Cr_2O_3 \leq 2$ моль%) можно, как и в [6,7] рассматривать как аддитивную сумму:

$$\chi_{тр} = \chi_1 + \chi_2 \quad (2.19)$$

где χ_1 – удельная магнитная восприимчивость одиночных ионов Cr^{3+} не участвующих в обменном взаимодействии описываемая законом Кюри:

$$\chi_1 = \frac{N_1 \mu_B^2 P_{Cr^{3+}}^2}{3kT} = \frac{N_1 \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T} = \frac{N_1 4(3/2)[(3/2)+1]}{3k_B T} = \frac{N_1 5\mu_B^2}{k_B T}, \quad (2.20)$$

где N_1 – число одиночных ионов Cr^{3+} в составе твердого раствора. $g = 2$ – фактор Ланде. В этом случае число магнетонов бора на ион Cr^{3+} не зависит от температуры [$P_{Cr^{3+}} \neq f(T)$].

Второй член в равенстве (2.19) это удельная магнитная восприимчивость обменно-связанных пар. Для обменно-связанных пар согласно модели ГДВФ величина удельной магнитной восприимчивости определяется из уравнения:

$$\chi_{пар} = \frac{2N_{пар} \mu_B^2}{k_B T} g^2 \left(\frac{1 + 5 \exp\left(\frac{2J}{k_B T}\right) + 14 \exp\left(\frac{5J}{k_B T}\right)}{3 + \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(\frac{2J}{k_B T}\right) + 7 \exp\left(\frac{5J}{k_B T}\right)} \right), \quad (2.21)$$

где $N_{пар}$ – число пар в составе твердого раствора. Коэффициент 2 (в числителе перед $N_{пар}$) указывает, что восприимчивость соответствует одному молю пар. Фактор Ланде $g = 2$. Из равенства (2.33) следует, что число магнетонов Бора, определяющее эффективный магнитный момент пары ($Cr^{3+} - Cr^{3+}$) определяемый из равенства :

$$\frac{P_{пар}^2}{3} = g^2 \left(\frac{1 + 5 \exp\left(\frac{2J}{k_B T}\right) + 14 \exp\left(\frac{5J}{k_B T}\right)}{3 + \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(\frac{2J}{k_B T}\right) + 7 \exp\left(\frac{5J}{k_B T}\right)} \right) = 4f_1\left(\frac{J}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

является функцией двух переменных (J, T), где J – энергия обменного взаимодействия в парах.

Введем следующие обозначения. $N_{\Sigma}^{Cr^{3+}}$ – число ионов хрома в одном

(моле) грамме твердого раствора. $N_2^{Cr^{3+}}$ – число ионов хрома образующих пары $(Cr^{3+} - Cr^{3+})$. $(N_2^{Cr^{3+}} / 2) = N_{\text{пар}}$ – число пар и, следовательно $N_1^{Cr^{3+}} = N_{\Sigma}^{Cr^{3+}} - 2N_{\text{пар}}$. При подстановке в (2.20) и (2.21) принятых обозначений, а последних в (2.19) получим равенство:

$$\chi_{\Sigma}^{Cr^{3+}} = \frac{\mu_B^2}{k_B T} [5(N_{\Sigma}^{Cr^{3+}} - 2N_{\text{пар}}) + 8N_{\text{пар}} \frac{1 + 5\exp(\frac{2J}{k_B T}) + 14\exp(\frac{5J}{k_B T})}{3 + \exp(-\frac{J}{k_B T}) + 5\exp(\frac{2J}{k_B T}) + 7\exp(\frac{5J}{k_B T})}], \quad (2.23)$$

и после соответствующих преобразований:

$$\chi_{\Sigma}^{Cr^{3+}} = \frac{5N_{\Sigma}^{Cr^{3+}} \mu_B^2}{k_B T} - \frac{2N_{\text{пар}} \mu_B^2}{k_B T} [5 - 4(\frac{1 + 5\exp(\frac{2J}{k_B T}) + 14\exp(\frac{5J}{k_B T})}{3 + \exp(-\frac{J}{k_B T}) + 5\exp(\frac{2J}{k_B T}) + 7\exp(\frac{5J}{k_B T})})], \quad (2.24)$$

получим выражение для температурной зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов, в структуре которых ионы Cr^{3+} распределены в виде одиночек ($J = 0$) и пар $(Cr^{3+} - Cr^{3+})$ связанных обменным взаимодействием когда ($J \neq 0$):

$$\chi_{\Sigma}^{Cr^{3+}} = \frac{5N_{\Sigma}^{Cr^{3+}} \mu_B^2}{k_B T} - \frac{2N_{\text{пар}} \mu_B^2}{k_B T} [\frac{11 + 5\exp(\frac{|J|}{k_B T}) + 5\exp(-\frac{2|J|}{k_B T}) - 21\exp(-\frac{5|J|}{k_B T})}{3 + \exp(\frac{|J|}{k_B T}) + 5\exp(-\frac{2|J|}{k_B T}) + 7\exp(-\frac{5|J|}{k_B T})}]. \quad (2.25)$$

Физический смысл уравнения (2.25) очевиден. Первое слагаемое представляет собой закон Кюри (справедливого при условии образования идеального твердого раствора, когда $J = 0$).

Второе слагаемое магнитная восприимчивость обменно-связанных пар [дополнительная добавка ($\Delta\chi_{\text{пар}}$)] к закону Кюри при наличии в составе структуры обменно-связанных пар $(Cr^{3+} - Cr^{3+})$. При этом эффективное число магнетонов Бора на пару $(Cr^{3+} - Cr^{3+})$ определяющую величину ($\Delta\chi_{\text{пар}}$) определяется из равенства:

$$\frac{P_{\text{пар}}^2}{3} = [\frac{P_{\Sigma}^2}{3} - f_1(\frac{J}{k_B T})] = \frac{11 + 5\exp(\frac{|J|}{k_B T}) + 5\exp(-\frac{2|J|}{k_B T}) - 21\exp(-\frac{5|J|}{k_B T})}{3 + \exp(\frac{|J|}{k_B T}) + 5\exp(-\frac{2|J|}{k_B T}) + 7\exp(-\frac{5|J|}{k_B T})} = f(\frac{J}{k_B T}). \quad (2.26)$$

Расчетные значения функции $f(J/k_B T)$ при ($T = 300$ К) для интервала $(-360 > J > -120)$ см⁻¹ представлены в (см. прилож. 7, табл. 5).

Из анализа уравнения (2.25) следует, что знак перед вторым слагаемым

$(\Delta\chi_{\text{ПАР}})$ определяется знаком (J) – природой энергии обменного взаимодействия в парах. При условии ($J = 0$) получаем $\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}} = \chi_{\text{K}}^{\text{Cr}^{3+}}$. При условии, что ($J > 0, J = |J|$), т. е. в парах преобладает ферромагнитное обменное взаимодействие, то ($\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}} > \chi_{\text{K}}^{\text{Cr}^{3+}}$) и ($\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}} = \chi_{\text{K}} + \Delta\chi_{\text{ПАР}}$), где ($\Delta\chi_{\text{ПАР}} > 0$). Если в парах преобладает антиферромагнитное (косвенное) обменное взаимодействие ($J < 0, J = -|J|$) то ($\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}} < \chi_{\text{K}}^{\text{Cr}^{3+}}$) и ($\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}} = \chi_{\text{K}} - \Delta\chi_{\text{ПАР}}$), знак добавки отрицателен ($-\Delta\chi_{\text{ПАР}} < 0$).

Из анализа физического смысла равенства (2.25) следует, что при сопоставлении хода зависимостей магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{K}}^{\text{Cr}^{3+}}$) рассчитанной по закону Кюри для «идеального» твердого раствора $[\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x]_2\text{O}_3$ с таковой установленной экспериментально [$\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}} = (\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}})_{\text{эксп}}$] позволяет определить знак энергии обменного взаимодействия, а по знаку и величине ($\Delta\chi_{\text{ПАР}}$) оценить ($N_{\text{ПАР}}$) – количество пар ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) либо ($2N_{\text{ПАР}}$) число ионов хрома образующих пары.

Для анализа статистической однородности были использованы из [11] (рис. 6а) зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ от состава (см. прилож. 6, табл. 4,) и результаты (рис. 6б) пересчитанные из данных [6, 7] (см. прилож.4, табл. 2).

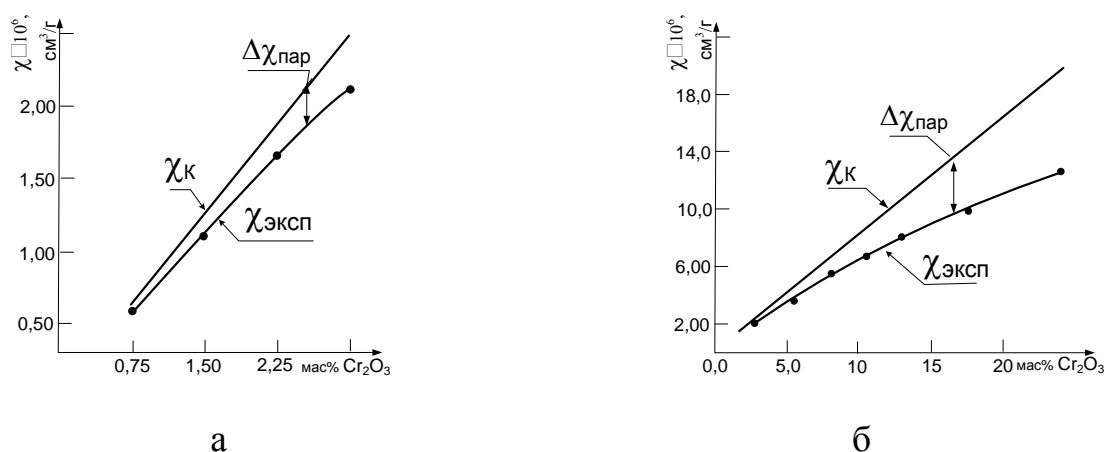


Рис. 6. Зависимость магнитной восприимчивости от содержания Cr_2O_3 в составе твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ в сопоставлении с законом Кюри при $T = 300 \text{ K}$. (а) – образцы получены кристаллизацией из расплава [11]; б – образцы полученные спеканием [6, 7]

Из анализа физического смысла равенства (2.25) и зависимостей представленных (на рис. 6а, б) следует, что величина ($\Delta\chi_{\text{ПАР}} < 0$) и,

следовательно, ($J < 0$ – т.е. в парах ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) преобладает только косвенное взаимодействие), а при условии ($\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}} = \chi_{\text{эксп}}^{\text{Cr}^{3+}}$):

$$(\Delta\chi_{\text{пар}})_{T=300\text{K}} = \frac{2N_{\text{пар}}\mu_{\text{Б}}^2}{k_{\text{Б}}T} f\left[\frac{J}{k_{\text{Б}}T}\right]_{T=300\text{K}} = [(\chi_{\Sigma}^{\text{Cr}^{3+}}) - \chi_{\text{эксп}}^{\text{Cr}^{3+}}]_{T=300\text{K}}, \quad (2.27)$$

формула для расчета количества ионов в парах ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) при температуре ($T = 300\text{ K}$) принимает вид:

$$2N_{\text{пар}} = N_2 = \left[\frac{4,83 \times 10^{26}}{J} \Delta\chi_{\text{пар}} \right]_{T=300\text{K}} \cdot f\left(\frac{J}{k_{\text{Б}}T}\right) \quad (2.28)$$

Результаты расчетов по количеству ионов в парах представлены (см. прилож. 8, табл. 6)

При оценке статистической однородности авторы [6, 7] учитывали только пары расположенные вдоль оси (C) и сопоставляли свои результаты с данными работы [5]. Однако в [8] отмечается, что различие в концентрационном поведении разных линий спектра указывает на их связь с парами ионов ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) различного типа. Аналогичный вывод делают авторы [9] при анализе спектров ЭПР разбавленных твердых растворов $[\text{Al}_{(2-x)}\text{Cr}_x]_2\text{O}_3$. Точечная симметрия взаимодействующих ионов в паре, согласно [8, 9] определяется общими элементами симметрии собственно “двухатомной молекулы ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$, $D_{\infty h}$) и симметрии места, занимаемого центром молекулы.

Ближайшими парами катионных узлов (в которых могут находиться ионы Cr^{3+} в решётке корунда) у которых имеется хотя бы один общий ион кислорода в двух окружающих ионы октаэдрах, являются [8, 9] (рис. 7а): 1) пара ближайших соседей ($R_1 - R_2$) с точечной симметрией D_3 , кислородные октаэдры имеют общую плоскость; 2) пара вторых соседей ($R_1 - R_3$) с симметрией C_2 , кислородные октаэдры имеют общее ребро; 3) пара третьих соседей ($R_1 - R_4$) с симметрией C_2 , кислородные октаэдры имеют общий угол; 4) пара четвертых соседей ($R_1 - R_5$) с симметрией C_2 ; кислородные октаэдры имеют общий угол. Природа обменного взаимодействия в парах, определяемая знаком энергии обменного взаимодействия (J), представлена на (рис. 7 б).

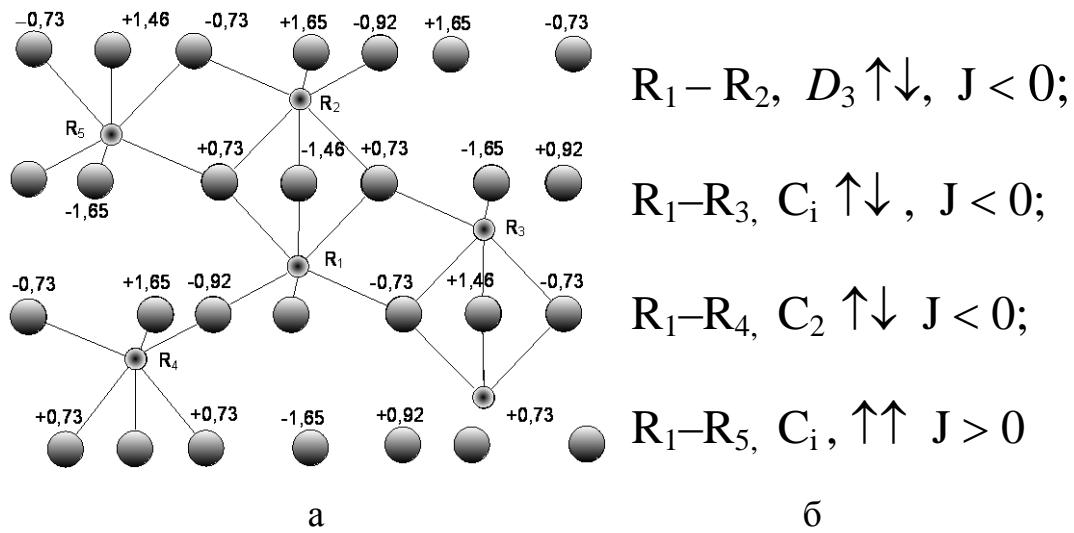


Рис. 7. Ближайшие пары катионных узлов в кристаллической решетке корунда, которые могут быть заняты парой ионов ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$) [8] – (а), симметрия и знак энергии обменного взаимодействия в парах [9] – (б)

Наиболее изучены [8,9] пары ($R_1 - R_2$), с антиферромагнитной ориентацией ($\downarrow\uparrow$) спинов. Данная пара (кластер) по существу представляет собой молекулу Cr_2O_3 . Энергия обменного взаимодействия в этой паре согласно [8,9] составляет величину $[(-350 \pm 50) \text{ см}^{-1}; 0,43 \text{ эВ}]$. Линейных цепочек из пар ионов ($R_1 - R_2$) в решетке корунда не образуется.

Пары ($R_1 - R_4$ и $R_1 - R_3$) с антиферромагнитной ориентацией спинов ($\downarrow\uparrow$) характеризуются большим межионным расстоянием по сравнению с парами ($R_1 - R_2$). Поэтому энергия обменного взаимодействия в этих парах ($J < 0$), а по абсолютной величине будет несколько меньше чем для пар ($R_1 - R_2$). В парах ($R_1 - R_5$) с ферромагнитной спиновой ориентацией ($\downarrow\uparrow$) $J > 0$.

При образовании группировок из трех ионов хрома возможны два варианта ($R_1 - R_2 - R_5$ со спиновой ориентацией $\downarrow\uparrow\downarrow$) либо ($R_1 - R_2 - R_4$ со спиновой ориентацией $\downarrow\downarrow\uparrow$). При образовании в структуре твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ пар типа ($R_1 - R_5$) с ($J > 0$) либо троек в которых одно взаимодействие также с ($J > 0$) согласно [2] значительной энергии ферромагнитного обменного взаимодействия не возникает. Суммарная обменная энергия ($J < 0$), но по абсолютной величине будет существенно меньше, чем для пар ($R_1 - R_4$). При образовании четверок ($R_1 - R_2 - R_4 - R_5$) ($J < 0$), так как этот кластер составляет элемент кристаллической решетки Cr_2O_3 . Экспериментальных результатов по установлению величины энергии обменного взаимодействия, в тройках и четверках нами в периодической научной литературе не установлено. В связи с этим при оценке статистической однородности расчет числа пар по равенству (2.28) для оценки зависимости суммарной энергии обменного взаимодействия (J) от состава твердого раствора использовали равенство:

$$f\left(\frac{J}{k_B T}\right)_{T=300\text{K}} \approx \frac{P_{\text{эксп}}^2}{3\left(1 + \frac{\theta}{T}\right)_{T=300\text{K}}} \quad (2.29)$$

где $P_{\text{эксп}}$ – число магнетонов Бора; θ – (постоянная Вейсса) – установленные в [7] при обработке экспериментальных результатов для твердых растворов различного состава (см. прилож. табл. 2).

Расчеты по равенству (2.40) показали, что для пар типа ($R_1 - R_2$) с ($J = 360 \text{ см}^{-1}$) при [$T = 300 \text{ K}$, численное значение функции $f(J/k_B T) = 4,47$] и соответствует числу магнетонов Бора ($P = 3 \times (4,47)^{1/2} = 3,66$) которое хорошо согласуется с экспериментально установленной величиной ($P_{\text{эксп}} = 3,66$) при содержании в составе твердого раствора ≤ 2 моль% Cr_2O_3 (см. прилож. табл. 2). Результаты расчета величины функции ($f(J/k_B T)$) и суммарной энергии обменного взаимодействия от содержания Cr_2O_3 в составе твердых растворов представлены (см. прилож. 9 табл. 7).

Ранее отмечалось, что авторы работы [7] оценивали статистическую однородность твердых растворов $[\text{Al}_{(2-x)}\text{Cr}_x]_2\text{O}_3$ по величине параметра ($a_{2(\text{эксп})}/a_{2(\text{стат})}$, см. прилож. 4, таб. 2) и сравнивали её с данными работы [5], где впервые отмечено, что число пар на порядок больше чем получаемое из статистических расчетов. Однако авторы работы [5] не приводят численных расчетов и не указывают типа статистики, по которой проведена оценка числа пар. Формулы (2.10, 2.11) используемые авторами [7] для статистической оценки доли одиночных (a_1) ионов Cr^{3+} и доли (a_2) с учетом различного координационного числа (z) не пригодны для кристаллической решетки корунда. Теоретические расчеты в [10] показывают, что распределение ионов Cr^{3+} при образовании статистически однородных твердых растворов применительно к кристаллической решетке корунда с учетом координационного числа ($z = 6$) должно соответствовать следующим закономерностям:

$$N_0 = N_{\Sigma} c_{\text{Cr}^{3+}} (1 - c_{\text{Cr}^{3+}})^{2z}, \quad (2.30)$$

$$N_2 = N_{\Sigma} c_{\text{Cr}^{3+}}^2 (1 - c_{\text{Cr}^{3+}})^{3z}, \quad (2.31)$$

$$N_3 = 18N_{\Sigma} c_{\text{Cr}^{3+}}^3 (1 - c_{\text{Cr}^{3+}})^{(4z-1)} [7 - 5c_{\text{Cr}^{3+}}], \quad (2.32)$$

где N_0 , N_2 , N_3 – число одиночных ионов Cr^{3+} , число ионов Cr^{3+} образующих пары и число ионов Cr^{3+} в тройках. N_{Σ} – общее число катионов занимающих (2/3) октаэдрических позиций в решетке твердых растворов; $c_{\text{Cr}^{3+}}$ – концентрация ионов Cr^{3+} ; ($z = 6$) – координационное число иона Cr^{3+} в кристаллической решётке $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

2.3. Особенности формирования тонкой структуры твердых растворов

$(Al_{(1-x)}Cr_x)_2O_3$ в зависимости от содержания Cr_2O_3

Результаты расчетов (см. прилож. 9, табл. 7) по анализу статистической однородности твердых растворов $[Al_{(1-x)}Cr_x]_2O_3$ в зависимости от содержания Cr_2O_3 целесообразно обсудить совместно с ходом зависимостей $[(P_{\text{эксп}}, \theta) - \text{состав твердого раствора}]$ установленным в [7] (см. прилож. 4, табл. 2). В ходе указанных зависимостей (рис. 8а, б) отчетливо выделяются 5 – участков ограниченных различным содержанием Cr_2O_3 . Рассмотрим каждый участок в отдельности.

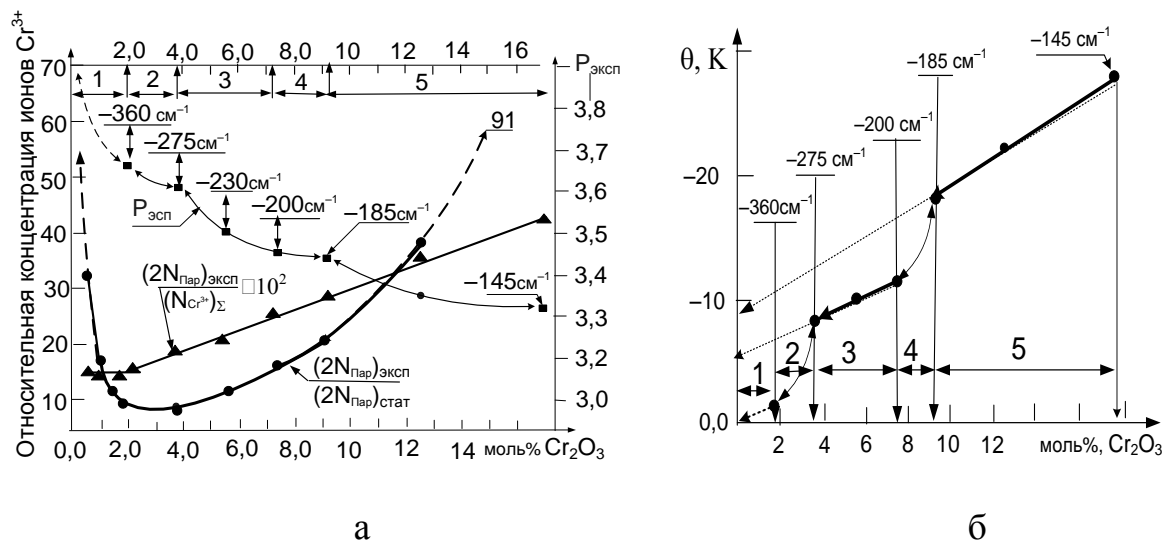


Рис. 8. Сопоставление результатов расчетов по оценке статистической однородности твердых растворов с экспериментальными данными [7] по зависимости числа магнетонов Бора – (а) и постоянной Вейсса – (б) от состава твердого раствора

Участки (1, 2). Интервал ($0 < \text{моль \% } Cr_2O_3 \leq 3,7$) В данном интервале анализируется состояние тонкой структуры твердых растворов двух типов: а) 4-х образцов полученных кристаллизацией из расплава и б) двух образцов полученных спеканием. По результатам исследования магнитных свойств, влияния условий синтеза твердых растворов на параметры, определяющие статистическую однородность тонкой структуры, не установлено.

Сопоставление результатов по зависимости параметров ($P_{\text{эксп}}$ и θ) и показателей характеризующих статистическую однородность в зависимости от состава в интервале ($0 < \text{моль \% } Cr_2O_3 < 1,9$) показывает (рис. 8а, б) следующее. Число магнетонов Бора уменьшается в пределах ($3,87 > P_{\text{эксп}} > 3,66$), а постоянная Вейсса ($0 < \theta < -3^0$), что указывает на

наличие в структуре твердого раствора обменно-связанных связанных пар из ионов ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$). Оценка энергии обменного взаимодействия для образца с содержанием 1,9 моль% Cr_2O_3 приводит к величине ($J = -360 \text{ см}^{-1}$). Данная величина энергии обменного взаимодействия согласно [8, 9] соответствует парам типа ($R_1 - R_2$ см. рис. 7а, б). Оценка числа ионов в парах показывает (рис. 8а), что при (0,5 моль% Cr_2O_3) их количество превышает статистическое в 32 раза, а при условии экстраполяции к 0,25 моль% Cr_2O_3 приближается к двум порядкам. С увеличением содержания до 2 моль% Cr_2O_3 относительная концентрация ионов в парах хотя и уменьшается, но превышает таковую по данным статистических расчетов на порядок и, следовательно, формирование тонкой структуры твердых растворов в зависимости от состава не подчиняется статистическим закономерностям.

С увеличением содержания ($1,9 < \text{моль\% Cr}_2\text{O}_3 < 3,7$) число магнетонов Бора уменьшается в пределах ($3,66 < P_{\text{эксп}} < 3,61$) а постоянная Вейсса возрастает. Этот экспериментальный факт указывает на появление в структуре обменно-связанных пар типа ($R_1 - R_3, R_1 - R_4$ с $J < 0$, см. рис. 7а, б). По результатам оценки средняя энергия при наличии различного типа пар изменяется в пределах ($-360 \geq J \geq -275$) см^{-1} . Значительное изменение средней энергии обменного взаимодействия может быть связано с наличием пар ($R_1 - R_5$, см. рис. 8а, б) для которых ($J > 0$ и по оценке [2] составляет $J < (40-60) \text{ см}^{-1}$). Расчет числа ионов хрома в парах различного типа показывает (рис. 8а), что их количество на порядок больше чем по данным статистических расчетов.

Участок 3. Интервал ($3,7 < \text{моль\% Cr}_2\text{O}_3 \leq 7,3$) В данном интервале количество ионов Cr^{3+} в обменно-связанных парах увеличивается по сравнению с данными статистических расчетов в 1,6 раза. Число магнетонов Бора резко уменьшается ($3,61 > P_{\text{эксп}} > 3,46$), но постоянная Вейсса линейно изменяется с составом (см. рис. 8б) в пределах ($-8^0 < \theta \leq -11^0$). Средняя энергия обменного взаимодействия изменяется в пределах ($-275 \geq J \geq -185$) см^{-1} , что может быть связано с изменением количественного соотношения между числом пар различного типа с ($J < 0$) и и числом пар ($J > 0$).

Участок 4. Интервал ($7,3 < \text{моль\% Cr}_2\text{O}_3 \leq 9,9$). Данный интервал характеризуется незначительным изменением числа магнетонов Бора ($3,46 > P_{\text{эксп}} \geq 3,44$) и скачком в зависимости постоянной Вейсса от содержания Cr_2O_3 (см. рис. 8б) в пределах ($-11^0 < \theta \leq -18^0$). Число пар увеличивается в 1,3 раза. Средняя энергия обменного взаимодействия изменяется в пределах ($-200 \geq J \geq -185$) см^{-1} . Скачкообразный рост постоянной Вейсса может быть связан с тем, что наряду с увеличением количества ионов в парах различного типа, уменьшается число одиночных ионов и начинают появляться тройки (см. рис. 8а) у которых одно из трех обменных взаимодействий ($J > 0$).

Участок 5. Интервал ($9,9 < \text{моль \% Cr}_2\text{O}_3 \leq 17,4$). Постоянная Вейсса от содержания Cr_2O_3 (см. рис. 8б) линейно возрастает в пределах ($-18^\circ < \theta \leq -28$). Средняя энергия обменного взаимодействия изменяется в пределах ($-185 \leq J \leq -140$) см^{-1} . Количество ионов Cr^{3+} в обменно-связанных парах резко увеличивается. Число обменно-связанных ионов хрома в сопоставлении с результатами статистических расчетов оказывается больше на два порядка. Отмеченные показатели магнитных свойств и статистической однородности позволяют считать, что в данном интервале в составе тонкой структуры основную долю обменно-связанных ионов составляют тройки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наибольший интерес при анализе условий формирования тонкой структуры твердых растворов в интервале ($0,5 \leq \text{моль \% Cr}_2\text{O}_3 \leq 17,4$) представляет сопоставление зависимостей (рис. 8а): а) относительной концентрации ионов хрома в парах определяемой из соотношения $(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}}/(N_{\text{Cr}^{3+}})_{\Sigma}$ и б) из соотношения $(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}}/(2N_{\text{пар}})_{\text{стат}}$. По физическому смыслу данные зависимости отражают состояние тонкой структуры. Однако анализ их хода зависимости от содержания Cr_2O_3 приводит к различным выводам о формировании тонкой структуры твердых растворов по следующим причинам.

Величина относительной концентрации ионов хрома в парах определяемая из соотношения $(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}}/(2N_{\text{пар}})_{\text{стат}}$ резко уменьшается (рис.8а, с ≈ 32 до ≈ 10) в интервале содержания ($0,5 \leq \text{моль \% Cr}_2\text{O}_3 \leq 3,7$), но при дальнейшем увеличении до ($\leq 17,4 \text{ моль \% Cr}_2\text{O}_3$) возрастает на порядок. Анализ хода данной зависимости позволяет сделать только один вывод. При содержании ($0,5 \leq \text{моль \% Cr}_2\text{O}_3 \leq 17,4$) в исходной шихте вне зависимости от условий синтеза (кристаллизация из расплава или твердофазная реакция при спекании) формирование тонкой структуры твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ не подчиняется статистическим закономерностям, предлагаемым в [10].

Величины относительной концентрации ионов хрома в парах определяемых соотношением $(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}}/(N_{\text{Cr}^{3+}})_{\Sigma}$ в интервале содержания ($0,5 \leq \text{моль \% Cr}_2\text{O}_3 \leq 3,7$) сопоставимы, а их среднее значение равно ($\approx 13 \times 10^{-2}$). Это позволяет считать, что в процессе формирования тонкой структуры в каждой сотне ионов (Cr^{3+}) входящих в твердый раствор содержится ($\approx 5-6$) готовых пар типа ($R_1 - R_2$ см. рис. 7) представляющих молекулы Cr_2O_3 . В интервале содержания ($0,25 \leq \text{моль \% Cr}_2\text{O}_3 \leq 2$) в исходной шихте формирование тонкой структуры твердых растворов $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ происходит внедрение в кристаллическую решетку как одиночных ионов Cr^{3+} (октаэдр CrO_6), так и пар из октаэдров ($\text{CrO}_6 - \text{кластеров}$)₂ представляющих собой молекулы Cr_2O_3 . С увеличением содержания Cr_2O_3 количество готовых пар (молекул) в линейно возрастает и при ($17,4 \text{ моль \% Cr}_2\text{O}_3$) приближается к 40. Анализ хода данной зависимости позволяет сделать только один вывод. С ростом содержания Cr_2O_3 , при изоморфном замещении молекул Al_2O_3 молекулой Cr_2O_3 параметры кристаллической решетки увеличиваются. Как ранее отмечалось, что радиус иона хрома ($0,65 \text{ \AA}$) больше радиуса ионов алюминия ($0,57 \text{ \AA}$), хотя каждый ион хрома в паре имеет октаэдрическую координацию, но он находится не в центре октаэдра а несколько смещен вдоль оси (C).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Elliott R. J. Hear V. R. Proc. Roy. Soc. (A), Math. Phys. № 1321, **265**, 264, (1962).

2 Карлин, Р. Магнетохимия / Перевод с английского канд. Физ. – мат. наук С. С. Соболева и Г. И. Лапушкина, под редкцией д-ра хим. наук., проф. В.В. Зеленцова. – М.: «Мир», 1989. – 399 с.

3 Классен-Неклюдова, М.В. Рубин и сапфир / М.В. Классен-Неклюдова, Х.С. Багдасаров. – М.: Недра, 1974. – 230 с.

4 Schulz, A.H. Separation of Phase by Spinodal Decomposition in the Systems $Al_2O_3 - Cr_2O_3$, and $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3$ / A.H. Schulz, V.S. Stubikan //J. Amer. Ceram. Soc. – 1970. – V.53, №11, P. 613 – 616.

5 Толстой, Н.А. Кинетика свечения хромовых люминофоров / Н.А. Толстой, А.П. Абрамов// Оптика и спектроскопия. –1963. –Т.14. №5. –С. 691–699.

6 Ария, С.М. Магнитная восприимчивость твердых растворов $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ и $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ / С.М. Ария, Е.П. Балашова, Я.В. Васильев и др. // Вестник ЛГУ. – 1967. – №16. – С.73–176.

7 Балашова, Е.П. Исследование магнитного разбавления в системах $Cr_2O_3 - Al_2O_3$, $MnO - TiO_2$, $WO_2 - TiO_2$ методом статической магнитной восприимчивости: автореферат дис. канд. хим. наук/ Е.П. Балашова, – Л. Изд-во ЛГУ, 1971. –20 с.

8 Каплянский, А. К. Деформационное расщепление линий в спектре люминисценции и структура обменно-связанных пар ионов хрома в рубине/ А.А. Каплянский, А.К. Пржеvusкий//Физика твердого тела. – 1967. – Т.9. Вып. 2. – С. 257 – 263.

9 Шелехин, Ю.Л. Об обменных взаимодействиях ионов Cr^{3+} в рубине/ Ю.Л. Шелехин, М.П. Вотинов, Б.К. Берковский//Физика твердого тела. –1967. –Т. 9. – Вып. 7. – С. 2119 – 2122.

10 Benrigen R.E. Number of Single, Duple and Triple Clusters in System, Containing two types of atoms/ R.E. Benrigen//J/ Chem. Phys. –1958. – V. 29. – P. 314 – 318.

11 Гладков В.Е. Магнитные свойства и тонкая структура твердых растворов $[Al_{(2-x)}Cr_x]_2O_3$ // В.Е. Гладков, А.А. Фотиев, В.В. Викторов // Изв. Ан. СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, №7. С. 1160 – 1164.

12 Ария С.М. Термохимия окислов и халькогенидов переменного состава. – В кн.: Соединения переменного состава/Под ред. Б.Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969, С. 262 – 326.

ПРИЛОЖЕНИЕ А Физические константы и единицы

Газовая постоянная $R = 8,3144$ Дж/моль К

Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

Постоянная Больцмана $k_B = 1,3808 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

Магнетон Бора $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Т

Соотношение между энергетическими единицами:

$1 \text{ см}^{-1} = 1,44 \text{ К} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 30 \text{ ГГц}$.

Для 1 К (k_B/hc) = 0,695 см⁻¹.

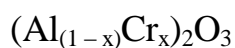
В расчетах не проводили различия между магнитным полем и магнитной индукцией, принимая 1 Т за 10 кЭ согласно [2].

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Характеристика исходных оксидов

Таблица 1

Вещество	Молекул. масса	Содержание O ₂		Сингония	ρ см ³ /г	Число ионов Me ³⁺	
		Атом%	Мас%			моль ⁻¹ , $\times 10^{-23}$	грам ⁻¹ , $\times 10^{-22}$
Корунд Al ₂ O ₃	102	60	31,58	тригональная $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$	3,97	12,04	1,18
Оксид Cr ₂ O ₃	152	60	47,07	тригональная $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$	5,21	12,04	0,8

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Магнитные свойства твердых растворов



(По результатам работ [6, 7])

Таблица 2

Состав моль% Cr ₂ O ₃	$\chi_{Cr^{3+}}^{op} \times 10^6$			$P_{Cr^{3+}}^{эксп}$	θ К	$a_2^{эксп} / a_2^{стат}$ $z = 1; T = 80$ К
	80 К	297 К	473 К			
1,9	19800	5530	3510	3,66	3	8,2
3,7	18100	5290	3450	3,61	8	6,1
5,5	17400	5090	3360	3,51	10	4,7
7,3	16100	4820	3220	3,46	11	4,3
9,1	14700	4650	3150	3,44	18	4,1
12,5	13400	4330	2980	3,34	22	3,4
17,4	11400	3930	2780	3,33	28	3,3

Образцы получены твердофазным синтезом, $T = 1100$ °С, $\tau = 60$ час

Количество ионов Cr^{3+} в структуре твердого раствора $[Al_{(1-x)}Cr_x]_2O_3$: N_0 – одиночных, N_2 – в парах, N_3 – в тройках по результатам статистического расчета

Таблица 2а

Содержание Cr ₂ O ₃ , мас%/моль%	0,75/0,5	1,50/1,0	2,25/1,5	3,00/2,00
$N_0 \times 10^{-20} \cdot \Gamma^{-1}$	0,54	1,19	1,46	2,39
$N_2 \times 10^{-19} \cdot \Gamma^{-1}$	0,02	0,12	0,19	0,32
$N_3 \times 10^{-19} \cdot \Gamma^{-1}$	0,01	0,21	0,33	0,71

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Оценка статистической однородности твердых растворов $[Al_{(1-x)}Cr_x]_2O_3$ в модели статистически-беспорядочного магнитного разбавления

(По результатам анализа магнитных свойств представленных в ([6, 7] см. табл. 2 и 2а)

Таблица 3

Cr ₂ O ₃ , моль%		1,90	3,7	5,5	7,3	9,1	12,5	17,4
$(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{эксп}$		1,980	1,81	1,74	1,61	1,470	1,340	1,14
Z = 9	a_1	0,840	0,714	0,60	0,505	0,423	0,300	0,179
	a_2	0,126	0,181	0,20	0,196	0,177	0,133	0,073
	a_3	0,034	0,105	0,20	0,299	0,400	0,567	0,748
	$(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{стат} \times 10^2$	1,99	1,73	1,56	1,41	1,300	1,150	1,00
	$(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{эксп} / (\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{стат}$	1	1,05	1,12	1,14	1,13	1,17	1,14
	$(\Delta\chi) \times 10^2$	0,00	0,08	0,18	0,20	0,170	0,190	0,14
	$\beta_{Z=9} = (a_2)_{эксп} / (a_2)_{стат}$	15,9	11,0	10,6	10,9	12,0	16,3	30
a_1		0,979	0,902	0,945	0,927	0,909	0,875	0,821

Z = 1	a_2	0,019	0,037	0,055	0,073	0,091	0,125	0,174
	$2 \times 10^{-3} < a_3 < 5 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	-
	$(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{стат} \times 10^2$	2,29	2,25	2,21	2,17	2,13	2,05	1,92
	$(\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{эксп} / (\chi_{Cr^{3+}}^{op})_{стат}$	0,86	0,80	0,79	0,74	0,69	0,65	0,59
	$-(\Delta\chi)_{пар} \times 10^2$	0,31	0,44	0,47	0,56	0,66	0,71	0,78
	$\beta_{(Z=1)} = (a_2)_{эксп} / (a_2)_{стат}$	8,3	6,1	4,7	4,3	4,1	3,4	3,2
$\beta_{(Z=9)} / \beta_{(Z=1)}$		1,9	1,8	2,6	2,5	2,9	4,8	9,4

ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов $[Al_{(1-x)}Cr_x]_2O_3$ от состава

(Расчитанная по закону Кюри и установленная экспериментально в [11])

Таблица 4

Содержание Cr_2O_3 , мас%/моль%	$(\chi_{Cr^{3+}})_к \times 10^6, см^3/Г$	$[(\chi_{Cr^{3+}})_{эксп} + c_{Al_2O_3} \chi_{Al_2O_3}] \times 10^6, см^3/Г$	$\Delta\chi \times 10^6, см^3/Г$
0,75/0,5	0,62	0,54	0,08
1,50/1,0	1,23	1,11	0,12
2,25/1,5	1,85	1,65	0,20
3,00/2,0	2,46	2,14	0,32
Образцы получены кристаллизацией из расплава в инертной среде			

ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Расчет значения функции $f(J/k_B T)$

$$\left| f\left(\frac{J}{k_B T}\right) \right|_{T=300K} = \frac{11 + 5 \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(\frac{2J}{k_B T}\right) - 21 \exp\left(\frac{5J}{k_B T}\right)}{3 + \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(\frac{2J}{k_B T}\right) + 7 \exp\left(\frac{5J}{k_B T}\right)}$$

Численные значения функции $f(J/k_B T)$ при $T=300 K$

Таблица 5

J, $см^{-1}$	-360	-350	-340	-330	-320	-310	-300	-290
f(J/k _B T)	4,47	4,45	4,43	4,40	4,37	4,34	4,31	4,28
J, $см^{-1}$	-280	-270	-260	-250	-240	-220	-210	-200
f(J/k _B T)	4,25	4,21	4,17	4,13	4,08	3,97	3,91	3,85
J, $см^{-1}$	-190	-180	-170	-160	-150	-140	-130	-120
f(J/k _B T)	3,78	3,70	3,61	3,51	3,41	3,29	3,16	3,01

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Оценка статистической однородности твердых растворов $[Al_{(1-x)}Cr_x]_2O_3$ в модели ГДВФ

(По результатам анализа магнитных свойств представленных в [11, 6, 7] см. табл. 2 и 2а)

Таблица 6

Содержание Cr_2O_3	моль%	0,50	1,00	1,50	1,90	2,00	3,70	5,50	7,30	9,10	12,5	17,4
	мас%	0,75	1,50	2,25	2,8	3,00	5,50	8,00	10,5	13,0	17,6	24,0
$(N_{Cr^{3+}})_{\Sigma} \times 10^{-20} \Gamma^{-1}$		0,59	1,19	1,78	2,22	2,38	4,30	6,30	8,30	10,30	13,9	19,0
$\chi_K \times 10^6, \text{см}^3/\Gamma$		0,62	1,23	1,85	2,26	2,47	4,50	6,60	8,60	10,7	14,43	19,7
$(\chi_{\text{эксп}} + c_{Al_2O_3} \chi_{Al_2O_3}) \times 10^6 \text{см}^3/\Gamma$		0,54	1,08	1,65	2,00	2,12	3,80	5,40	6,65	8,00	9,90	12,41
$\Delta\chi \times 10^6, \text{см}^3/\Gamma$		0,08	0,15	0,20	0,26	0,35	0,70	1,20	1,95	2,70	4,53	7,27
$(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}} \times 10^{-18}, \Gamma^{-1}$		8,64	16,2	22	28	38	76	130	210	292	489	785
$(2N_{\text{пар}})_{\text{стат}} \times 10^{-18}, \Gamma^{-1}$		0,27	0,98	2,02	3,00	3,28	8,20	9,4	16,1	17,5	16,7	11,4
$(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}} / (2N_{\text{пар}})_{\text{стат}}$		32	16,5	10,9	9,3	11,6	9,26	13,8	13,1	16,7	29,3	68,9
$(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}} / (N_{Cr^{3+}})_{\Sigma} \times 10^2$		15	14	12,4	12,6	16	18	20,6	25	28	35	41

ПРИЛОЖЕНИЕ И. Сопоставление результатов по оценке статистической однородности твердых растворов $[Al_{(1-x)}Cr_x]_2O_3$

(Величины функции $f(J/k_B T)$ и энергии обменного взаимодействия (J) в зависимости числа магнетонов Бора и состава твердого раствора [7]; 2) числа пар и оценки статистической однородности

Таблица 7

Содержание Cr_2O_3	моль %	1,9	3,7	5,5	7,30	9,10	12,5	17,4
	мас %	2,8	5,5	8,0	10,5	13,0	17,6	24,0
$R_{\text{эксп}}$		3,66	3,61	3,54	3,46	3,44	3,34	3,33
θ, K		-3	-8	-10	-11	-18	-22	-28
$f(J/k_B T)$ при $T = 300 K$		4,46	4,23	4,04	3,84	3,72	3,46	3,38
$J \text{см}^{-1}$		360	275	230	200	180-190	160-150	150-140
$\Delta\chi_{\text{пар}} \times 10^6 \text{см}^3/\Gamma$		0,26	0,70	1,20	1,95	2,70	4,53	7,27
$N_2 = (2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}} \times 10^{-20} \Gamma^{-1}$		0,28	0,80	1,43	2,45	3,51	6,32	10,40
$N_2 = (2N_{\text{пар}})_{\text{стат}} \times 10^{-18} \Gamma^{-1}$		3,00	8,20	9,4	16	17,5	16,7	11,44
$(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}} / (2N_{\text{пар}})_{\text{стат}}$		9,33	9,75	13,8	15,3	20,1	37,84	90,91
$N_{\Sigma}^{Cr^{3+}} \times 10^{-20} \Gamma^{-1}$		2,2	4,3	6,3	8,3	10,3	13,9	19,0
$(2N_{\text{пар}})_{\text{эксп}} / N_{\Sigma}^{Cr^{3+}}$		0,13	0,19	0,20	0,30	0,34	0,45	0,54

