Magnetische Eigenschaften der Ferrite und der Ferrimagnetismus

Louis Néel

► To cite this version:

Louis Néel. Magnetische Eigenschaften der Ferrite und der Ferrimagnetismus. Zeitschrift für anorganische Chemie, 1950, 262 (1-5), pp.175–184. 10.1002/zaac.19502620123 . hal-02888380

HAL Id: hal-02888380

<https://hal.science/hal-02888380>

Submitted on 29 Jul 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Magnetische Eigenschaften der Ferrite und der Ferrimagnetismus¹⁾

Von M. LOUIS NÉEL

(Mit 4 Abbildungen)

Gustav F. Hüttig zum 60. Geburtstag

Inhaltsübersicht

1. Das magnetische Verhalten der Ferrite $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ wird dadurch bestimmt, daß bei den Vertretern des „inversen“ Spinelltyps negative Austauschwechselwirkungen zwischen den Atomen in der Tetraeder- (A) und der Oktaederlage (B) vorhanden sind, die die Momente innerhalb der einzelnen Lagen ausrichten, wobei die Momente in der A-Lage antiparallel zu denen der B-Lagen stehen. Daraus ergibt sich für die Ferrite von Mn bis Ni das richtige Sättigungsmoment. Während der Zn-Ferrit zum „normalen“, nicht ferromagnetischen Typ gehört, dürfte der Cu-Ferrit eine Übergangsstellung einnehmen.

2. Auf Grund der Annahme läßt sich auch das Verhalten der gemischten Ferrite (z. B. Ni–Zn-Ferrite) verstehen.

3. Eine Erweiterung der Weiss'schen Theorie des Molekularfeldes gestattet, das magnetische Verhalten oberhalb und unterhalb des Curiepunktes wiederzugeben. Besondere Verhältnisse liegen bei den ZnO-reichen Ni–Zn-Ferriten vor; diese werden ebenfalls theoretisch behandelt.

4. Da das Verhalten der Ferrite im Gegensatz zu den übrigen ferromagnetischen Stoffen im wesentlichen durch negative Austauschintegrale bestimmt ist, wird für diese Stoffe die Bezeichnung „Ferrimagnetika“ vorgeschlagen.

5. Es ist anzunehmen, daß die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Ionen in den A- und B-Lagen über die Sauerstoffionen erfolgt.

Durch die Arbeiten von BARTH und POSNJAK²⁾ weiß man, daß die Spinelle, darunter auch die des Typs $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (M = zweiwertiges Metall) zwei verschiedene Strukturtypen besitzen, den normalen und den inversen Typ. Bei dem normalen Typ besetzen die M^{2+} -Ionen

¹⁾ Deutsche Übersetzung von W. KLEMM, Kiel.

²⁾ J. F. W. BARTH u. E. POSNJAK, J. Wash. Ac. Sc. **21**, 255 (1931); Z. Kristallogr. **82**, 625 (1932).

die Tetraederlücken (Lage A), bei denen sie von 4 Sauerstoffatomen umgeben sind, während sich die Fe^{3+} -Ionen in den Oktaederlücken (Lage B) befinden, die von 6 Sauerstoffatomen gebildet werden. Pro Formeleinheit existieren 2 B-Lagen und 1 A-Lage. Bei dem inversen Typ befinden sich die M^{2+} -Ionen auf B-Lagen, während sich die Fe^{3+} -Ionen auf die restlichen B-Lagen und die A-Lagen verteilen. Nach VERWEY und Mitarbeitern³⁾ gehören die ferromagnetischen Ferrite zum inversen Typ, während die nicht ferromagnetischen Zink-Ferrite zum normalen Typ gehören. Andererseits hat NÉEL⁴⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß die magnetischen Austausch-Wechselwirkungen in der Hauptsache zwischen den Ionen in der A-Lage und denen der B-Lage stattfinden und daß sie in der Hauptsache negativ sind. Die Wechselwirkungen AA (zwischen Ionen in der A-Lage) und BB (zwischen Ionen in der B-Lage) sind viel schwächer und im allgemeinen ebenfalls negativ. Es sind die starken negativen Wechselwirkungen AB, die — in der Nähe des absoluten Nullpunktes — die A-Ionen zwingen, sich parallel zu einander zu stellen und so eine Resultierende M_{as} zu geben, die antiparallel zu der Resultierenden M_{bs} der Momente der B-Ionen steht, die unter sich ebenfalls parallel gerichtet sind. Die sich insgesamt ergebende Magnetisierung M_s entspricht dem absoluten Wert der Differenz $M_{as} - M_{bs}$.

Magnetisches Sättigungsmoment der inversen Ferrite. Bei einem inversen Ferrit befinden sich demnach auf den beiden B-Lagen: ein Fe^{3+} -Ion mit dem Moment von 5 BOHRschen Magnetonen und ein M^{2+} -Ion mit dem Moment m , wobei die beiden Momente parallel zueinander stehen. Dagegen liegt auf der A-Lage ein Fe^{3+} -Ion mit dem Moment 5, das antiparallel zu den Momenten der Ionen in den B-Lagen steht. Das resultierende Moment pro Formeleinheit beträgt demnach m . Nimmt man an, daß die Bahnmomente völlig blockiert sind, so betragen die Momente von Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} 5, 4, 3, 2 und 1 Magnetonen; dies wären demnach die molekularen Momente der entsprechenden Ferrite. Die Abb. 1 die nach den Messungen von GORTER⁵⁾, WEISS und FORRER⁶⁾, WEIL, BOCHIROU und PAUTHENET⁷⁾ gezeichnet ist, zeigt, daß die beobachteten Momente qualitativ mit den so berechneten in Einklang sind.

³⁾ A. VERWEY, J. chem. Physics **15**, 174 (1947).

⁴⁾ L. NÉEL, Ann. Chim. Physique **3**, 137 (1948).

⁵⁾ E. W. GORTER, C. R. Acad. Sci. Paris 1950 und Nature im Druck.

⁶⁾ P. WEISS u. R. FORRER, Ann. Chim. Physique **12**, 279 (1929).

⁷⁾ L. WEIL, L. BOCHIROU u. R. PAUTHENET, Unvollendete Untersuchung aus diesem Laboratorium.

Allerdings stellt man fest, daß die beobachteten Momente durchweg etwas größer sind als die theoretischen. Der Grund dürfte in den Bahnmomenten liegen. Unter Benutzung der von Foëx⁸⁾ zusammengestellten Daten über die Curie-Konstanten der zweiwertigen Ionen der Eisengruppe haben wir die entsprechenden ferromagnetischen Momente berechnet. Die Ergebnisse hängen von der Natur des gewählten Salzes ab, aber sie entsprechen dem schraffierten Bereich der Abb. 1 zwischen den beiden gebrochenen Kurven. Man erkennt, daß die aus der Sättigungsmagnetisierung abgeleiteten Momente der Ferrite recht genau den Momenten aus solchen Salzen entsprechen, bei denen das Bahnmoment besonders stark blockiert ist. Bei dem Mn(II)-Ferrit, bei dem das Mn²⁺-Ion kein Bahnmoment besitzt, entspricht das beobachtete Moment genau dem berechneten.

Abb. 1. Vergleich zwischen den experimentellen und den berechneten molekularen Sättigungsmomenten für eine Reihe von reinen Ferriten. (Nach Versuchen von GUILLAUD, GORTER, WEISS und FORRER, WEIL, BOCHIROU u. PAUTHENET)

Beim Cu²⁺-Ion bestehen große Abweichungen zwischen dem berechneten Moment und den beobachteten Werten, die außerdem stark von der thermischen Vorbehandlung der Proben abhängen. Wir wollen diesen Sonderfall etwas näher behandeln.

Der Kupfer-Ferrit⁹⁾. Ob ein Ferrit zur normalen oder inversen Struktur gehört, hängt von der Affinität des M²⁺-Ions für die Lagen A oder B ab. Diese Affinität ist meßbar als die Energie w , die erforderlich ist, um ein M²⁺-Ion aus der Lage B in die Lage A zu versetzen, was natürlich von dem umgekehrten Übergang eines Fe³⁺-Ions von A nach B begleitet sein muß. Nehmen wir für n Molekeln alle möglichen Anordnungen von n M²⁺-Ionen auf alle vorhandenen n A- und $2n$ B-Lagen von vornherein als gleich wahrscheinlich an, dann ergibt ein elementarer

⁸⁾ G. Foëx, Congrès International de Magnétisme. Straßburg 1939.

⁹⁾ L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris Januar 1950.

Satz der statistischen Mechanik die Gleichgewichtsverteilung als Funktion der Temperatur. Für die Anteile x und $1 - x$ der M^{2+} -Ionen, die sich auf den A- bzw. B-Plätzen befinden, findet man

$$x(1+x)/(1-x)^2 = e^{-w/kT}. \quad (1)$$

Ist w negativ, so ist der Ferrit bei $T = 0^\circ$ normal ($x = 1$), ist w positiv, so ist er invers ($x = 0$).

Nun sind in der nach steigenden Atomnummern geordneten Reihe $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ die ersten fünf Ferrite invers, der letzte normal. Die Annahme liegt nahe, daß w beim Mn-Ferrit positiv ist, dann mit steigender Atomnummer regelmäßig fällt, um schließlich beim Zink negativ zu werden. Die Konstante w muß also beim Cu-Ferrit besonders klein sein. Besitzt w einen großen positiven Wert, so bleibt x bei den experimentell erreichbaren Temperaturen praktisch Null. Dies ist der Fall für Mn, Fe, Co, Ni. Ist w dagegen klein, wie es beim Cu-Ferrit der Fall ist, so erhält man erhebliche Werte von x , die man durch Abschrecken bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes konservieren kann. Auf dieser Grundlage kann man erklären, warum das Sättigungsmoment des Cu-Ferrits von 1,37 auf 2,36 BOHRsche Magnetonen ansteigt, wenn die Temperatur, von der aus abgeschreckt wurde, von 300 auf 1000°C steigt. Der Wert von w/k ergibt sich so zu etwa 1600° . Der Cu-Ferrit enthält somit Cu^{2+} -Ionen sowohl auf A- als auch auf B-Plätzen. Es ist wahrscheinlich, daß auch der Zn-Ferrit noch nicht völlig normal ist und daß er je nach der Vorerhitzung Zn^{2+} -Ionen auch auf B-Plätzen enthält.

Magnetisches Sättigungsmoment der gemischten Ferrite. Es handelt sich um gemischte Ferrite gemäß $x \text{ MO} \cdot (1-x) \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Ausgehend von einem Ferrit $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ wird ein M^{2+} -Ion mit dem Moment m , das sich in einer B-Lage befindet, durch ein Zn^{2+} -Ion ersetzt, das in eine A-Lage tritt; gleichzeitig muß ein Fe^{3+} -Ion von A nach B wandern, wobei dessen Moment von fünf BOHRschen Magnetonen eine Umdrehung erfährt. Die Änderung des Gesamtmoments beträgt demnach für jedes ersetzte M^{2+} -Ion $(10 - m)$ BOHRsche Magnetonen. Daher sollte sich für die Tangente an die Kurve, die das Sättigungsmoment bei einer Variation von x darstellt, bei einer Extrapolation auf $x = 0$ der Wert von 10 BOHRschen Magnetonen ergeben. In einer Untersuchungsreihe über die gemischten Zn/M-Ferrite (mit $M = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Li}$) fand GORTER⁵⁾, daß es tatsächlich so ist. Abb. 2 zeigt einige Ergebnisse für Ni/Zn-Ferrite; die experimentellen Werte stammen von GUILLAUD¹⁰⁾ und GORTER⁵⁾. Wie man er-

¹⁰⁾ C. GUILLAUD, C. R. Acad. Sci. Paris **229**, 1133 (1949).

kennt, gibt die Theorie den Beginn der Kurve gut wieder. Wird der Anteil an Zn^{2+} groß, so steigt das Moment weniger rasch, als der Theorie entspricht; schließlich fällt es sogar. Dies beruht darauf, daß die Zahl der magnetischen Ionen auf A-Plätzen immer geringer wird. Diese Ionen können die Momente der in B gelegenen Ionen nicht mehr völlig ausrichten; mit anderen Worten, die AB-Wechselwirkungen werden zu schwach gegenüber den BB-Wirkungen, die ja ebenfalls negativ sind. Wir kommen auf die Erklärung dieses Teils der Kurve später zurück.

Erweiterung der Theorie des Molekularfeldes⁴⁾. Die Magnetisierungsintensitäten der in A und B gelegenen Ionen bezeichnen wir mit $\vec{M}_a$ und $\vec{M}_b$; ferner sei in Erweiterung der WEISSschen Theorie angenommen, daß die Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen durch Molekularfelder $\vec{H}_a$ und $\vec{H}_b$ dargestellt werden

können, die auf die in A bzw. B liegenden Ionen einwirken und die durch folgende Ausdrücke dargestellt werden können:

$$\begin{aligned}\vec{H}_a &= n \alpha \vec{M}_a - n \vec{M}_b \\ \vec{H}_b &= n \beta \vec{M}_b - n \vec{M}_a;\end{aligned}\tag{2}$$

dabei sind n , $n\alpha$ und $n\beta$ die Koeffizienten des Molekularfeldes für die AB-, AA- und BB-Wechselwirkungen. Wir nehmen hier an, daß n positiv ist und daß α und β klein gegenüber 1 sind.

Abb. 2. Molekulares Sättigungsmoment der gemischten Nickel-Zink-Ferrite. (Nach Versuchen von C. GUILLAUD (G) u. E. W. GORTER (P). Kurve I: Erste Näherung (Molekularfeld). Kurve II: Zweite Näherung, nur für die Nachbarschaft von NiO geltend

Auf dieser Grundlage läßt sich die Theorie der paramagnetischen Eigenschaften der Ferrite leicht entwickeln. Bezeichnet man mit C_a und C_b die CURIE-Konstanten der in A bzw. B befindlichen Ionen in der üblichen Weise, so ergibt sich die Mol-Suszeptibilität χ_M des Ferrits durch eine Formel vom hyperbolischen Typ,

$$1/\chi_M = T/(C_a + C_b) + 1/\chi_0 - \sigma/(T - \Theta), \quad (3)$$

in der die drei Konstanten χ_0 , σ und Θ mit den drei Koeffizienten des Molekularfeldes durch folgende Formeln verbunden sind:

$$\begin{aligned} 1/\chi_0 &= n(2C_a C_b - C_a^2 \alpha - C_b^2 \beta)/(C_a + C_b)^2, \\ \sigma(C_a + C_b)^3 &= n^2 C_a C_b [C_a(1 + \alpha) - C_b(1 + \beta)]^2, \\ \Theta(C_a + C_b) &= n C_a C_b (2 + \alpha + \beta). \end{aligned} \quad (4)$$

Die Erfahrung zeigt, daß sich die Suszeptibilität χ_M der Ferrite oberhalb ihres CURIE-Punktes durch eine Formel vom Typ (3) mit einer Genauigkeit von einigen Promille darstellen läßt, während sie

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität am Magnetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) (Angepaßte theoretische Kurve und experimentelle Werte von W. Kopp)

mit der klassischen Theorie des Molekularfeldes von CURIE-WEISS völlig im Widerspruch ist. In einer bereits erwähnten Mitteilung⁴⁾ ist die Bestätigung dieser Formel für die Ferrite $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ nach Versuchsdaten von Fräulein SERRES¹¹⁾ zu finden.

Abb. 3 gestattet für den Magnetit $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ den Vergleich der theoretischen Formel mit

den Versuchsergebnissen. Sieht man von der Nachbarschaft des CURIE-Punktes ab, ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Auch bei den anderen Ferriten findet man in der Nähe des CURIE-Punktes ähnliche Abweichungen. Es handelt sich um eine allgemeine Erscheinung, die die Schwankungen des Molekularfeldes zum Ausdruck bringt und

¹¹⁾ A. SERRES, Ann. de Physique 17, 53 (1932).

die man auch bei den üblichen ferromagnetischen Metallen in gleicher Weise findet¹²⁾. So liegt z. B. beim Nickel der durch die Extrapolation der WEISSschen Geraden bestimmte „paramagnetische“ CURIE-Punkt 20° höher als der „ferromagnetische“, bei dem die spontane Magnetisierung verschwindet. Auch beim Magnetit beträgt die Differenz zwischen den beiden CURIE-Punkten größenordnungsmäßig 20° . Diese Differenz bringt nur den Näherungscharakter der Hypothese des Molekularfeldes zum Ausdruck.

Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung. Kennt man die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität oberhalb der CURIE-Temperatur, so kann man

mit Hilfe der Formel (4) die drei charakteristischen Koeffizienten des Molekularfeldes leicht berechnen. So findet man pro Formeleinheit für den Magnetit die Werte: $n = 184$; $\alpha = -0,51$ und $\beta = +0,01$. Mit diesen Werten läßt sich die Temperaturab-

Abb. 4. Temperatur-Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung von Magnetit. (Nach den paramagnetischen Daten berechnete Kurve und experimentelle Werte von P. WEISS)

hängigkeit der spontanen Magnetisierung unterhalb der CURIE-Temperatur berechnen, ohne daß man weitere Unterlagen braucht. Abb. 4 gibt die so berechnete Kurve sowie die von WEISS¹³⁾ experimentell bestimmten Werte. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist sehr gut.

Die Koeffizienten des Molekularfeldes in den gemischten Nickel-Zink-Ferriten. Eine Formel vom Typ (3) gestattet auch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität gemischter Ferrite, z. B. $x \text{ NiO} \cdot (1-x) \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oberhalb des CURIE-Punktes mit guter Übereinstimmung darzustellen. Allerdings darf dabei der Anteil $(1-x)$ an Zn nicht zu groß sein, da sonst die Schwankungen des Molekularfeldes zu bedeutsam werden, so daß die Annahme eines Molekularfeldes als Näherungsverfahren nicht mehr ausreicht. Tabelle 1 gibt die

¹²⁾ L. NÉEL, Ann. de Physique 18, 5 (1932).

¹³⁾ P. WEISS, J. Physique 6, 661 (1907).

Tabelle 1
Charakteristische paramagnetische Konstanten der gemischten
Ni-Zn-Ferrite

x	C	1/ χ_0	σ	Θ (° K)	n	α	β
1,00	9,76	139,6	1,820	950	240	—0,209	—0,148
0,80	9,56	139,7	14,200	713	235	—0,475	—0,161
0,40	9,16	141,7	59,000	279	284	—1,16	—0,149
0,30	9,06	171,2	207,000	—565	413	—3,08	—0,139

Werte von n, α und β als Funktion von x. Man erkennt, daß n und β nahezu konstant bleiben, während der Absolutwert von α stark ansteigt.

Kennt man β , so läßt sich die Form der Kurve, die das Sättigungsmoment des gemischten Ferrits in Abhängigkeit von x angibt, angeben. Tatsächlich zeigt sich folgendes: Wird die Zahl der Fe^{3+} -Ionen in A-Lagen zu klein — oder präziser: wird M_{as} kleiner als $-\beta M_{\text{bs}}$ —, so können die AB-Wechselwirkungen die Magnetisierungen der beiden Teilgitter A und B im entgegengesetzten Sinne nicht mehr bis zur Sättigung bewirken. Man kann zeigen, daß die resultierende spontane Magnetisierung gleich $-M_s (1 + 1/\beta)$ ist. Im vorliegenden Falle beträgt dieser Ausdruck $-5 x (1 + 1/\beta) \mu_B$ ($\mu_B = \text{Bohrsches Magneton}$). Die entsprechende Gerade ist in Abb. 2 als BC eingezeichnet. Die beiden Geraden AB und BC schließen die experimentellen Ergebnisse in befriedigender Weise ein.

Die vorstehenden Überlegungen beruhen auf der Benutzung der Hypothese des Molekularfeldes, das nur eine erste Näherung darstellt. Eine zweite Näherung gestattet zu erklären, warum im Gebiet mittlerer Konzentrationen das beobachtete Moment kleiner ist als das theoretische. Betrachten wir ein Ion, das zum B-Teilgitter gehört: Es wird in die Richtung der resultierenden spontanen Magnetisierung durch die 6 A-Nachbarn orientiert, die es im Gitter umgeben und die die orientierende Wirkung im entgegengesetzten Sinne durch die 6 B-Nachbarn kompensieren und überwinden. Dies ist natürlich nur möglich, wenn unter den 6 A-Nachbarn genügend viele sind, die ein magnetisches Moment besitzen. Nun sind aber im gemischten Ni-Zn-Ferrit die A-Stellen von einer Mischung von magnetischen Fe^{3+} - und unmagnetischen Zn^{2+} -Ionen besetzt. Bei statistischer Verteilung kann es vorkommen, daß alle 6 A-Nachbarn eines B-Ions aus Zn^{2+} -Ionen bestehen. Da dann nur die BB-Wechselwirkungen vorhanden sind, wird sich dieses B-Ion antiparallel zur resultierenden Magnetisierung einstellen. Ebenso läßt sich zeigen, daß sich mit den oben gegebenen Werten der Koeffi-

zienten des Molekularfeldes ein B-Ion fast als freies Ion verhält, also nicht an der resultierenden spontanen Magnetisierung teilnimmt, wenn es nur einen einzigen magnetischen A-Nachbarn besitzt. Nur wenn unter den 6 A-Nachbarn mindestens 2 Fe^{3+} -Ionen sind, nimmt es in normaler Weise an der Sättigungsmagnetisierung teil. Da man die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen möglichen Konfigurationen kennt, so läßt sich die Kurve II in Abb. 2 berechnen. Sie gibt die experimentellen Werte gut wieder. Es scheint daher, daß das Problem der Sättigungsmagnetisierung der gemischten Ferrite im wesentlichen gelöst ist.

Der Ferrimagnetismus. Nach den vorstehenden Ergebnissen sowie anderen, die wir hier aus Platzmangel nicht zitieren können, lassen sich die magnetischen Eigenschaften der Ferrite unter- und oberhalb ihrer CURIE-Punkte in großen Zügen in einer bemerkenswert einfachen Weise erklären. Es wird dabei einfach angenommen, daß die für den Magnetismus wesentlichen Einflüsse die negativen Wechselwirkungen zwischen Atomen auf Lagen verschiedener Natur sind. Die Richtigkeit dieser Hypothese scheint sichergestellt. Es liegen somit ferromagnetische Substanzen ganz ungewöhnlicher Art vor, weil ihre Austauschintegrale negativ sind — oder anders ausgedrückt, weil ihr Molekularfeld negativ ist. Sie unterscheiden sich von den gewöhnlichen ferromagnetischen Substanzen durch ein ganz besonderes Verhalten der Temperatur-Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung und der paramagnetischen Suszeptibilität oberhalb des CURIE-Punktes. Aus diesen Gründen habe ich vorgeschlagen, ihnen einen besonderen Namen zu geben und sie als „Ferrimagnetika“ zu bezeichnen.

Direkte und indirekte Wechselwirkungen: Austausch und Superaustausch. Nimmt man bei den Ferriten an, daß die Wechselwirkungen nur negative Austauschkräfte zwischen den benachbarten Metallionen sind, so stößt man sogleich auf sehr große Schwierigkeiten. Einmal entsprechen nach den Erfahrungen bei den ferromagnetischen Metallen und Legierungen die Abstände zwischen den benachbarten Metallionen bei den Ferriten viel mehr positiven Austauschintegralen. Zweitens scheinen Wechselwirkungen der Atome in den A-Lagen mit solchen in den B-Lagen völlig unmöglich gemacht durch die Gegenwart von sehr voluminösen Sauerstoff-Atomen, die ziemlich genau zwischen den A-Atomen und den benachbarten B-Atomen liegen.

Es scheint so, als ob zur Behebung dieser Schwierigkeiten nur eine Möglichkeit besteht, nämlich die Annahme von indirekten Wechselwirkungen zwischen den Metallionen durch Vermittlung der Sauerstoffionen, die als Überträger wirken. Man könnte dies durch die Bezeich-

nung $M-O-M$ symbolisieren, im Gegensatz zu den direkten Wechselwirkungen des Typs $M-M$. Vielleicht wären dies die früher von KRAMERS¹⁴⁾ studierten „Superaustausch“-Wirkungen. Demnach würden in den Ferriten vorzugsweise negative, indirekte Wechselwirkungen vom Typ $M-O-M$ bestehen, die eventuell von direkten $M-M$ der gewöhnlichen Art überlagert werden; diese letzteren sind wahrscheinlich positiv, aber, wie angedeutet, schwächer als die erstgenannten.

Nur durch eine vertiefte experimentelle Untersuchung der verschiedenen Ferrite wird es möglich werden, die Eigenschaften dieser verschiedenen Wechselwirkungen etwas genauer anzugeben, von denen wir z. Z. noch recht wenig wissen.

¹⁴⁾ H. A. KRAMERS, Physica 1, 182 (1934).

Grenoble, Université, Faculté des Sciences, Institut Fourier.

(Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1950.)