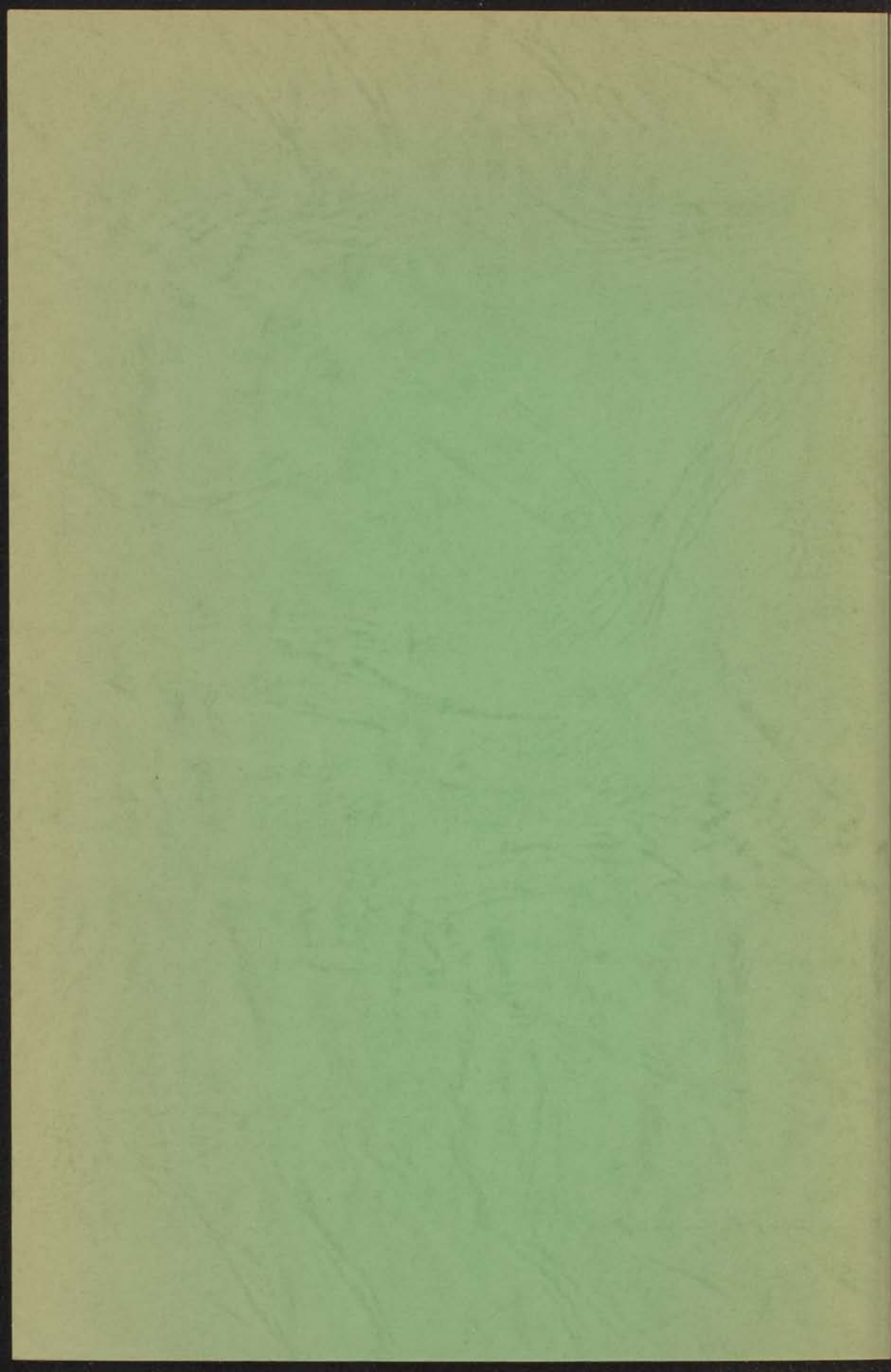


STATISCHE MAGNETISATIEMETINGEN
AAN ENIGE
ZWAK FERROMAGNETISCHE STOFFEN

H. C. MEIJER



STELLINGEN

Het verdient aanbeveling om na te gaan of de experimentale criteria, die nu worden gebruikt voor het vaststellen van magnetische en soortelijke veranderingen, voldoende zijn voor het vaststellen van de aard van de veranderingen.

STATISCHE MAGNETISATIEMETINGEN AAN ENIGE ZWAK FERROMAGNETISCHE STOFFEN

De metingen aan CoCl_2 van magnetisatie en soortelijke veranderingen zijn gedaan op drie stoffen met verschillende ordening in veld, en bij 1,5 K een ordening tussen twee vlakke netwerken. Deze ordening is mogelijk te verifiëren sub.v. neutronendiffractiemetingen.

G.F. Roberts en R.E. Murray, Phys. Rev. 122 (1955) 120.

De berekening die Korotki-Baschov en Orlov geven van het maximale magnetische moment in CoCl_2 en CoO is te groot dan een aantal andere berekeningen.

G.S. Korotki-Baschov en R.F. Orlov, Soviet Physics-JETP 15 (1957) 591.

Het verschil van de spontane magnetisatie σ_s behouden te verschillende temperaturen T_1 en T_2 , $\sigma_s(T_1) - \sigma_s(T_2)$, wijst niet op een kleiner dan op een groter effectief spinmomentgetal dan tussen T_1 en T_2 bij een bepaalde andere dan de door van der Waals gevonden oorzaken denkbaar, waarvan de verandering in het getal van σ_s bij T_1 kan worden toegevoegd.

T. van der Waals, preprints, Groningen, 1956, 24 e.v.

De vorm van de hysteresisloop die wordt gegeven door een klein aantal CoCl_2 zijn gemeten, kan, behalve door de aanwezigheid van tunnelwanden, ook zijn verklaard door een verschil van ca. 0,02 in tussen de gemiddelde en de werkelijke waarde van σ_s der afmetingen van het preparaat.

J. Koster, Soviet Physics-JETP 15 (1957) 1443.

STATISCHE MAGNETISAHEITSWERTE
VON
STARKTHERMOALUMINIUM

STELLINGEN

1. Het verdient aanbeveling om na te gaan of de experimentele criteria, op grond waarvan uit metingen van magnetisatie en soortelijke warmte het overgangspunt wordt bepaald, correct zijn. Hiertoe zou het Néelpunt van bijv. $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ op verschillende manieren kunnen worden bepaald.
Dit proefschrift, hoofdstuk VI.
2. De metingen aan UI_3 van magnetisatie en soortelijke warmte suggereren dat in deze stof bij 2,61 K een ordening in vlakken, en bij 1,5 K een ordening tussen deze vlakken optreedt. Deze onderstelling is mogelijk te verifiëren m.b.v. neutronendiffractiemetingen.
L.D. Roberts en R.B. Murray, Phys.Rev. 100 (1955) 650.
3. De berekening die Borovik-Romanov en Orlova geven van het maximaal mogelijke moment in MnCO_3 en CoCO_3 is in meer dan een opzicht onjuist.
A.S. Borovik-Romanov en M.P. Orlova, Soviet Physics-JETP 4 (1957) 531.
4. Het verloop van de spontane magnetisatie σ_0 beneden de Morin-temperatuur T_t in $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ wijst eer op een kleiner dan op een groter effectief spinquantumgetal dan boven T_t ; er zijn bovendien andere dan de door van der Woude genoemde oorzaken denkbaar, waaraan de verandering in het gedrag van σ_0 bij T_t kan worden toegeschreven.
F. van der Woude, proefschrift, Groningen, 1966, 90 e.v.
5. De vorm van de hystereselussen die door Kaczer aan een klein eenkristal CoCO_3 zijn gemeten, kan, behalve door de aanwezigheid van domeinwanden, ook zijn veroorzaakt door een verschil van ca. 0,02 mm tussen de gewenste en de werkelijke waarde van één der afmetingen van het preparaat.
J. Kaczer, Soviet Physics-JETP 16 (1963) 1443.

6. Het is onjuist te stellen dat de Weiss-Heisenberg theorie geen kwalitatieve beschrijving zou kunnen geven van het verloop van de soortelijke warmte in ferromagnetische stoffen dicht bij de Curie-temperatuur.

K.P. Belov, Magnetic Transitions, Consultants Bureau,
New York (vertaling Russische ed. 1959).

7. Men mag verwachten, dat door middel van metingen van thermoremanente momenten belangrijke informatie zijn te verkrijgen over het magnetische gedrag beneden het overgangspunt van stoffen met een spontaan moment.

8. Het gedrag van het ferrimagnetische Co_2TiO_4 kan er op duiden, dat deze stof bij ca. 30 K een zo genoemd compensatiepunt bezit.

N. Sakamoto, J.Phys.Soc. Japan 17 (1962) 99.

9. De door Dzialoshinskii gegeven m vs H krommen hebben betrekking op het geval dat het meetveld evenwijdig is aan de y -as, dus loodrecht op de richting die het spontane moment heeft voor $H = 0$. Door zijn summere wijze van presenteren kunnen deze krommen ten onrechte worden geïnterpreteerd als verzadigingskrommen in een veeldomein kristal.

I.E. Dzialoshinskii, Soviet Physics- JETP 5 (1957) 1269.

10. Bij aantrekkende krachten van de vorm $m_1 m_2 / r^n$ tussen twee puntmassa's m_1 en m_2 op afstand r kan de totale kracht F tussen een bol met massa M en straal R en een puntmassa met de eenheid van massa in de vorm $F = M/\rho^n$ worden geschreven. Bevindt de puntmassa zich op het oppervlak van de bol, dan is

voor $n \geq 3$: $\rho = 0$

voor $3 > n \geq 2$: $0 < \rho \leq R$

voor $n < 2$: $\rho > R$.

STATISCHE MAGNETISATIEMETINGEN AAN ENIGE

11. Het verdient aanbeveling om in de samenvatting van artikelen waarin metingen aan een faseovergang worden besproken, de waarde van de overgangstemperatuur te vermelden.

12. Doordat Churchill een onjuiste informatie geeft over de datum waarop generaal Rommel in februari 1943 opperbevelhebber werd van de "Legergroep Afrika" lijken de door generaal Alexander getroffen maatregelen tegen de door Rommel geleide aanvallen in Tunesië van meer inzicht in diens strategie te getuigen dan in feite het geval was.
W.S. Churchill, memoires (Elsevier, 1963) 2258.
Desmond Young, Rommel (Fontana, 6e druk, 1969) 195, 272.
B.H. Liddell Hart, Strategy (Praeger, 11e druk, 1965) 283 e.v.

13. In veel gevallen is de sluiting van de verpakking van eet- en drinkwaren eer gericht op het gemak van de producent dan dat van de consument.

HERMAN CAROLUS MEIJER

afgevoerd te Voorschoten in 1970

H.C. Meijer

Leiden, 3 juni 1970

170

DRUKKERIJ J. H. PAALINK, SCHRAVENHAGE

1. De afwijking van de theoretische waarde van de constante k is te wijten aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen. De afwijking is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen.

2. De afwijking van de theoretische waarde van de constante k is te wijten aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen. De afwijking is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen.

3. De afwijking van de theoretische waarde van de constante k is te wijten aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen. De afwijking is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen.

4. De afwijking van de theoretische waarde van de constante k is te wijten aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen. De afwijking is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen.

5. De afwijking van de theoretische waarde van de constante k is te wijten aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen. De afwijking is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen.

1.1. Afwijkingen van de theoretische waarde van de constante k .

De afwijking van de theoretische waarde van de constante k is te wijten aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen. De afwijking is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledige ionisatie van de gasatomen.

$$k = \frac{1}{2} \frac{v^2}{v_0^2} \frac{1}{1 - \frac{v^2}{v_0^2}}$$

$$k = \frac{1}{2} \frac{v^2}{v_0^2} \left(1 + \frac{v^2}{v_0^2} + \frac{v^4}{v_0^4} + \dots \right)$$

$$k = \frac{1}{2} \frac{v^2}{v_0^2} \left(1 + \frac{v^2}{v_0^2} \right)$$

STATISCHE MAGNETISATIEMETINGEN
AAN ENIGE
ZWAK FERROMAGNETISCHE STOFFEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG
VAN DE RECTOR MAGNIFICUS DR. J. GOSLINGS,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEES-
KUNDE, TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT
DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG
3 JUNI 1970 TE KLOKKE 14.15 UUR

DOOR

HERMAN CAROLUS MEIJER

geboren te Voorburg in 1938

1970

DRUKKERIJ J. H. PASMANS, 'S-GRAVENHAGE

ZWAK FERROMAGNETISCHE STOFFEN
AAN ENIGE
STATISCHE MAGNETISATIE-METINGEN

Promotor: Prof. Dr. J. van den Handel

PROEFSCHRIFT

TER VERRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WETENSCHAPPE EN NATUURWETENSCHAPPEN
VAN DE ALHEMUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEDRAG
VAN DE RECTOR MAGISTRUS DR. J. GOELINGS
INGELIJKMAAKT IN DE FACULTEIT DER GEWISSE
KUNDE TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT
DE RECHTZAAL TE VERDRENGEN OP WOENSDAG
7 JUNI 1920 TE KLOKKE 14 1/2 UUR

DOOR

HERMAN CAROLUS MEIJER

geboren te Veenendaal in 1891

1920

DRUKKERIJ J. H. BARNHART & CO. ROTTERDAM

I. INLEIDING.

I. KRISTALIJNE STRUCTUREN.

| | |
|--|----|
| 1. Inleiding. | 14 |
| 2. X-raydiffractie bepalingen. | 14 |
| 3. Interferentie, negatieve rotatiegroepen. | 16 |
| 4. Transformatie van negatieve omhoog naar positief moment. | 19 |
| 5. De theorie van de kristallografie. | 21 |
| 6. De kristallografie van kristallen met de aanwezigheid van twee ferromagneten. | 25 |
| 7. Toepassing van kristallografie op klassificatie van twee ferromagneten. | 28 |
| 8. De kristallografie van kristallen met twee ferromagneten. | 31 |

II. FERROMAGNETISME EN ANTIFERROMAGNETISME.

| | |
|---------------------------------------|----|
| 1. De kristallografie van kristallen. | 34 |
| 2. Divergentie. | 35 |
| 3. Divergentie van kristallen (I). | 37 |
| 4. Divergentie van kristallen (II). | 38 |
| 5. Antiferromagnetisme. | 40 |
| 6. Kristallen. | 41 |

III. APPARATEN VAN REFRACTIEVEN.

| | |
|--|----|
| 1. De kristallografie. | 42 |
| 2. De kristallografie. | 43 |
| 3. De kristallografie. | 44 |
| 4. Kristallografie. | 45 |
| 5. De kristallografie van kristallen met twee ferromagneten. | 46 |
| 6. De kristallografie van kristallen met twee ferromagneten. | 47 |
| 7. Kristallen en kristallografie. | 48 |
| 8. De kristallografie van kristallen. | 49 |

Aan mijn ouders
Aan mijn vrouw

Proctor: Prof. Dr. J. van der Sandt

"Ik schijn", zei Agathoon, "niets te weten van wat ik daarnet heb gezegd".

Platoon, Dialogen, Symposion.

INHOUD

| | |
|---|----|
| INLEIDING. | 9 |
| I. MAGNETISCHE STRUCTUREN. | |
| 1. Inleiding. | 14 |
| 2. Kristallografische begrippen. | 14 |
| 3. Anti-operaties, magnetische ruimtegroepen. | 16 |
| 4. Transformatie van magnetische momenten; spontaan moment. | 19 |
| 5. De theorie van Dzialoshinskii. | 21 |
| 6. De pariteitsconditie; voorwaarden voor de aanwezigheid van zwak ferromagnetisme. | 25 |
| 7. Longitudinaal zwak ferromagnetisme; een classificatie van zwak ferromagnetische stoffen. | 28 |
| 8. De microscopische theorie van Moriya; verdere relaties voor zwakke ferromagnetica. | 31 |
| II. FERROMAGNETISME EN ANTIFERROMAGNETISME. | |
| 1. Het klassieke ferromagnetisme. | 38 |
| 2. Domeintheorie. | 40 |
| 3. Thermoremanente momenten (TRM). | 42 |
| 4. Ontmagnetiserende effecten. | 46 |
| 5. Antiferromagnetisme. | 46 |
| 6. Eenheden. | 48 |
| III. APPARATUUR EN MEETMETHODEN. | |
| 1. De Faradaybalans. | 50 |
| 2. De koppelbalans. | 51 |
| 3. De detectie. | 58 |
| 4. Hulpgrootheden. | 59 |
| 5. De meetmethode; verdere aspecten van de koppelbalans. | 61 |
| 6. De temperatuurregeling. | 63 |
| 7. Magneten en magneetvelden. | 65 |
| 8. De nauwkeurigheid van M. | 67 |

| | |
|--|-----|
| IV. LUDLAMIET, $\text{Fe}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. | |
| 1. Kristallografische en magnetische structuur. | 69 |
| 2. Preparaten en magnetische assen. | 71 |
| 3. Resultaten van anderen. | 72 |
| 4. Metingen met de Faradaybalans. | 73 |
| 5. Metingen met de koppelbalans. | 80 |
| 6. Samenvatting. | 86 |
| V. $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. | |
| 1. Kristallografische en magnetische structuur. | 89 |
| 2. Preparaten. | 92 |
| 3. Resultaten van anderen. | 92 |
| 4. Metingen bij hoge veldsterkten. | 93 |
| 5. Metingen bij lage veldsterkten. | 97 |
| 6. Discussie. | 104 |
| 7. Samenvatting. | 106 |
| VI. MnCO_3 EN CoCO_3 . | |
| 1. Kristalstructuur. | 108 |
| 2. Magnetische structuur. | 108 |
| 3. MnCO_3 , preparaten. | 110 |
| 4. MnCO_3 , resultaten van anderen. | 111 |
| 5. MnCO_3 , experimentele resultaten. | 112 |
| 6. MnCO_3 , samenvatting en conclusies. | 121 |
| 7. CoCO_3 , preparaten en oudere metingen. | 121 |
| 8. CoCO_3 , experimentele resultaten. | 122 |
| VII. K_3MoCl_6 . | |
| 1. Kristalstructuur en magnetische structuur. | 126 |
| 2. Preparaat. | 127 |
| 3. Vroegere experimenten aan K_3MoCl_6 . | 127 |
| 4. Experimentele resultaten. | 128 |
| VIII. DE ORDENING VAN ZWAK FERROMAGNETISCHE MOMENTEN. | 133 |
| SYNOPSIS | 138 |

INLEIDING.

Reeds enkele tientallen jaren is het gedeeltelijk ferromagnetisch gedrag van enkele niet geleidende, kristallijne verbindingen een onderwerp van discussie en onderzoek geweest. Deze zo genoemde zwak ferromagnetische stoffen worden gekarakteriseerd door het feit dat beneden een zekere temperatuur een ferromagnetisch moment ontstaat dat aan één richting of aan één vlak is gebonden, en dat slechts een klein deel van de waarde heeft van het moment dat de stof zou bezitten als deze puur ferromagnetisch was geordend. Het mineraal hematiet ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) is tot nu toe de belangrijkste en meest onderzochte vertegenwoordiger van deze groep van stoffen geweest. De eerste systematische metingen aan deze stof werden in 1916 uitgevoerd door Townsend Smith¹⁾. Zijn resultaten zijn karakteristiek voor alle zwakke ferromagnetica. In fig. 1 is de magnetisatiekromme in het basale vlak, dus loodrecht op de drietallige as, schematisch weergegeven.

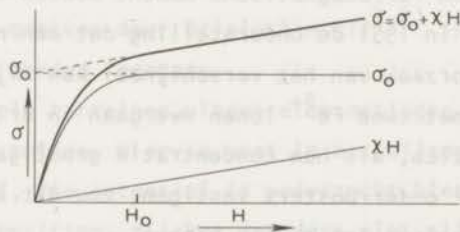


fig. 1. De karakteristieke magnetisatiekromme voor een zwak ferromagnetische stof in de richting van het spontane moment.

Voor velden $H > H_0$ kan de magnetisatie σ worden geschreven als:

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H \quad (1)$$

waar σ_0 een constante is, en χ de helling van de rechte waarin de kromme overgaat voor $H > H_0$. Langs de drietallige as is σ echter evenredig met het veld. De grootte σ_0 is in eerste benadering gelijk aan het spontane ferromagnetische moment dat bij de betreffende temperatuur in de stof aanwezig is. Zoals reeds werd opgemerkt, is σ_0 klein, meestal

slechts 10^{-3} à 10^{-2} van het voor de stof maximale magnetische moment $N\mu_B$. Een uitzonderlijk groot moment is waargenomen in het nog te bespreken mineraal ludlamiet; bij 0 K is dit namelijk ca. 18% van het maximale moment.

Er zijn in de loop van de tijd vele pogingen gedaan om dit verschijnsel te verklaren. De belangrijkste hiervan zullen hieronder in het kort worden vermeld.

In 1949 suggereerde Néel²⁾ dat zeer zuiver α - Fe_2O_3 puur antiferromagnetisch is, maar dat verontreinigingen Fe_3O_4 het ferromagnetisch gedrag veroorzaken. Dit verklaarde echter niet waarom preparaten van verschillende zuiverheid ongeveer hetzelfde spontane moment vertonen.

Snoek³⁾ opperde in 1950 de mogelijkheid dat de verdeling van een antiferromagnetische stof in gebiedjes het verschijnsel zou kunnen verklaren. Is, volgens Snoek, in zekere richting de afmeting van zo'n gebiedje klein, en is het aantal roosterplaatsen oneven, dan blijft er een klein moment over. Alle momenten die op deze wijze ontstaan, zouden samen het waargenomen ferromagnetische moment moeten leveren.

Yosida⁴⁾ uitte in 1951 de onderstelling dat een niet perfecte stoichiometrie de oorzaak van het verschijnsel kan zijn: een overtollig Fe-atoom kan samen met twee Fe^{3+} ionen overgaan in drie Fe^{2+} ionen. Indien de Fe^{2+} ionen zich, als hun concentratie groot genoeg is, op de plaatsen van één der onderroosters vestigen, zou dit een niet gecompenseerd antiferromagnetisme tot gevolg hebben.

In 1956 heeft Li⁵⁾ de redenering van Snoek uitgebreid. Hij toonde aan dat domeinwanden in antiferromagnetica soms stabiel zijn doordat de winst in entropie de extra energie ten gevolge van de vorming van domeinwanden compenseert. Meestal is dit echter niet het geval, en zijn er onzuiverheden nodig om de wanden in stand te houden. Hij verwacht dat in geval van zeer dunne Blochwanden zoals die, volgens hem, door onzuiverheden worden veroorzaakt, er ongeveer het ongecompenseerde moment van één ion overblijft per rij van ionen loodrecht op de wand. In dit geval kan, aldus Li, het spontane moment in α - Fe_2O_3 worden verklaard als de onderlinge afstand der Blochwanden ca. 10^4 roosterplaatsen is.

Hoewel de genoemde effecten in sommige gevallen wel degelijk een rol zullen spelen, hebben deze theorieën het gemeenschappelijk nadeel dat steeds verontreinigingen van enigerlei soort (Fe_3O_4 , losse Fe atomen, dislocaties of spanningen die Weiss gebiedjes doen ontstaan) moeten worden geïntroduceerd om het zwakke ferromagnetisme te verklaren. Het ferromagnetische moment zou dan van preparaat tot preparaat sterk moeten variëren, maar dit is in tegenspraak met de meeste experimentele resultaten. Bovendien is experimenteel duidelijk gebleken dat het zwakke ferromagnetisme steeds tegelijk met antiferromagnetisme ontstaat. Elke theorie die hiervoor geen natuurlijke verklaring geeft, is op zijn minst onvolledig.

Inmiddels hadden Mataresse en Stout⁶⁾ in 1954 als eersten opgemerkt, zij het zonder theoretische rechtvaardiging, dat zwak ferromagnetisme, bijvoorbeeld in NiF_2 waaraan zij onderzoekingen hadden verricht, kan optreden als de twee onderroostermagnetisaties van het antiferromagnetische systeem niet precies antiparallel zijn. Er ontstaat dan een uitgebogen spinstructuur. De theoretische rechtvaardiging van deze suggestie is in 1957 gegeven door Dzialoshinskii^{7,8)}. Hierop zal in het volgende hoofdstuk worden ingegaan.

Er zijn op vele terreinen uitgebreide metingen verricht aan zwak ferromagnetische stoffen. Hiervan moet in het bijzonder $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ worden vermeld. Deze stof, die intensief is onderzocht, bleek zeer interessante eigenschappen te bezitten, zij het dat deze niet allemaal eenvoudig zijn te verklaren. In zeker opzicht is $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ voor het zwakke ferromagnetisme een rol gaan vervullen die analoog is aan die van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voor het antiferromagnetisme, namelijk die van een zeer duidelijk herkenbaar prototype uit een familie van stoffen, dat achteraf bijzonder gecompliceerd blijkt te zijn.

De volgende factoren hebben een rol gespeeld om het in dit proefschrift beschreven onderzoek ter hand te nemen:

Dzialoshinskii had op theoretische gronden aangetoond dat het zwakke ferromagnetisme een intrinsieke eigenschap is van vele antiferromagnetische stoffen. Inderdaad werden er in snel tempo steeds nieuwe zwak ferromagnetische stoffen gevonden, zodat het verschijnsel geens-

zins zeldzaam bleek te zijn. Gezien de overeenkomst in het gedrag tussen zwakke ferromagnetica en "klassieke" ferromagnetica, zullen diverse belangrijke magnetisatieprocessen plaatsvinden in het gebied van de lage veldsterkten. Er waren nog slechts weinig metingen van dit soort, zeker statisch, verricht aan zwak ferromagnetische stoffen, terwijl de resultaten die bekend waren grote verschillen te zien gaven tussen hoge- en lage veld metingen (zoals in het geval van $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). De te bespreken serie metingen bood tevens de gelegenheid, verschijnselen te onderzoeken in de buurt van het kritische punt (Néel punt). De belangstelling voor dit terrein is de laatste tien jaar sterk gestegen, mede door het beschikbaar komen van vele nieuwe theoretische resultaten.

In de nog te bespreken Faradaybalans zijn metingen uitgevoerd bij veldsterkten tussen ca. 1,5 en 17,5 kOe. Om beneden 1,5 kOe statische magnetisatiemetingen te kunnen uitvoeren is, naar analogie van het werk van Schultz⁹⁾ in de jaren voor 1940, een zo genoemde koppelbalans geconstrueerd. Hiermee konden nog bruikbare resultaten worden behaald bij veldsterkten van ca. 10 Oe, en in sommige gevallen zelfs van 1 Oe.

Het doel van dit proefschrift is nu, een experimentele bijdrage te leveren tot de kennis van het gedrag van zwak ferromagnetische stoffen, in het bijzonder bij lage veldsterkten. Hierbij zullen de eigenschappen van de waargenomen (zwakke) ferromagnetische momenten worden vergeleken met de reeds lang bestaande theorieën over ferromagnetisme, en met name met de domeintheorie. Bij het gebruik van lage veldsterkten treden eigenschappen als beginsusceptibiliteit en thermomagnetische remanentie op de voorgrond; hieraan zal dan ook ruime aandacht worden besteed.

Op grond van symmetrieoverwegingen zijn criteria aan te geven voor de mogelijke aanwezigheid van zwak ferromagnetisme. Hierop zal in hoofdstuk I worden ingegaan, wanneer magnetische symmetrieën en magnetische structuren worden beschouwd. De algemene regels zullen, voor zover mogelijk, worden toegepast bij de te bespreken stoffen.

Er zijn aan vijf zwak ferromagnetische stoffen min of meer uitgebreide metingen verricht, meestal met behulp van beide vermelde balansen. Ondanks de zeer verschillende wijze van ontstaan van zwak ferromagnetische en "gewone" ferromagnetische spontane momenten is er in

sommige opzichten een verrassend grote overeenkomst tussen het gedrag van beide. Aan de andere kant zijn er echter ook belangrijke verschillen aan te wijzen: het kleine verzadigingsmoment per ion in zwakke ferromagnetica was reeds vermeld, evenals het feit dat dit moment slechts optreedt langs één as of in één vlak. Dit houdt in, dat een veld niet in staat is, het spontane moment anders dan door middel van een faseovergang die richting of dat vlak te doen verlaten. Voor zover bekend, is dit nog nooit waargenomen in de klassieke ferromagnetische stoffen. De coërcitieve velden voor de zwakke ferromagnetica blijken soms verrassend groot te zijn, zeker veel groter dan bijv. de waarde van 1 Oe die voor weekijzer wordt gevonden.

Tenslotte kan worden vermeld dat de Weiss constanten θ van de onderzochte stoffen, indien bepaald, negatief waren, terwijl deze grootheid voor klassieke ferromagnetica, zoals ijzer, nikkel en vele legeringen, steeds positief is.

Zoals zal blijken, werpt ook dit onderzoek weer nieuwe vragen op. De onderzoekingen aan zwakke ferromagnetica in het algemeen en aan de hier onderzochte stoffen in het bijzonder lijken dan ook nog geenszins te zijn afgesloten.

Referenties

1. Townsend Smith, T., Phys.Rev. 8 (1916) 721.
2. Néel, L., Ann. Phys. 4 (1949) 249.
3. Snoek, J.L., Physica 16 (1950) 333.
4. Yosida, K., Physica 17 (1951) 794.
5. Li, Y.Y., Phys.Rev. 101 (1956) 1450.
6. Mataresse, L.M. en Stout, J.W., Phys.Rev. 94 (1954) 1792.
7. Dzialoshinskii, I.E., Soviet Phys.-JETP, 5 (1957) 1259.
8. Dzialoshinskii, I.E., Societ Phys.-JETP, 6 (1958) 1120.
9. Schultz, B.H., Proefschrift Leiden, 1940.

I. MAGNETISCHE STRUCTUREN.

1. Inleiding. Onder magnetische structuur zal worden verstaan: een ideale, periodieke ordening naar plaats en richting van magnetische momenten in een ideaal kristal. Ter afkorting en in overeenstemming met bestaande gebruiken zal het magnetische moment van een ion vaak "spin" worden genoemd. Deze naamgeving impliceert echter niet dat een eventueel baanmoment geen bijdrage tot het totale magnetische moment zou kunnen geven. Bovendien zal onder magnetisch moment (of spin) steeds het tijd-gemiddelde hiervan worden verstaan.

Omdat de spins zijn gebonden aan roosterplaatsen, is de magnetische structuur zeer nauw verwant aan de kristallografische. Daarom zal in de volgende paragraaf een kort overzicht worden gegeven van enkele klassieke kristallografische begrippen.

2. Kristallografische begrippen. Voor macroscopische objecten (bijv. kristallen) bestaan er 32 verschillende vormen van symmetrie: kristalklassen. De symmetrie-elementen van een kristalklasse vormen een wiskundige groep: puntgroep. Een dergelijke groep bevat slechts elementen die minstens één punt in de ruimte invariant laten: spiegelvlakken, rotatieassen of inversieassen* (omdat een inversiepunt identiek is met $\bar{1}$ wordt dit vaak niet als afzonderlijk element gebruikt). Er is een een-eenduidige relatie tussen kristalklassen en puntgroepen.

De kristalklassen zijn gegroepeerd in 7 kristalsystemen, achtereenvolgens genoemd: triklien, monoklien, orthorhombisch, tetragonaal, kubisch, trigonaal en hexagonaal. Ze worden onderscheiden op grond van aantal en aard der (gewone en/of inversie) assen.

Een kristal is opgebouwd uit een patroon (bijv. een atoom, molecuul, groep van ionen, etc.) dat zich in de ruimte regelmatig herhaalt. Men kan het patroon associëren met een punt (bijv. het zwaartepunt hiervan); deze punten vormen een rooster als ieder punt dezelfde omgeving heeft.

* Een inversieas \bar{n} beschrijft een rotatie over $2\pi/n$, gevolgd door inversie.

Er zijn 14 essentieel verschillende soorten roosters, Bravaisroosters, verdeeld over de 7 kristalsystemen.

De symmetrie van het kristal (dat moet worden beschouwd als de superpositie van patroon op rooster) is een combinatie van de symmetriën van rooster en patroon, en kan daarom nooit hoger zijn dan de laagste van de symmetrieën van deze twee.

De 32 klassen zijn ingedeeld op macroscopische gronden. Microscopisch gezien kan het patroon vaak wat anders worden gerangschikt zonder dat dit macroscopisch merkbaar is, bijvoorbeeld in die gevallen waarin een nieuw patroon is verkregen door de "helpt" van het oorspronkelijke patroon over een halve roosterafstand te verschuiven. Er zijn dan ook enkele typisch "microscopische" symmetrie-elementen: schroefassen en glijspiegelvlakken, die macroscopisch niet zijn te onderscheiden van assen en spiegelvlakken.

Om alle mogelijke microscopische rangschikkingen te verkrijgen moet men:

1. iedere kristalklasse combineren met alle Bravaisroosters uit het kristalsysteem waartoe hij behoort.
2. op alle mogelijke manieren assen vervangen door schroefassen en vlakken door glijspiegelvlakken.

Zo worden er 230 essentieel verschillende microscopische structuren gevonden. De symmetrie-elementen van zo'n structuur (inclusief translaties) noemt men ruimtgroep. Een ruimtgroep kan dus worden gezien als een zich ruimtelijk regelmatig herhalende verzameling van symmetrie-elementen, waardoor uit een patroon een volledig kristal wordt opgebouwd.

Er zijn twee gebruikelijke systemen om puntgroepen en ruimtgroepen te noteren, die van Schoenflies en die van Hermann en Mauguin. De Schoenflies notering is gebaseerd op de groepentheoretische behandeling van ruimtgroepen. In dit proefschrift zal slechts de Hermann-Mauguin methode worden gebruikt, die een duidelijker kristallografisch inzicht geeft en systematischer is opgezet; bovendien sluit de gebruikelijke notering van de magnetische ruimtgroepen hierbij aan.

Een inleiding in kristallografische begrippen wordt gegeven door bijv. Phillips¹⁾. Patronen van de ruimtgroepen zijn te vinden in de International Tables for X-Ray Crystallography²⁾.

3. Anti-operaties, magnetische ruimtengroepen. Een magnetische structuur wordt, evenals een kristallografische structuur, gekarakteriseerd door zijn specifieke verzameling symmetrie-elementen. Aangezien de spins aan roosterplaatsen zijn gebonden is ieder symmetrie-element van de magnetische structuur er ook een van de kristallografische; doordat een spin in de ruimte echter ook een richting heeft, hoeft het omgekeerde niet het geval te zijn. De symmetrie van de magnetische structuur is dus hoogstens gelijk aan die van de kristallografische.

Voor het beschrijven van magnetische structuren worden, naast de in de kristallografie gebruikte elementen, symmetrie-elementen van een ander soort gebruikt, z.g.n. antioperaties. Deze bestaan uit een combinatie van een kristallografische symmetrieoperatie met de tijdomkeer. Omdat $t \rightarrow -t$ inhoudt dat alle momenten $\underline{\mu}_i \rightarrow -\underline{\mu}_i$ worden, keert bij een antioperatie, afgezien van de ruimtelijke transformatie, ook het teken van elk betrokken magnetisch moment om. De eenvoudigste antioperatie is de tijdomkeer zelf, die vaak met E' of R wordt aangegeven. In een structuur die E' als afzonderlijk element bevat zijn alle magnetische momenten nul omdat dan $\underline{\mu}_i = -\underline{\mu}_i$; de beschouwde stof is dan dia- of paramagnetisch. Bevat een magnetische structuur geen enkele antioperatie, dan wordt hij triviaal genoemd. Zoals nog zal blijken, is in een stof met een dergelijke structuur de aanwezigheid van een spontaan moment zeer wel mogelijk.

Reeds in 1929 is Heesch³⁾ begonnen met het construeren en klassificeren van magnetische groepen, waarbij hij inzag dat er op fysisch gebied toepassingen mogelijk zijn.

In de jaren na 1950 heeft een Russische school onder leiding van Belov een studie van deze en aanverwante problemen gemaakt. Men beschouwde echter niet zozeer magnetische structuren, als wel het geheel van structuren dat met behulp van algemene antioperaties wordt beschreven. Een antioperatie werd beschouwd als een punttransformatie waarbij tegelijkertijd zekere eigenschap van het punt van teken omkeert. Om deze - in feite wiskundige - problemen te concretiseren kan men voor bovengenoemde eigenschap bijvoorbeeld een kleur kiezen; men gebruikt wel wit \leftrightarrow zwart om de antioperatie aan te geven. Zoals reeds werd op-

gemerkt, beschrijven deze mathematische "wit - zwart groepen" magnetische structuren indien, naar een suggestie van Landau en Lifshitz⁴⁾, als antioperatie $t \leftrightarrow -t$ wordt gebruikt. In 1955 publiceerden Belov, Neronova en Smirnova⁵⁾, naar analogie van de reeds lang beschikbare tabel van de 230 kristallografische ruimtgroepen, een lijst van magnetische ruimtgroepen, ook wel Shubnikovgroepen genoemd. Hun tabel, die blijkens latere onderzoekingen⁶⁾ volledig is, geeft bijv. 1421 Shubnikovgroepen (zie tabel 1).

TABEL I-1.

Aantallen kristallografische en magnetische Bravaisroosters, puntgroepen en ruimtgroepen.

| | Bravaisroosters | Puntgroepen | Ruimtgroepen |
|-------------------|-----------------|-------------|--------------|
| Kristallografisch | 14 | 32 | 230 |
| Magnetisch | 36 | 90 | 1421 |

Bij de aantallen voor de magnetische grootheden zijn inbegrepen: 14 triviale Bravaisroosters, 32 triviale puntgroepen en 230 triviale ruimtgroepen. Gelijke aantallen grijze Bravaisroosters, puntgroepen en ruimtgroepen zijn echter niet meegeteld.

Een elegante, groepentheoretische behandeling van alle mogelijke spinstructuren is in 1965 gegeven door Opechowski en Guccione⁶⁾. Hun werkwijze en enkele resultaten zijn in het kort als volgt aan te geven:

Een kristal is een verzameling massapunten die invariant is onder een ruimtgroep F . Veelal is deze tevens invariant onder de groep K , bestaande uit de identiteit E , de tijdomkeer E' en alle translaties in de tijd. Van de groep K is het belangrijkste deel de ondergroep A , bestaande uit E en E' ; deze zal dan ook in het vervolg worden gebruikt in plaats van K . Het directe product $F \times A$, waarvan de elementen bestaan uit paren FA met F als element van F en A van A , is de maximale groep waaronder een magnetisch kristal met kristallografische ruimtgroep F invariant kan zijn. De symmetrie ervan wordt beschreven met één van de ondergroepen van $F \times A$ waarvan EE' geen element is. Zo'n ondergroep

wordt een magnetische groep m genoemd. (Elementen van de vorm FE' met $F \neq E$ mogen wel tot m behoren). Ter afkorting wordt een element FE als F en een element FE' als F' geschreven; we noemen ze geaccentueerde en niet-geaccentueerde elementen. Omdat een niet-triviale magnetische groep m een ondergroep is van $F \times A$ vormt het stel elementen, bestaande uit de combinatie van de niet-geaccentueerde elementen van m en de elementen, verkregen door bij de geaccentueerde het accent weg te laten, een ondergroep L_m van F . Opechowski en Guccione geven de volgende definities:

Als L_m een ruimtgroep is, is m een magnetische ruimtgroep.

Als L_m een groep van primitieve translaties is, is m een magnetisch rooster.

Als L_m een groep van rotaties is, is m een magnetische puntgroep.

Men kan nu bewijzen dat de niet-geaccentueerde elementen van een niet-triviale magnetische groep een ondergroep vormen van index 2. Omgekeerd geeft deze eigenschap als volgt een voorschrift voor het construeren van magnetische groepen, bijvoorbeeld magnetische ruimtgroepen:

Neem de ruimtgroepen F die ondergroepen D van index 2 hebben. Combineer voor iedere D van elke F de elementen van D met E en de elementen van de resterende nevensgroep $F - D$ met E' . Dan is steeds de combinatie van de elementen DE met $(F - D)E'$ een niet-triviale magnetische ruimtgroep. Zo verkrijgt men tevens alle magnetische roosters, omdat ieder rooster met de ruimtgroep $P1$ kan worden beschreven. Er is een analoog voorschrift voor het construeren van niet-triviale puntgroepen.

Triviale groepen bevatten slechts niet-geaccentueerde elementen. Zo zijn er bijvoorbeeld 230 triviale magnetische ruimtgroepen, ook ongekleurd of soms zelfs eenkleurig⁷⁾ genoemd; zij corresponderen met de 230 ruimtgroepen. De uitdrukking "grijze groepen" wordt gebruikt voor groepen die het element EE' bevatten; er is reeds opgemerkt dat hiervoor alle magnetische momenten nul zijn. Er zijn dus ook 230 grijze magnetische ruimtgroepen; hun fysische betekenis is echter gering en doorgaans worden ze zelfs niet tot de magnetische ruimtgroepen gerekend (zie ook tabel 1-1).

Het kenmerk van niet-triviale magnetische roosters is, dat er anti-

translaties in voorkomen. Men kan deze opvatten als translaties over een halve magnetische roosterafstand, gecombineerd met tijdomkeer. Dit houdt in dat de magnetische eenheidscel vaak in één of meer richtingen twee maal de afmeting heeft van de kristallografische.

De groepentheoretische aanpak van Opechowski en Guccione is van zoveel waarde, omdat door hun manier van afleiden de magnetische ruimtegroepen op zeer bruikbare wijze in z.g.n. families worden gerangschikt. Onder een familie wordt verstaan: de combinatie van een ruimtegroep F en de niet-triviale magnetische ruimtegroepen die volgens het beschreven procédé hieruit zijn gevormd (dus uit alle ondergroepen D van F van index 2).

De notatie van de magnetische ruimtegroepen sluit aan bij de Hermann-Mauguin notatie van de kristallografische groepen. De in de ruimtegroep voorkomende symmetrie-elementen die antioperaties voorstellen, zijn geaccentueerd. Er is geen eenduidigheid in de wijze van noteren van de magnetische Bravaisroosters: Belov en Opechowski gebruiken doorgaans verschillende notaties. Het is echter niet bijzonder belangrijk hierop in dit proefschrift, waarin alle beschouwde stoffen zwak ferromagnetisch zijn, in te gaan. Deze stoffen hebben namelijk, zoals nog zal blijken, ongekleurde (triviale) Bravaisroosters, waarvoor de notatie geen problemen biedt.

Van degenen die zich theoretisch of experimenteel hebben bezig gehouden met magnetische structuren kunnen bijvoorbeeld worden genoemd: le Corre⁸⁾, die voor veel stoffen de magnetische ruimtegroep heeft bepaald op grond van de beschikbare experimentele gegevens, en van der Lugt⁹⁾ die enige voorbeelden heeft gegeven van het bepalen van magnetische ruimtegroepen aan de hand van metingen die zijn verricht m.b.v. magnetische kernspinresonantie.

4. Transformatie van magnetische momenten; spontaan moment. De symmetrie-elementen van magnetische ruimtegroepen transformeren niet slechts de "massapunten", maar ook de spins. Hierbij geldt de regel:

Een spin gedraagt zich bij transformatie als een axiale vector, en keert van teken om bij tijdomkeer, dus bij iedere antioperatie.

Sommige transformatieregels voor axiale vectoren verschillen van die voor polaire vectoren; daarom volgen hier ter illustratie twee voorbeelden:

- Een inversiecentrum transformeert een spin in een hieraan evenwijdige spin; een anticeentrum transformeert hem in een spin met tegengestelde richting.
- Bij spiegeling van een axiale vector t.o.v. een spiegelvlak keren de componenten evenwijdig aan dit vlak van teken om, de component loodrecht op het vlak blijft evenwijdig aan de oorspronkelijke. Voor een antispiegelvlak geldt het tegenovergestelde.

In fig. 2 zijn deze transformaties getekend. Meer uitgebreide figuren zijn te vinden in ref. 10. (Dat deze regels gelden is eenvoudig in te zien, door het met het magnetisch moment geassocieerde kringstroompje te transformeren.)

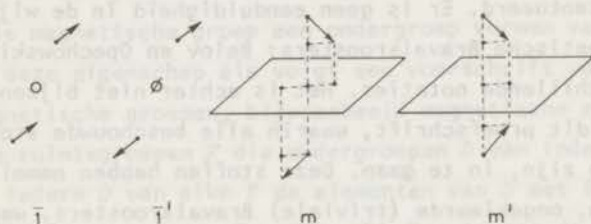


fig. 2. De transformatie van een spin door een inversie centrum (O), een anticeentrum (ϕ), een spiegelvlak (m) en een antispiegelvlak (m').

Uit bovenstaande en soortgelijke regels zijn reeds voorwaarden af te leiden waaraan magnetische momenten in bijzondere posities moeten voldoen. Ook hiervan twee voorbeelden:

- Een spin kan niet in een anti-inversiecentrum liggen.
- Een magnetisch ion kan slechts in een spiegelvlak liggen als het moment ervan loodrecht op dat vlak staat.

Houdt men rekening met bovengenoemde transformatieregels, dan is het gedrag van magnetische ruimtgroepen analoog aan dat van gewone ruimtgroepen. Zoals in de kristallografie een kristal ontstaat uit een ruimtgroep en een patroon, zo wordt een magnetisch kristal (dus met inbegrip van de spinconfiguratie) opgebouwd uit een magnetische ruimtgroep, een patroon en een spin.

Kies zekere spin S met willekeurige richting. De symmetrie-elementen transformeren S zodanig, dat in elke eenheidscel een verzameling spins ontstaat, die soms vectorster wordt genoemd. Is de som van de vectoren hiervan ongelijk aan nul, dan kan er in de beschouwde structuur een macroscopisch spontaan moment aanwezig zijn; de stof is in dat geval ferro-, ferri- of zwak ferromagnetisch. Dit is echter niet altijd noodzakelijk: soms kan men één of meer speciale richtingen voor S kiezen, waarvoor het spontane moment toch nul is. Is de som van de vectoren van de vectorster nul voor willekeurige richting van S , dan is de structuur antiferromagnetisch (deze hoeft niet collineair of coplanair te zijn). Hoewel er nog criteria zullen worden gegeven die meer specifiek op zwak ferromagnetische stoffen betrekking hebben, is het wellicht nuttig de volgende regel te geven: Is een spontaan moment aanwezig, dan is zeker:

- het Bravaisrooster ongekleurd (triviaal).
- de magnetische puntgroep één van de 31 z.g.n. toelaatbare magnetische puntgroepen; d.i. een puntgroep die minstens één magnetische vector invariant laat.

Volgens het bovenstaande is het omgekeerde niet noodzakelijk het geval. Een lijst van toelaatbare magnetische puntgroepen is te vinden in bijv. de refs. 6, 7 en 9.

Het is aan te bevelen, voorzichtig te zijn met het gebruik van magnetische puntgroepen: zoals een kristallografische puntgroep nooit enige informatie geeft over de microscopische opbouw van het kristal, zo zal een magnetische puntgroep geen informatie geven over de interne opbouw van het eventuele macroscopische moment. Opechowski wijst er dan ook op dat de magnetische beschouwingen die van symmetrie-eigenschappen gebruik maken, onvolledig moeten zijn als men zich slechts van magnetische puntgroepen bedient.

Voorbeelden van magnetische structuren zullen worden gegeven aan de hand van de stoffen waaraan de experimenten zijn verricht.

5. De theorie van Dzialoshinskii. In 1957 heeft Dzialoshinskii¹¹⁾ aangetoond dat het zwakke ferromagnetisme zoals het optreedt in α - Fe_2O_3 , NiF_2 en verbindingen met overeenkomstige structuren een voor deze stof-

fen intrinsieke eigenschap kan zijn. Zijn beschouwing is gebaseerd op de theorie van Landau¹²⁾ over tweede orde faseovergangen. In deze theorie wordt gesteld dat bij een tweede orde faseovergang de toestand van de stof continu verandert, maar de symmetrie discontinu. Zo wordt bijvoorbeeld de magnetische symmetrie boven de overgangstemperatuur T_c altijd met een grijze groep beschreven, maar beneden T_c nooit, terwijl daarentegen het spontane moment σ_0 bij T_c wel sterk, maar toch continu verandert. Landau merkte op, dat de toestand van een stof beneden T_c kan worden beschreven met een ordeparameter η die 0 is bij T_c en 1 bij $T = 0$ K. Hij ontwikkelde de vrije enthalpie G (soms ook ϕ genoemd) dicht bij T_c in een machtreeks in η :

$$G(p, T, \eta) = G_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (1)$$

waar α , A , B , C , ... functies zijn van p en T . Hij bewees dat $\alpha = 0$ als de toestanden met $\eta = 0$ en $\eta \neq 0$ een verschillende symmetrie bezitten, en dat $B = 0$ moet zijn indien wordt geëist dat de stof bij T_c in een stabiele toestand is. Dan is:

$$G(p, T, \eta) = G_0(p, T) + A(p, T)\eta^2 + C(p, T)\eta^4 + \dots \quad (2)$$

De wijze waarop (bij vaste p) η van T afhangt wordt gevonden door de eis dat G bij elke T minimaal is. Bij T_c moet A van teken omkeren¹²⁾, onderstelt men daarom dat dicht bij T_c geldt: $A = a(T - T_c) + \dots$, dan volgt hieruit en uit $dG/d\eta = 0$ dat, afgezien van de oplossing $\eta = 0$ (die geldt voor $T > T_c$), in eerste benadering:

$$\eta^2 = \frac{a}{2C} (T_c - T) \quad (3)$$

de voor deze theorie karakteristieke relatie.

Dzialoshinskii heeft van de theorie van Landau gebruik gemaakt om magnetische structuren te beschrijven in de buurt van T_c :

Hij merkt eerst op dat een zwak ferromagnetische spinconfiguratie niet iedere symmetrie kan bezitten indien het spontane moment, zoals Mataresse en Stout suggereerden, ontstaat door licht uitbuigen van een antiferromagnetische spinstructuur. Aangezien namelijk de uitbuighoek

een vrij willekeurige, door de energiebalans bepaalde waarde bezit, moet de symmetrie van de uitgebogen en van de zuiver antiferromagnetische configuratie dezelfde zijn. Als voorbeeld laat hij zien, dat dit bij $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ wel, maar bij Cr_2O_3 niet het geval is.

In een tweede stap wordt de vrije enthalpie ontwikkeld in een dubbele machtreeks in de onderroostermagnetisaties, of lineaire combinaties hiervan. Er zal steeds worden ondersteld dat er twee onderroosters zijn, waarvan de magnetisatievectoren geheel of nagenoeg geheel antiparallel zijn gericht. Dan kunnen (zie fig. 3) als ordeparameters worden gebruikt:

$$\underline{l} = \frac{M_1 - M_2}{M_0} \quad \text{en} \quad \underline{m} = \frac{M_1 + M_2}{M_0} \quad (4)$$

waar M_1 en M_2 de magnetisaties van de twee onderroosters voorstellen, en M_0 de waarde van het maximale moment van het systeem. De grootte l is de z.g.n. antiferromagnetische vector; hij geeft de mate en de richting aan van de antiferromagnetische ordening. De vector m (de magnetisatievector) geeft grootte en richting van het spontane moment.

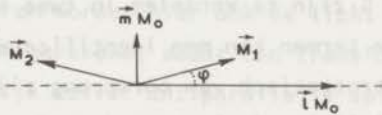


fig. 3. De antiferromagnetische vector l en de magnetisatievector m , zoals ze samenhangen met de onderroostermagnetisaties M_1 en M_2 .

Meestal wordt, om de berekeningen over bijv. spingolftheorie en magnetisaties niet te gecompliceerd te maken, in eerste benadering gesteld dat:

$$M_1^2 = M_2^2 = \left(\frac{M_0}{2}\right)^2 = \text{constant} \quad (5)$$

Deze conditie, waaruit in combinatie met (4) volgt dat

$$\underline{m}^2 + \underline{l}^2 = 1 \quad \text{en} \quad \underline{m} \cdot \underline{l} = 0 \quad (6)$$

is niet geheel vanzelfsprekend en zal in paragraaf 7 nog worden beschouwd.

Bevindt de stof zich in een magnetisch veld, dan moet een energieterm in G worden opgenomen ter grootte $-\sum_i \underline{M}_i \cdot \underline{H} = -M_0 \underline{m} \cdot \underline{H}$.

De termen in G moeten invariant zijn voor alle elementen van de kristallografische ruimtgroep, en voor de tijdomkeer $E^{13)}$, waarbij \underline{l} , \underline{m} en \underline{H} van teken omkeren. De conditie dat G minimaal moet zijn bepaalt zowel de spinconfiguratie bij 0 K als het verloop van de magnetisatie met het veld. De aard van de configuratie en van de magnetisatiekrommen wordt in deze theorie gevonden als functie van de constanten uit de reeksontwikkeling. Vaak laten deze functies meer dan één realisatie toe, afhankelijk van de tekens en waarden van de constanten (zie bijv. ref. 11). Het kan nu voorkomen dat één of meer invarianten in G op zich zelf minimaal zijn als de onderroostermagnetisaties niet antiparallel zijn gericht, maar bijvoorbeeld loodrecht op elkaar staan. Deze termen veroorzaken het zwak ferromagnetische gedrag. Turov ¹³⁾ geeft de volgende regel:

In een kristal is slechts zwak ferromagnetisme mogelijk als er in G invarianten zijn van het soort $l_\alpha m_\beta$ (α en $\beta = x, y, z$) of termen van hogere (oneven) orde in l maar lineair in m .

De invarianten in G zijn te verdelen in twee soorten: isotrope en anisotrope. De isotrope termen kan men identificeren met exchange-wisselwerkingen, die electrostatisch van oorsprong zijn. Deze termen zorgen voor de (antiparallele) ordening van de onderroosters. De anisotrope termen zijn veelal te associëren met magnetische interacties, zoals spin-baankoppeling. Deze veroorzaken de optredende anisotropieën, en geven dus aanleiding tot het ontstaan van de z.g.n. voorkeursrichtingen voor \underline{l} in het kristal. Termen van dit soort veroorzaken ook het zwakke ferromagnetisme. Zij zijn doorgaans een factor v^2/c^2 of $(v^2/c^2)^2$ etc. kleiner dan de exchangetermen (waar v/c de relatieve snelheid van de elektronen t.o.v. de lichtsnelheid voorstelt) en worden daarom ook wel relativistische termen genoemd. Zijn beide soorten termen aanwezig, dan zal in de evenwichtstoestand de spinstructuur licht uitgebogen zijn; de betrokken hoek, die ook ongeveer gelijk is aan de verhouding van het spontane en het maximale moment, is dan in de orde van grootte van $v^2/c^2 = 10^{-2} \text{ à } 10^{-5} \text{ rad.}^{11)}$.

Op de hierboven geschetste wijze heeft Dzialoshinskii aangetoond dat in sommige antiferromagnetische stoffen zwak ferromagnetisme als natuurlijk bijverschijnsel kan optreden. Bovendien heeft hij echter op grond van energieoverwegingen zowel voorspellingen gedaan over mogelijke spinconfiguraties en de eventuele overgang van de ene in de andere, als over het gedrag van het moment in een veld.

Over de grootte van het spontane moment is binnen het kader van de theorie geen uitspraak te doen: de uitbuiging wordt bepaald door microscopische wisselwerkingen, zoals spin-baankoppeling en exchange, en deze zijn niet expliciet in de theorie verwerkt.

6. De pariteitsconditie; voorwaarden voor de aanwezigheid van zwak ferromagnetisme. Het is voor het beschrijven en klassificeren van zwak ferromagnetische structuren nuttig het begrip pariteit te gebruiken: noem een antiferromagnetische structuur even (oneven) met betrekking tot een gegeven symmetrie-element van de kristallografische ruimtegroep indien de transformatie, behorend bij dit element, spins binnen hetzelfde rooster (tussen de twee roosters) verwisselt. (Onder antiferromagnetische structuren worden hier ook de licht uitgebogen zwak ferromagnetische structuren gerekend, zodat een transformatie van oneven karakter niet noodzakelijk zuiver antiparallelle spins hoeft te verwisselen.)

De pariteitsconditie¹³⁾ luidt nu:

Zwak ferromagnetisme kan slechts aanwezig zijn in antiferromagnetische structuren die even zijn met betrekking tot alle roostertranslaties en met betrekking tot een eventueel aanwezig inversiecentrum.

Immers: oneven translatie of -inversie zijn identiek met resp. antitranslatie en anti-inversie; deze twee operaties kunnen slechts antiparallelle spins verbinden, zodat dan geen spontaan moment kan ontstaan. Rotatie- of spiegelingsoperaties daarentegen kunnen ook twee niet geheel antiparallelle spins verbinden, zie fig. 2. Uit de pariteitsconditie volgt¹³⁾:

1. de magnetische en chemische eenheidscellen zijn identiek voor antiferromagnetische structuren waarin zwak ferromagnetisme mogelijk is.

2. In een zwak ferromagnetische stof zijn de richtingen der spins gelijk op alle plaatsen die behoren tot hetzelfde kristallografische Bravaisrooster en op plaatsen die d.m.v. een inversiecentrum met elkaar in verbinding staan. (Het omgekeerde is niet waar: als de spins op al deze plaatsen parallel staan, kan de structuur ook puur ferromagnetisch of puur antiferromagnetisch zijn; het eerste is met name het geval indien er slechts één Bravaisrooster is, of indien er twee zijn die d.m.v. inversie met elkaar in verbinding staan.)
3. Voor het bestaan van zwak ferromagnetisme is het noodzakelijk dat een eenheidscel met een primitief (dus niet gecentreerd) resp. niet primitief rooster minstens twee magnetische atomen bevat die niet door inversie resp. translatie met elkaar in relatie staan.

Om na te gaan of een bepaald kristal zwak ferromagnetisme toestaat, moet men dus alle spins parallel denken die d.m.v. translatie of inversie met elkaar in relatie staan. Is de aldus ontstane structuur ferromagnetisch, dan is zwak ferromagnetisme *ipso facto* uitgesloten. Zijn er echter één of meer antiferromagnetische structuren mogelijk, dan moeten ook de transformaties worden beschouwd die behoren bij de eventuele andere symmetrie-elementen. Met behulp van de aldus te construeren vectorster is doorgaans eenvoudig in te zien of er in één of meer richtingen zwak ferromagnetisme mogelijk is. Een voorbeeld van een dergelijk proces zal worden gegeven in hoofdstuk V, waar de structuur van $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ter sprake komt. Op grond van symmetrie-overwegingen zijn er dus uitspraken te doen over mogelijke zwak ferromagnetische spinconfiguraties in stoffen met een gegeven kristallografische structuur. Met behulp van experimentele resultaten, vooral aan eenkristallen, kunnen vaak nog één of meer der aldus gevonden configuraties worden geëlimineerd.

Een systematische lijst van de symmetrie-elementen en de zwak ferromagnetisme veroorzakende invarianten in G die ermee zijn verbonden, is gegeven door Turov¹³⁾. Zijn resultaten staan in tabel I-2. Omdat voor de richtingen der spins een inversiecentrum dezelfde uitwerking heeft als de identiteitsoperatie, is hier een rotatieas n equivalent met een inversieas \bar{n} ($n = 2, 3, 4, 6$).

Het is duidelijk dat het aantal mogelijke structuren wordt beperkt

TABEL I-2.

Enige termen uit de vrije enthalpie, die invariant zijn bij toepassing van diverse symmetrie-elementen¹³⁾.

| symmetrie element | pariteit | Invarianten |
|---------------------|----------|---|
| $2_z, \bar{2}_z$ *) | + | $m_x l_y, m_y l_x, m_x l_x, m_y l_y, m_z l_z$ |
| | - | $m_x l_z, m_y l_z, m_z l_x, m_z l_y$ |
| $3_z, \bar{3}_z$ | + | $m_x l_y - m_y l_x, m_z (l_x \pm i l_y)^3, (m_x \pm i m_y) (l_x \pm i l_y)^2 l_z$ |
| | - | |
| $4_z, \bar{4}_z$ | + | $m_x l_y - m_y l_x, (m_x l_y + m_y l_x) (l_x^2 - l_y^2)$ |
| | - | $m_x l_y + m_y l_x, m_x l_x - m_y l_y, m_z l_x l_y l_z, m_z l_x l_y$ |
| $6_z, \bar{6}_z$ | + | $m_x l_y - m_y l_x$ |
| | - | $m_z (l_x \pm i l_y)^3, (m_x \pm i m_y) (l_x \pm i l_y)^2 l_z$ |

*) $\bar{2}_z \equiv \sigma_z$, een spiegelvlak loodrecht op 2_z

als de pariteit van zeker element (bijvoorbeeld uit neutronendiffractie) bekend is. Als voorbeeld kan uit tabel I-2 de volgende conclusie worden getrokken: is een kristal met een drietallige as zwak ferromagnetisch, dan is deze as van even pariteit. Dit is het geval in $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁴⁾, MnCO_3 en CoCO_3 . Het zuiver antiferromagnetische Cr_2O_3 ¹⁵⁾ heeft een on-even drietallige as.

Heeft men op bovenstaande wijze bepaald dat er in de beschouwde stof een zwak ferromagnetisch moment zou kunnen bestaan of is experimenteel gebleken dat er een zwak spontaan moment is, dan resteert het probleem de magnetische ruimtgroep te selecteren. Hiertoe kan men de Shubnikovgroepen, die een spontaan moment toelaten, en die behoren tot de familie van de kristallografische ruimtgroep, stuk voor stuk beschouwen, de bijbehorende spinconfiguraties construeren en deze resultaten vergelijken met de experimentele gegevens. In het geval van ludlamiet (hoofdstuk IV) is de magnetische ruimtgroep door het grote aantal meetresultaten ondubbelzinnig te bepalen.

De Shubnikovgroep behoeft echter niet noodzakelijk tot de familie van de kristallografische ruimtgroep te behoren; hij kan ook tot de familie van een ondergroep hiervan behoren en dus een lagere symmetrie bezitten. Een voorbeeld hiervan is MnCO_3 (of CoCO_3), waarvan de ruimtgroep $\bar{R}3c$ is en de Shubnikovgroep $C2/c$ (zie hoofdstuk VI).

7. Longitudinaal zwak ferromagnetisme; een klassificatie van zwak ferromagnetische stoffen.

In het bovenstaande is als oorzaak van het zwakke ferromagnetisme genoemd: het uitbuigen van oorspronkelijk antiparallele spins, samenhangend met de aanwezigheid in G van invarianten van het soort $l_{\alpha\beta}^m$. Dan staat, als (5) geldt, steeds $\underline{m} \perp \underline{l}$; men spreekt hier van transversaal zwak ferromagnetisme. Deze relatie, die impliceert dat $|M_1|$ en $|M_2|$ niet van de richting afhangen, hoeft echter niet altijd te gelden. Met name gaat (5) niet op als de g -factor anisotroop is. In dit geval kan er op andere wijze dan reeds is beschouwd, een ongecompenseerd moment ontstaan. Turov¹³⁾ introduceert het verschijnsel, dat longitudinaal zwak ferromagnetisme wordt genoemd, als volgt:

In het algemeen geldt dat van een magnetisch moment \underline{M} :

$$M_{\alpha} = \mu_B \sum_{\beta} g_{\alpha\beta} I_{\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z.) \quad (7)$$

Hier is μ_B het Bohr magneton, $g_{\alpha\beta}$ de gyromagnetische tensor en \underline{I} het impulsmoment in eenheden \hbar . Er zijn evenveel g -tensoren als Bravaisroosters; in het steeds beschouwde geval van twee onderroosters zijn er dus twee: $g_{\alpha\beta}^{(1)}$ en $g_{\alpha\beta}^{(2)}$. De componenten van deze grootheden zijn met elkaar verbonden via de symmetrie-elementen die de twee Bravaisroosters in elkaar transformeren. De vorm van deze tensoren is voor alle soorten anti-ferromagnetische structuren waarin zwak ferromagnetisme mogelijk is, bepaald en getabelleerd door Turov.

Onderstelt men in plaats van (5) en (4):

$$I_1^2 = I_2^2 = \left(\frac{I_0}{2}\right)^2 = \text{const.} \quad (8)$$

en:

$$\underline{m}_I = \frac{I_1 + I_2}{I_0} \quad ; \quad \underline{l}_I = \frac{I_1 - I_2}{I_0} \quad (9)$$

dan is $\underline{m}_I^2 + \underline{l}_I^2 = 1$ en $\underline{m}_I \cdot \underline{l}_I = 0$

(de index I is aan \underline{l} en \underline{m} toegevoegd om het onderscheid met de relaties (4) en (5) aan te geven).

Het totale moment in de richting α is gelijk aan:

$$M_\alpha = \mu_B \sum_\beta (g_{\alpha\beta}^{(1)} I_{1\beta} + g_{\alpha\beta}^{(2)} I_{2\beta}) \quad (10)$$

Indien de vorm van $g_{\alpha\beta}^{(1)}$ en $g_{\alpha\beta}^{(2)}$ bekend is, is M_α expliciet uit te schrijven. Als voorbeeld kan een $2_z^+ 2_x^-$ structuur worden beschouwd, dit is een (eventueel bijna) antiferromagnetische structuur waarin de z-as een even, en de x-as een oneven tweetallige as is. Hiervoor geldt:

$$\begin{aligned} M_x &= M_0 (g_{xx} m_{Ix} + g_{xy} l_{Iy}) \\ M_y &= M_0 (g_{yy} m_{Iy} + g_{yx} l_{Ix}) \\ M_z &= M_0 g_{zz} m_{Iz} \quad (M_0 = \mu_B I_0) \end{aligned} \quad (11)$$

Uit (9) en (11) blijkt dus dat in geval van zuiver antiparallelle ordening der impulsmomenten ($\underline{m}_I = 0$ en $\underline{l}_I \neq 0$) het totale moment \underline{M} niet 0 hoeft te zijn (wanneer de g-tensor isotroop is, dus $g_{ii} = g$ en $g_{xy} = g_{yx} = 0$, beschrijft de conditie $\underline{m}_I \neq 0$, dus $\underline{M} \neq 0$, het transversale geval).

De onderstellingen (8) en (9) impliceren dus het bestaan, naast het transversale soort, van een ander type zwak ferromagnetisme. De oorzaken van het ontstaan van het transversale en longitudinale type zijn respectievelijk: het uitbuigen van de spins ten gevolge van anisotropiekrachten, en de aanwezigheid van niet-diagonale elementen in de g-tensor.

De naam longitudinaal is wat misleidend: het longitudinale moment is namelijk niet evenwijdig aan \underline{l} . Als de niet-diagonale elementen van de g-tensor veel kleiner zijn dan de diagonale, staat het bijna loodrecht op \underline{l} , en in het geval van $n^+ 2^-$ structuren ($n = 3, 4, 6$) zijn de richtingen van beide soorten zwak ferromagnetisme zelfs geheel parallel. Vindt in dit geval ordening plaats in het xy-vlak, dan is het spontane moment¹³⁾:

$$M_s = M_0 g_\perp \left(\frac{d}{A} + \tau \right) \quad (12)$$

waarin d en A de coëfficiënten zijn van de energitermen die de uitbui-
ging, resp. de ordening door exchange beschrijven, $\tau = g_{xy}/g_{\perp}$ en
 $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$. Er zijn dus twee bijdragen tot M_s , transversaal en lon-
gitudinaal, maar deze zijn experimenteel moeilijk te onderscheiden. Men
kan $d/A + \tau$ dan ook als een enkele constante beschouwen, die de grootte
van het spontane moment aangeeft.

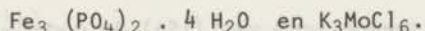
In een stof met twee kristallografisch niet equivalente onderroos-
ters is ook zwak ferromagnetisme mogelijk. In dit geval veroorzaakt na-
melijk reeds een ongelijkheid van de g -factoren (ook als ze isotroop
zijn) een spontaan moment, dat evenredig is met $g_1 - g_2$. Dit verschijn-
sel is een ongecompenseerd antiferromagnetisme. Het kan ook ferrimagne-
tisme worden genoemd, maar hierbij wordt doorgaans gedacht aan een gro-
ter verschil tussen de twee onderroosters, zoals bij de aanwezigheid
van twee- en driewaardige Fe-ionen. De grootte van het spontane moment
is in het laatste geval vele malen groter dan bij gewone zwak ferromag-
netische stoffen.

In het algemeen kan nog worden opgemerkt dat voor longitudinaal en
transversaal zwak ferromagnetisme dezelfde op symmetrie-overwegingen
berustende restricties gelden; bij de afleiding hiervan is namelijk geen
gebruik gemaakt van relatie (5), die later door (8) is vervangen.

Turov heeft het gedrag van alle soorten antiferromagnetische stof-
fen waarin zwak ferromagnetisme kan optreden, onderzocht. Hij verdeelt
ze, naar de aard van hun eigenschappen, in vijf typen:

1. De structuren van de eenassige kristallen die even zijn m.b.t. de
voornaamste as van symmetrie. Voorbeelden: $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, CoCO_3 , MnCO_3 .
2. De structuren van tetragonale kristallen die oneven zijn m.b.t. de
viertallige as. Voorbeeld: NiF_2 .
3. De structuren van kubische en hexagonale kristallen die oneven zijn
m.b.t. resp. de vier- en zestallige as; hierin kan slechts zwak
ferromagnetisme van hogere orde ontstaan. Aangezien in deze groep
 $g_{\alpha\beta}^{(1)} = g_{\alpha\beta}^{(2)}$, kan in dit geval geen longitudinaal zwak ferromagnetis-
me optreden. Van dit type is nog geen voorbeeld gevonden.
4. De structuren van orthorhombische kristallen. Voorbeeld:
 $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. De structuren van monokliene kristallen. Voorbeelden:



De als voorbeeld genoemde stoffen worden, afgezien van $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ en NiF_2 , allen besproken in de hoofdstukken IV t/m VII.

8. De microscopische theorie van Moriya; verdere relaties voor zwakke ferromagnetica. Omstreeks 1960 heeft Moriya¹⁶⁾ een microscopisch-

quantummechanische aanvulling gegeven op de hiervoor besproken theorie van Dzialoshinskii. Hij heeft voor de twee beschouwde typen (1 en 2) de atomaire wisselwerkingen aangegeven, welke verantwoordelijk zijn voor de voornaamste termen in G van het soort $l_\alpha m_\beta$ zoals die door Dzialoshinskii zijn genoemd.

Voor het geval dat de z-as samenvalt met de drie- of viertallige as zijn deze termen (zie tabel 1-2):

$$a(m_x l_y + m_y l_x) \quad \text{voor } \text{NiF}_2 \quad (13a)$$

$$\text{en } b(m_x l_y - m_y l_x) \quad \text{voor } \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (13b)$$

Uit (4) volgt dat (13a) en (13b) gelijk zijn aan resp.:

$$\frac{a}{2M_o^2} (M_{1x} M_{1y} - M_{2x} M_{2y}) \quad (14a)$$

en

$$\frac{b}{2M_o^2} (M_{1y} M_{2x} - M_{1x} M_{2y}) = \frac{-b}{2M_o^2} (\underline{M}_1 \times \underline{M}_2)_z \quad (14b)$$

waarin \underline{M}_1 en \underline{M}_2 de magnetisaties der twee onderroosters voorstellen. De relaties (14a) en (14b) suggereren dat de spinhamiltoniaan termen bevat van de vorm:

$$E(S_{1x} S_{1y} - S_{2x} S_{2y}) \quad (15a)$$

$$\text{resp. } d \cdot (\underline{S}_1 \times \underline{S}_2) \quad (15b)$$

De uitdrukking (15a) stelt de anisotropie-energie voor van twee spins die in NiF_2 tot de onderroosters 1 resp. 2 behoren: de energieterm

$E_{S_{1x} S_{1y}}$ of, equivalent hieraan, $K \sin 2\theta_1$, beschrijft de voorkeursrichting voor S_1 ; evenzo bepaalt de tweede term van (15a) de voorkeursrichting voor S_2 . In NiF_2 staan deze richtingen loodrecht op elkaar omdat de (oneven) viertallige as de onderroosters 1 en 2 verwisselt. Het is duidelijk dat (15a) minimaal moet zijn als $S_1 \perp S_2$; voor het afleiden van deze vorm was immers gebruik gemaakt van het feit, dat er een oneven viertallige as is (zie par. 6 en tabel I-2, in fig. 68 is de structuur van NiF_2 gegeven).

Een anisotropie-energie van bovengenoemde vorm is reeds lang bekend. Hij wordt theoretisch verkregen¹⁷⁾ door van een storingshamiltoniaan:

$$H^{(1)} = \lambda \underline{L} \cdot \underline{S} + \mu_B \underline{L} \cdot \underline{H} \quad (16)$$

de bijbehorende energieën te berekenen. In (16) is λ de spin-baankopplingsconstante, \underline{L} de baanimpulsmomentoperator en \underline{S} de spinoperator. Er is ondersteld dat er een enkel, laaggelegen baanniveau is, zodat het baanmagnetisch moment slechts een geringe directe bijdrage geeft tot de magnetisatie¹⁸⁾, en $H^{(1)}$ als storing mag worden beschouwd.

De met (16) corresponderende (anisotropie)energie is te schrijven in de vorm:

$$E_a = -\lambda^2 (\Lambda_x S_x^2 + \Lambda_y S_y^2 + \Lambda_z S_z^2) \quad (17)$$

waarin

$$\Lambda_i = \sum_{n \neq 0} \frac{L_i(0;n) L_i(n;0)}{E_n - E_0} \quad (18)$$

Anisotropie in Λ veroorzaakt een afhankelijkheid van E_a van de spinrichting; een gebruikelijke naam voor E_a is "single ion anisotropy".

De vorm (15b) geeft een antisymmetrische spin-spin wisselwerking weer. Ook deze energie is, evenals die volgens (15a), minimaal als $S_1 \perp S_2$. Samen met de exchange-energie veroorzaken deze termen in beide gevallen de licht uitgebogen, zwak ferromagnetische spinconfiguratie. Moriya merkt over de uitbuighoek ϕ op, dat deze in de moleculaire veldbenadering met twee onderroosters onafhankelijk is van de temperatuur, als de wisselwerking die het zwakke ferromagnetisme veroorzaakt, kwa-

dratisch is in de spincomponenten, zoals het geval is bij (15a) en (15b).

De term (15b) is het eerst genoemd door Stevens¹⁵⁾, die hem afleidde door Heisenberg exchange-wisselwerking te combineren met spinbaankoppeling. Moriya heeft deze beschouwingen uitgebreid door superexchange-mechanismen, die doorgaans in isolatoren de belangrijkste rol spelen, in rekening te brengen. Hij toonde aan dat $|\underline{d}|$ evenredig is met:

$$\left(\frac{\lambda}{\Delta E}\right) J, \text{ of } \left(\frac{\Delta g}{g}\right) J \quad (19)$$

waarin ΔE de orde van grootte van de splitsing der baanniveaux voorstelt, J de superexchange-constante, en $\Delta g = g - 2$. Moriya wijst er op, dat een symmetrische wisselwerking, d.i. een wisselwerking die invariant is voor verwisseling der indices 1 en 2, wel anisotropie kan veroorzaken, maar geen uitbuiging. De richting van de lokale vector \underline{d} , die Moriya vector of Dzialoshinskii-Moriya vector wordt genoemd, wordt bepaald door de symmetrie van het kristal. Moriya geeft hiervoor enkele regels. Het is mogelijk om met behulp hiervan na te gaan of antisymmetrische spin-spin koppelingen van het soort (15b) in zekere structuur zwak ferromagnetisme kunnen veroorzaken. Om, uitgaande van de lokale \underline{d} -vectoren, het macroscopische effect te verkrijgen, moeten dan per eenheidscel alle wisselwerkingen tussen naaste burens worden gesommeerd. De methoden die in vorige paragrafen zijn genoemd om mogelijke zwak ferromagnetische spinstructuren (en de termen in G die daartoe aanleiding geven) te bepalen zijn echter doorgaans algemener en eenvoudiger.

De uitdrukking (15b) stelt geen exchange-wisselwerking voor in de gebruikelijke zin. Zonder spin-baankoppeling ($\lambda = 0$) is immers $|\underline{d}| = 0$, zodat de term (15b) verdwijnt. Voor het vrije M_n^{++} ion is $L = 0$; daardoor zal in bijv. $MnCO_3$ het eerste baanniveau met $L \neq 0$ zeer hooggelegen, en dus de in (15b) gegeven energie klein zijn. Hierdoor is het begrijpelijk dat het spontane moment in $MnCO_3$ een veel kleinere waarde heeft dan in $CoCO_3$ ²⁰⁾.

Er zijn niet-collineaire structuren die ontstaan onder invloed van twee concurrerende exchange-energieën. In dit geval is de spinstructuur

vaak schroefvormig, bijv. in MnO_2 ²¹⁾, MnP ²²⁾ en sommige zeldzame aardmetalen, zoals Dy, Ho en Er ²³⁾. Door uitbuigen van de schroefstructuur tot een kegelvorm kan een spontaan moment ontstaan. Aangezien in deze stoffen de hoek van draaiing zeer verschillend is van 0° of 180° , is er in het algemeen geen beschrijving mogelijk met een klein aantal onderroosters. Deze verschijnselen vallen dan ook buiten het kader van het zwakke ferromagnetisme zoals het hier wordt besproken.

Uit het voorafgaande blijkt, dat Moriya er in is geslaagd voor het beschrijven van de genoemde twee soorten zwakke ferromagnetica een microscopische basis aan te geven. Omdat bepaalde microscopische processen expliciet moesten worden beschouwd, is deze theorie meer specifiek dan de thermodynamische theorie, die uitgaat van een zeer algemene reeksontwikkeling. De optredende parameters zijn nu microscopische grootheden, waarin de meetbare grootheden kunnen worden uitgedrukt. Hun orde van grootte kan soms worden voorspeld aan de hand van andere experimentele gegevens, bijvoorbeeld uit resonantiemetingen.

De thermodynamische theorie is algemener van opzet, en geeft op logische wijze een eerste, tweede etc. orde benadering van het zwakke ferromagnetisme door tweede, vierde etc. orde invarianten in G op te nemen. In het kader van deze theorie kunnen vijf typen zwakke ferromagnetica worden onderscheiden. Het magnetische gedrag kan, zij het niet altijd ondubbelzinnig, kwalitatief worden voorspeld bij 0 K of dicht bij T_N . In het bijzonder leidt deze theorie tot de conclusie dat de spontane magnetisatie juist beneden T_N evenredig is met $(T_N - T)^{0,5}$ (zie (3)).

Tenslotte zullen nog enige aspecten van het magnetische gedrag wat nader worden beschouwd:

a. Het spontane moment bij 0 K .

Moriya geeft voor NiF_2 de volgende relatie:

$$M_0 = N\mu_B S \left[\frac{g_1 + g_2}{2} + \frac{\Gamma}{|\lambda|} \right] \frac{E}{T} \quad (20)$$

waarin g_1 en g_2 de g -waarden zijn langs de x , resp. y -as, $\Gamma = \sum_k J_{1k}$, d.i. de som der exchange-wisselwerkingen van een spin van rooster 1 met al zijn naaste burens van rooster 2, en E is de anisotropieconstante in het xy -vlak.

Voor $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ vindt hij:

$$M_0 \approx N\mu_B S \frac{\Delta}{2\Gamma} \quad (21)$$

Hier is Γ analoog gedefinieerd als bij NiF_2 en $\Delta = \sum_k d_{1k}$, d.i. de som van de anisotrope interacties van de spin van één rooster met al zijn naaste burens van het andere.

b. Het gedrag van χ boven T_N .

Met behulp van de moleculaire veldtheorie verkreeg Moriya de volgende resultaten: In de richting van de viertallige as van NiF_2 en de drietallige as van $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, wordt χ beschreven door een Curie-Weiss wet met negatieve Θ . Loodrecht hierop is het gedrag gecompliceerder; voor $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ is bijvoorbeeld:

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_{\perp}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k(T+T_N)} \left(1 + \frac{T_N - T_0}{T - T_N}\right) \quad (22)$$

waarin

$$T_0 = \frac{\Gamma S(S+1)}{3k}$$

en

$$T_N = \frac{S(S+1)}{3k} \sqrt{\Gamma^2 + \Delta^2}$$

Hieruit blijkt dat, voor kleine $(T - T_N)/T_N$, χ_{\perp} evenredig is met $(T - T_N)^{-1}$, maar tevens dat, als $\Delta \ll \Gamma$, deze afhankelijkheid pas zeer dicht bij T_N tot uiting zal komen.

c. Het gedrag van χ rondom T_N .

Het gedrag van de differentiële susceptibiliteit χ in de buurt van T_N is bepaald door Borovik-Romanov en Ozhigin²⁴⁾, aan de hand van de thermodynamische theorie van Landau. Deze berekening geldt zowel voor $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ als voor MnCO_3 en CoCO_3 . In de uitdrukking voor de vrije enthalpie, waarvan ook hier wordt uitgegaan, komen de termen $A^2/2$, $Bm^2/2$ en $\beta(l_{xy}^m - l_{yx}^m)$ voor. Verder wordt, in verband met het feit dat $A - \beta^2/B = 0$ voor $T = T_N$, ondersteld dat $A - \beta^2/B = \nu(T - T_N)$.

Voor $|T - T_N| \ll T_N$ is χ in de drie kristallografische richtingen:

$$\chi_x = \chi_y = \begin{cases} \chi_0 \left(1 + \frac{\beta^2}{B} \frac{1}{\nu(T - T_N)}\right) & \text{als } T > T_N \\ \chi_0 \left(1 + \frac{\beta^2}{2B} \frac{1}{\nu(T - T_N)}\right) & \text{als } T < T_N \end{cases} \quad (23)$$

$$\chi_z = \frac{1}{B + b}$$

$\chi_0 = B^{-1}$ is de susceptibiliteit van de stof als hij puur antiferromagnetisch zou zijn.

Voor NiF_2 is het resultaat analoog.

Volgens (23) moet χ_x beneden T_N twee maal zo sterk met T variëren als boven T_N . Dit gedrag komt geheel overeen met dat van het paraprocès in klassieke ferromagnetica²⁵⁾ (zie ook hoofdstuk III). Zowel bij de beschrijving van het paraprocès als bij de bovengenoemde berekeningen volgens ϵ zijn hysteresevervalsingen niet in rekening gebracht. Daar deze echter zowel in ferromagnetica als in zwakke ferromagnetica optreden, moet men afwijkingen verwachten van het gedrag zoals dat door (23) wordt beschreven; deze afwijkingen zijn ook inderdaad waargenomen, zoals uit de volgende hoofdstukken zal blijken.

Referenties

1. Phillips, F.C., *An introduction to Crystallography*, Longmans (London, 1962).
2. *International Tables for X-Ray Crystallography* (N.M.F. Henry and K. Lonsdale, eds.), vol. 1. Kynoch Press (Birmingham, 1952).
3. Heesch, H., *Z.Krist.* **73** (1930) 325.
4. Landau, L.D. en Lifshitz, E.M., *Statistical Physics*, Pergamon Press (London, 1959).
5. Belov, N.V., Neronova, N.N. en Smirnova, T.S., *Soviet Phys. Crystallography* **2** (1957) 311.
6. Opechowski, W. en Guccione, R., *Magnetism*, vol. IIA, ed. Rado en Suhl, Academic Press (New York, 1965).
7. Birss, R.R., *Symmetry and Magnetism*, North-Holland Publ. Cy. (Amsterdam, 1964).
8. le Corre, Y., *J.Phys.Rad.* **19** (1958) 750.
9. van der Lugt, W., *Ned.Tijdschr. voor Natuurk.* **31** (1965) 402.
10. Donnay, G., Corliss, L.M., Donnay, J.D.H., Elliot, N. en Hastings, J.M., *Phys.Rev.* **112** (1958) 1917.

11. Zie inleiding, refs. 7 en 8.
12. Zie ref. 4, ch. 14.
13. Turov, E.A., Physical properties of magnetically ordered crystals, Academic Press (New York, 1965).
14. Shull, C.G., Strauser, W.A. en Wollan, E.O., Phys.Rev. 83 (1951) 333.
15. Brockhouse, J.N., J.Chem.Phys. 21 (1953) 961.
16. Moriya, T., Phys.Rev. 117 (1960) 635; Phys.Rev. 120 (1960) 91; Phys.Rev. Letters 4 (1960) 228; Moriya, T., Magnetism, ed. by G.T. Rado en H. Suhl, Academic Press (New York, 1963) vol. 1, ch. 3.
17. Zie bijv. Nagamiya, T., Yosida, K. en Kubo, R., Adv.Phys. 4 (1955) 67.
18. Zie bijv. Van Vleck, J.H., The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Clarendon Press (Oxford, 1932).
19. Stevens, K.W.H., Revs. Modern Phys. 25 (1953) 166.
20. Borovik-Romanov, A.S. en Orlova, M.P., Soviet Phys.-JETP 4 (1957) 531.
21. Erickson, R.A., genoemd in Yoshimori, A., J.Phys.Soc. Japan 14 (1959) 807.
22. Forsyth, J.B., Pckart, S.J. en Brown, P.J., Proc.Phys.Soc. 88 (1966) 333.
23. Belov, K.P., Levitin, R.Z. en Nikitin, S.A., Soviet Phys.-JETP 7 (1964) 179.
24. Borovik-Romanov, A.S. en Ozhogin, V.I., Soviet Phys.-JETP 12 (1961) 18.
25. Zie bijv. Belov, K.P., Magnetic Transitions, Consultants Bureau, New York (vertaling van de Russische ed. 1959).

II. FERROMAGNETISME EN ANTIFERROMAGNETISME.

1. Het klassieke ferromagnetisme. In een ferromagnetische stof ontstaat bij de zogenaamde Curie temperatuur (T_C) een spontaan moment doordat de spins zich op macroscopische schaal parallel ordenen. Bevindt de stof zich in een veld dan is er in het algemeen, zeker volgens de moleculaire veldtheorie, geen temperatuur aan te wijzen waar de paramagnetische en ferromagnetische fasen discontinu in elkaar overgaan¹⁾. Men kan kortweg zeggen: er is slechts ferromagnetisme mogelijk als er geen uitwendig veld is.

In 1906 gaf P. Weiss²⁾ een formele verklaring voor het ontstaan van ferromagnetisme. Hij voerde hierbij het begrip moleculair veld in: dit is een door zijn magnetische burens op een spin uitgeoefend effectief veld dat evenredig is met de magnetisatie. Door substitutie in de wet van Curie ($MT = CH_{\text{eff}}$) van het effectieve (inwendige) veld:

$H_{\text{eff}} = H + \alpha M$ verkreeg hij de wet van Curie-Weiss:

$$M = \frac{CH}{T-\Theta} \quad (1)$$

waarin $\Theta = \alpha C$. Hier is C de Curie constante, α de moleculaire veldconstante en M het magnetisch moment.

De grootte van het moleculaire veld bleek slechts op quantummechanische gronden te kunnen worden verklaard. De z.g.n. exchange (plaatsruil) wisselwerking tussen de spins die dit "veld" veroorzaakt, kan worden beschouwd als gevolg van de electrostatische Coulombwisselwerking en het Pauliprincipe. In het algemeen^{3,4)} wordt voor het hiermee gepaard gaande deel van de Hamiltoniaan de uitdrukking

$$H_J = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2)$$

gebruikt. Hierin wordt J de exchangeintegraal genoemd; \hat{S}_1 en \hat{S}_2 zijn de spinoperatoren. Het z.g.n. superexchange mechanisme, dat is geïntroduceerd door Kramers⁵⁾ en uitgewerkt door Anderson⁶⁾ verklaarde hoe een "negatieve" exchangewisselwerking kan ontstaan. Ook deze kan met (2) worden beschreven. Vaak wordt (2) gebruikt als ware het een klassieke potentiaal E_J tussen 2 spins, waarin \hat{S}_1 en \hat{S}_2 geen operatoren,

maar impulsmomentvectoren voorstellen. Van Vleck⁷⁾ en Néel⁸⁾ beschouwen deze energie als basis van ferromagnetisme en antiferromagnetisme. Is J positief resp. negatief, dan is een parallelle, resp. antiparallelle ordening van de spins energetisch het voordeligst (zie ook par. 5).

Het karakteristieke gedrag van een ferromagnetische stof als functie van toe- en afnemend veld (hystereselus) is geschetst in fig. 4.

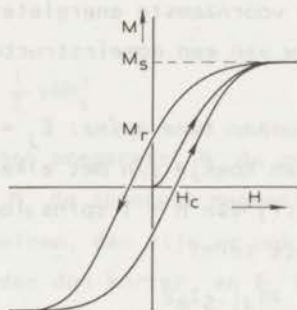


fig. 4. Het karakteristieke gedrag van een ferromagnetische stof als functie van toe- en afnemend veld (hystereselus).

M_r wordt het remanente moment genoemd, H_c het coërcitieve veld en M_s de verzadigingsmagnetisatie. Voor een ferromagnetisch eenkristal is het in vele gevallen energetisch gunstig indien niet alle spins parallel staan. In de stof ontstaan dan z.g.n. Weiss gebiedjes of domeinen, waarvan de magnetisaties veelal zo zijn gericht dat er geen resulterend uitwendig moment is. De verandering van spinrichting tussen de domeinen vindt geleidelijk plaats in de domein- of Blochwanden.

Bij toenemende veldsterkte wordt het moment groter ten gevolge van verschillende processen. Hierbij vinden in het algemeen eerst verplaatsingen van domeinwanden, en daarna draaiing van de momenten der domeinen plaats. Beide processen kunnen zowel reversibel als irreversibel optreden. De irreversibele processen veroorzaken hysteresis; omgekeerd duiden hysteresisverschijnselen steeds op de aanwezigheid van irreversibele processen.

Bij zwak ferromagnetische stoffen, waarin de hierboven genoemde verschijnselen ook optreden, zullen dezelfde termen en symbolen worden

gebruikt om het ferromagnetische deel van de magnetisatie te beschrijven*).

2. Domeintheorie. De basis van deze theorie is gelegd door Landau en Lifshitz¹²⁾; uitbreidingen en aanvullingen zijn onder andere gegeven door Néel¹³⁾, Kittel^{9,14)} en Craik en Tebble¹⁵⁾. Overzichten waarvan de domeintheorie een belangrijk onderdeel vormt zijn gegeven door Néel¹⁶⁾ en Stacey¹⁷⁾. De voornaamste energitermen die bijdragen tot het ontstaan en de opbouw van een domeinstructuur zijn de volgende:

a. De *exchange-energie tussen twee spins*: $E_J = -2J\mathcal{S}_1 \cdot \mathcal{S}_2$.

Indien twee spins een hoekje ϕ/n met elkaar maken, is de totale exchange-energie voor een rij van $n + 1$ spins loodrecht op de domeinwand, afgezien van een constante term:

$$E_J = \frac{|J| S^2 \phi^2}{n} \quad (3)$$

E_J is klein als n groot, d.i. als de Blochwand dik is.

b. De *anisotropie-energie* E_a .

Vaak wordt deze energie in eerste benadering geschreven als:

$$E_a = K \sin^2 \theta \quad \text{erg/cm}^3 \quad (4)$$

waar θ de hoek is tussen de spinrichting en de voorkeursrichting.

Van de spins in de Blochwand staat er altijd een aantal ongunstig ten opzichte van de voorkeursrichting. De anisotropie-energie E_a is klein als dit aantal klein is, d.w.z. als de Blochwand dun is.

c. De *wandenergie* E_w .

Uit (a) en (b) blijkt dat E_J en E_a concurrerende energieën zijn. In een kristal zal een zodanig evenwicht ontstaan, dat $E_J + E_a$ minimaal is. De orde van grootte van de corresponderende wandenergie per cm^2 is:

*) Voor een overzicht van het ferromagnetisme kan worden verwezen naar het werk van bijv. Bozorth¹⁰⁾ en Kneller¹¹⁾.

$$E_w = 2\sqrt{(KA)} \quad (5)$$

waarin $A = 2JS^2/a$, als a de roosterafstand is (Kittel¹⁴).

Het gebruik van E_w in berekeningen heeft als voordeel, dat E_j en E_a niet afzonderlijk nodig zijn voor de beschrijving.

d. De magnetostatische- of strooiveldenergie E_m ; dit is de energie van de stof in zijn eigen veld. Voor een homogeen gemagnetiseerde ellipsoïde geldt dat

$$E_m = \frac{1}{2} vNM_s^2 \quad (6)$$

waar v het volume is van het preparaat, N de ontmagnetiserende factor in de richting van M_s , en M_s de spontane magnetisatie per cm^3 . Zijn er meer (bijvoorbeeld v) domeinen, dan zijn er ook meer "polen" in de zijwanden; de veldlijnen worden dan korter, en E_m kleiner. Voor een eenvoudige structuur geeft Kittel de relatie:

$$E_m \approx \frac{NM_s^2}{2v} \text{ erg/cm}^3 \quad (7)$$

Vaak blijkt het strooiveld klein te zijn doordat er sluitdomeinen zijn gevormd. Fig. 5 toont twee mogelijke structuren, één met en één zonder sluitdomeinen. Welk van de twee wordt gerealiseerd hangt af van de totale energiebalans.

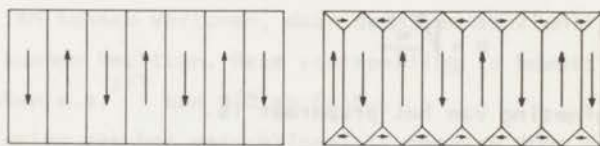


fig. 5. Twee mogelijke domeinstructuren voor een ferromagnetische stof.

De magnetostatische energie veroorzaakt ook vormanisotropie: in een ellipsoïdevormige eendomein korrel is het verschil in magnetostatische energie per cm^3 tussen twee richtingen, bijvoorbeeld de a - en b -as, gelijk aan:

$$E_a = \frac{1}{2}(N_b - N_a)M_s^2 \quad (8)$$

als de a-as de voorkeursrichting is, en dus $N_a < N_b$.

Is de hoek tussen \underline{M} en de a-as in het ab vlak gelijk aan θ , dan geldt¹⁷⁾:

$$E_a = \frac{1}{2}(N_b - N_a)M_s^2 \sin^2 \theta \quad (9)$$

Deze E_a is evenals (4) van de vorm: $K \sin^2 \theta$, waarin $K = \Delta N M_s^2 / 2$.

e. De energie in het uitwendige veld: $E_H = - \underline{M} \cdot \underline{H}$.

In de stof zal die structuur ontstaan, waarvoor $E_w + E_m + E_H$ minimaal is. Veelal is het exact uitwerken van deze conditie moeilijk, zodat men dan benaderingen moet gebruiken.

Omdat het gedrag van korrels met of zonder Blochwanden zeer verschilt, is het van belang om te kunnen voorspellen of deze aanwezig zijn. Kittel¹⁴⁾ schat dat een korrel waarin juist een wand ontstaat een diameter d_0 heeft van de orde van grootte van:

$$d_0 \approx \frac{E_w}{M_s^2} \quad (10)$$

Deze relatie geeft bijvoorbeeld als waarden van d_0 bij kamertemperatuur voor magnetiet (Fe_3O_4): $0,03 \mu m$ en voor $\alpha - Fe_2O_3$: $2 mm$ ¹⁷⁾.

Voor de afmeting D van de domeinen in grotere preparaten bestaan verschillende uitdrukkingen, zoals:

$$D \approx \sqrt{\frac{E_w L}{K}} \quad (11)$$

waarin L de afmeting van het preparaat is.

3. Thermoremanente momenten (TRM). Men kan een (zwak) ferromagnetische stof in een veld H_T afkoelen van een temperatuur boven T_c (of T_N) tot een temperatuur T_0 beneden T_c . Er ontstaat dan vaak een abnormaal groot remanent moment, dit wil zeggen: een moment dat bijv. tien of honderd maal de grootte heeft van het moment dat bij T_0 ontstaat door isotherme magnetisatie tot het veld H_T . Dit verschijnsel wordt thermomagnetische remanentie of - hysteresis genoemd, het moment wordt doorgaans met TRM aangeduid. Van de vele waarnemingen ervan zijn die van Forestier en

Chaudron¹⁸⁾ uit 1926 wellicht de oudste. Na opwarming van α -Fe₂O₃ in een constant veld van ca. 100 Oe tot 750° C ($T_N = 675^\circ$ C) en de daarop volgende afkoeling tot kamertemperatuur T_K , bleek het moment ongeveer drie keer zo groot te zijn geworden. Voor Fe₃O₄ constateerden zij een analoog gedrag.

Koenigsberger¹⁹⁾ nam waar dat in dezelfde twee stoffen grote momenten ontstonden als ze werden afgekoeld tot T_K in een veld van 0,4 Oe. In Fe₃O₄ was dit moment 40% van de verzadigingsmagnetisatie bij T_K , en in α -Fe₂O₃ zelfs 70-95%. Reeds in een veld H_T van 0,05 Oe ontstond een aanzienlijk TRM. In 1935 heeft Forestier²⁰⁾ de metingen aan α -Fe₂O₃ uitgebreid, en ook TRM gevonden in enige hexagonale ferrieten. Chevalier²¹⁾ heeft in 1951 in een overzicht van de eigenschappen van α -Fe₂O₃ ook de TRM hiervan besproken. Belov, Zaitseva en Kadomtseva²²⁾ vonden in 1960 bij TRM experimenten aan Pr₂O₃.Fe₂O₃ en enige andere orthoferrieten opwarm-afkoelkrommen, analoog aan die van Forestier. Bovendien waren hystereselussen, gemeten na afkoelen in zekere H_T , in vele gevallen langs de verticale as 'verschoven'. Dit duidt erop, dat het geïnduceerde TRM zeer hard kan zijn. Voorbeelden hiervan kan men ook zien in fig. 46 en 59. De Haas en Schultz^{23,24,25)}, die in 1939-40 veel onderzoeken hebben verricht aan anhydrische zouten vonden TRM verschijnselen in CoCl₂, CoBr₂, CoF₂, NiCl₂ en CuSO₄.

Néel²⁶⁾ heeft erop gewezen, dat ook zeer kleine antiferromagnetische korrels TRM kunnen vertonen, daar deze een aanzienlijk ongecompenseerd moment kunnen bezitten. Deze voorspelling is bevestigd door metingen van Cohen e.a.²⁷⁾ aan NiO en Cr₂O₃.

De verklaring van het verschijnsel is gegeven door Néel¹⁶⁾: Eendomein korrels hebben beneden T_C (of T_N) een spontaan moment M_S in de richting waarin N minimaal is. Om dit moment van richting te veranderen is volgens (8) een energie E_a nodig, die evenredig is met M_S^2 . Net beneden T_N , waar M_S klein is, is dus de anisotropie-energie ook klein. (Dit geldt veelal ook voor andere anisotropieconstanten, zie bijv. relatie IV(10) en ref. VI-6.) Er is dan ook juist beneden T_N een (doorgaans zeer klein) gebied waar ten gevolge van de temperatuurbeweging de momenten in de korrels vele malen van richting veranderen in de tijd

die nodig is voor het meten van het moment (bijvoorbeeld 1 à 10 s.). In dit temperatuurgebiedje zijn de korrels superparamagnetisch. De magnetisatie van een verzameling identieke superparamagnetische korrels gedraagt zich analoog aan die van een klassieke paramagnetische stof, namelijk volgens de wet van Langevin:

$$\frac{M}{M_s} = \coth a - \frac{1}{a} \quad (12)$$

waarin

$$a = \frac{v M_s H}{kT} \quad (13)$$

Bij verdere daling van de temperatuur neemt, ten gevolge van het snelle toenemen van M_s , ook de vormanisotropie snel toe. Het aantal keren dat de momenten per seconde ten gevolge van de thermische bewegingen omklappen wordt daardoor minder, en dit proces houdt binnen een zeer klein temperatuurtraject ($T \approx T_B$) vrijwel op. Beneden deze z.g.n. blokkeringstemperatuur is de stof niet meer superparamagnetisch. Het moment dat bij T_B aanwezig is, wordt "ingevroren" en neemt bij verdere daling van de temperatuur evenredig met M_s toe. In ellipsoïdevormige korrels met één lange, langs het veld gerichte as zijn er twee equivalente oriëntaties voor \underline{M} . Uit (12) is eenvoudig aan te tonen dat in dit geval

$$\frac{M_{TRM}}{M_s} = \tanh \left(\frac{v M_{sB} H_T}{kT_B} \right) \quad (14)$$

Hier is M_{TRM} het thermoremanente moment en M_{sB} de waarde van M_s bij T_B . Néel¹⁶⁾ en Stacey¹⁷⁾ hebben expliciet de relaxatieverschijnselen in de stof beschouwd die samenhangen met thermische fluctuaties. Zij toonden aan dat, indien de evenwichtsmagnetisatie zich in de orde van 1 s. instelt, voor (14) ook bij benadering kan worden geschreven:

$$\frac{M_{TRM}}{M_s} \approx \tanh \left(\frac{25 M_{sB} H_T}{K_B} \right) \quad (15)$$

Hier is K_B de waarde van de belangrijkste anisotropieconstante bij T_B . Zijn de korrels willekeurig gericht, dan bereikt M_{TRM} slechts een der-

de van de in (15) genoemde waarde.

In veeldomein korrels zijn het de posities van de domeinwanden die thermisch worden verstoord. Ook zij hebben een blokkeringstemperatuur. De magnetisatie van zo'n korrel stelt zich doorgaans zo in dat $H_i = 0$, d.w.z.: $H_T - NM = 0$ ²⁶⁾ (zie par. 4). Bij T_B heeft M dan de waarde: $M_{TRM} = H_T/N$. Ook in dit geval wordt het ingevroren moment bij dalende temperatuur evenredig met M_s groter. Voor $T < T_B$ geldt:

$$M_{TRM} = \frac{H_T}{N} \cdot \frac{M_s}{M_{sB}} \cdot C \quad (16)$$

Hier is C een constante tussen $1/3$ en 1 , die afhangt van de oriëntatie van de korrel. Uitdrukking (16) geldt voor lage velden; Néel¹⁶⁾ toonde aan dat voor hogere velden ongeveer geldt:

$$M_{TRM} = \frac{2}{N} \sqrt{(H_T H_{co})} \quad (17)$$

waar H_{co} een zogenoemd microscopisch coërcitief veld is.

Een thermoremanent moment is zeer stabiel; om een in een klein veld h ontstaan TRM van richting om te keren is een veld van ongeveer H_c nodig; is daarentegen voor zekere $T_0 < T_B$ de stof isotherm gemagnetiseerd tot een veld h (dus zonder eerst in een veld af te koelen), dan zal reeds een tegengesteld gericht veld $H \approx h$ het ontstane moment doen verdwijnen.

Stacey¹⁷⁾ merkte op dat de snelheid van afkoelen het TRM kan beïnvloeden: men kan verwachten dat bij langzaam afkoelen T_B wat lager is dan bij snel afkoelen. Op grond hiervan voorspelde hij dat het TRM van eendomein korrels toeneemt en dat van veeldomein korrels afneemt naarmate men langzamer afkoelt.

Een in een klein veld geïnduceerd TRM verliest zijn betekenis als TRM indien daarna een veld wordt aangebracht dat enige malen de waarde van het coërcitieve veld heeft. Het totale aanwezige moment richt zich dan nagenoeg geheel langs het veld, en het moment dat aanwezig blijft als dit veld wordt afgezet is het gewone isotherme remanente moment. Dit is de reden waarom sommige hystereselussen, gemeten na het induceren van een TRM, zijn "verschoven" langs de M -as, en andere niet.

In "klassieke" ferromagnetica met hun lage coërcitieve velden (bijv. 1 Oe) komt dit verschijnsel dan ook minder tot uiting, hoewel het in principe zeer zeker kan optreden.

4. Ontmagnetiserende effecten. Tussen het veld H_i in een stof en het uitwendige veld H_u bestaat de relatie:

$$H_i = H_u - NM \quad (18)$$

NM wordt het ontmagnetiserende veld genoemd, N de ontmagnetiserende factor. In de gebruikte eenheden (M in eme/cm³) is N een getal tussen 0 en 4π . Waarden van N voor ellipsoïdes met verschillende verhoudingen der hoofdasen zijn getabelleerd¹¹⁾. Uit relatie (18) volgt:

a.
$$\chi_i = \frac{\chi_u}{1 - N\chi_u} \quad (19)$$

waarin $\chi_i = M/H_i$, de inwendige susceptibiliteit en $\chi_u = M/H_u$, de uitwendige susceptibiliteit. Is $\chi_i = \infty$ (dus $H_i = 0$), zoals soms bij de aanwezigheid van een spontaan moment bij $T \leq T_C$ of T_N , dan is

$$\chi_u = N^{-1} \quad (20)$$

b. In hystereselussen wordt doorgaans het gemeten moment uitgezet als functie van het uitwendige veld. Het is principieel juist om H_i in plaats van H_u te gebruiken, maar dan moeten de velden volgens (18) worden gecorrigeerd. Hierbij verandert H_0 niet ($M = 0$), maar de echte waarde van M_r blijkt hoger te liggen dan de schijnbare. Indien nodig, is in het vervolg voor dit effect gecorrigeerd.

5. Antiferromagnetisme. Zoals uit het vorige hoofdstuk is gebleken treedt zwak ferromagnetisme slechts op in antiferromagnetische structuren; daarom is het noodzakelijk hiervan de voornaamste kenmerken te vermelden.

Een stof zal zuiver antiferromagnetisch worden genoemd als hij een (eventueel bijna) collineaire geordende spinstructuur bezit en geen uitwendig moment. In het eenvoudigste geval wordt dit gerealiseerd door een antiparallelle ordening van de spins in twee onderroosters. Het

denkbeeld van het bestaan van antiferromagnetisme is als eerste geopperd door Néel⁸⁾ in 1932 en nader uitgewerkt in 1936²⁹⁾. Landau³⁰⁾ suggereerde in 1933 dat deze geordende toestand, naar analogie van het ferromagnetisme, uit de paramagnetische fase zou ontstaan via een tweede orde faseovergang. De temperatuur waarbij dit plaats vindt, wordt nu doorgaans Néel temperatuur (T_N) genoemd. Van Vleck³¹⁾ heeft de eigenschappen van een antiferromagnetische stof beschreven in het kader van de moleculaire veldtheorie. Ten gevolge van de aanwezigheid van anisotropie-energieën zijn er één of meer voorkeursrichtingen voor de antiferromagnetische vector \downarrow . De susceptibiliteit $\chi = M/H$, die voor kleine H onafhankelijk is van de veldsterkte, is isotroop boven T_N , waar de stof paramagnetisch is, maar anisotroop beneden deze temperatuur. In dat gebied verschilt de susceptibiliteit evenwijdig aan de voorkeursrichting (χ_{\parallel}) van die loodrecht erop (χ_{\perp}). Fig. 6 geeft kwalitatief het verloop volgens de moleculaire veldtheorie van χ als functie van de temperatuur. Deze figuur

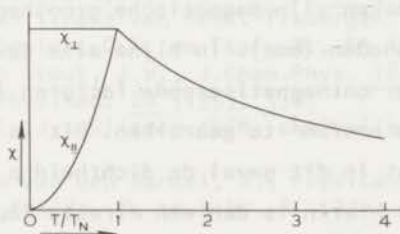


fig. 6. Het verloop van de susceptibiliteit als functie van T voor een antiferromagnetische stof volgens de moleculaire veldtheorie.

geldt echter slechts voor $H < H_d$, het drempelveld. Voor $H \geq H_d$ staat \downarrow loodrecht op het veld: er is bij H_d een nieuwe antiferromagnetische fase ontstaan. De verschijnselen bij deze eerste orde faseovergang en de bijzondere kenmerken van de fasediagrammen in het $H - T$ vlak zijn besproken door Gorter en Haantjes³²⁾ en Gorter en Tineke van Peski-Tinbergen³³⁾.

De antiferromagnetica MnO ³⁴⁾, MnF_2 ^{35,36)} en $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ³⁷⁾ zijn voorbeelden van stoffen waarvoor de moleculaire veldtheorie een goede benadering blijkt te zijn. Vaak is ook boven T_N de invloed van de faseovergang reeds waarneembaar, doordat dan de richtingen van naburige spins op microscopische schaal reeds merkbaar van elkaar afhankelijk

zijn. Deze korte-afstand ordening veroorzaakt o.a. de afronding van χ als functie van de temperatuur in de buurt van T_N , waardoor het maximum boven T_N komt te liggen. Dit is bij voorbeeld het geval bij het mineraal azuriet: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ ³⁸⁾.

Voor verdere bijzonderheden van het antiferromagnetisme kan worden verwezen naar een overzicht van Nagamiya, Yosida en Kubo³⁹⁾.

De beginsusceptibiliteit χ_0 van zwakke ferromagnetica (zie V.5) is 10 tot 1000 maal zo groot als die van een zuiver antiferromagnetische stof. Ondanks de geringe uitbuiging der spins in zwak ferromagnetische stoffen wordt het magnetische gedrag dus nagenoeg geheel beheerst door het kleine ferromagnetische moment. In hoofdstuk IV wordt een poging gedaan de antiferromagnetische bijdrage tot de magnetisatie van ludlamiet uit de experimentele resultaten af te zonderen.

6. Eenheden. Om een gemakkelijke vergelijking met de meeste bestaande literatuur te kunnen maken zijn magnetische grootheden uitgedrukt in electromagnetische eenheden (eme). In bijna alle gevallen zijn dit eme/g; wanneer er echter ontmagnetiserende factoren in formules voorkomen, is het nodig om eme/cm³ te gebruiken. Dit is een minder praktische grootheid, omdat in dit geval de dichtheid ρ moet worden gebruikt; de onzekerheid hierin is dan een directe foutenbron in de eindresultaten.

Referenties

1. Fisher, M.E., Lectures on theoretical Physics VIIC, University of Colorado Press (Boulder, 1964).
2. Weiss, P., CR Acad.Sci. 143 (1906) 1137; J.Phys. 6 (1907) 666.
3. Heisenberg, W., Zeits.f. Physik 38 (1926) 411.
4. Dirac, P.A.M., Proc. Royal Soc. A 123 (1929) 714.
5. Kramers, H.A., Physica 1 (1934) 182.
6. Anderson, P.W., in: Magnetism, ed.: G.T. Rado en H. Suhl, Vol. 1.
7. Zie ref. 1-18, ch. XII.
8. Néel, L., Thesis, Masson (Paris, 1932).
9. Kittel, C., An introduction to Solid State Physics, John Wiley (London, 1956).
10. Bozorth, R.M., Ferromagnetism, Van Nostrand (New York, 1951).
11. Kneller, E., Ferromagnetismus, Springer Verlag (Berlin, 1962).
12. Landau, L.D. en Lifshitz, E.M., Phys.Z. Sowjetunion 8 (1935) 153.

13. Néel, L., J.Phys.Rad. 5 (1944) 241, 265.
14. Kittel, C., Phys.Rev. 70 (1946) 965; Rev.Mod.Phys. 21 (1949) 541.
15. Craik, D.J. en Tebble, R.S., Rep.Progr.Phys. 24 (1961) 116.
16. Néel, L., Adv. in Phys. 4 (1955) 191.
17. Stacey, F.D., Adv. in Phys. 12 (1963) 45.
18. Forestier, H. en Chaudron, G., CR Acad.Sci. 183 (1926) 787.
19. Koenigsberger, J., Physik.Z. 33 (1932) 468, 763.
20. Forestier, H., CR Acad.Sci. 201 (1935) 45.
21. Chevallier, R., J.Phys.Rad. 12 (1951) 172.
22. Belov, K.P., Zaitseva, M.A. en Kadomtseva, A.M., Soviet Phys.-JETP 10 (1960) 825; Soviet Phys.-JETP 12 (1961) 799.
23. De Haas, W.J. en Schultz, B.H., Physica 6 (1939) 481.
24. De Haas, W.J. en Schultz, B.H. en Mej. J. Koolhaas, Physica 7 (1940) 57.
25. Schultz, B.H., Proefschrift, Leiden (1940).
26. Néel, L., J.Phys.Soc. Japan 17 (1962) suppl. B1, 676.
27. Cohen, J., Creer, K.M., Pauthenet, R. en Srivastava, K., J.Phys. Soc. Japan 17 (1962) suppl. B1, 685.
28. Stacey, F.D., Phil.Mag. 3 (1958) 1391.
29. Néel, L., Ann.Phys. 5 (1936) 232.
30. Landau, L.D., Physik.Z. Sowjetunion 4 (1933) 675.
31. Van Vleck, J.H., J.Chem.Phys. 9 (1941) 85.
32. Gorter, C.J. en Haantjes, J., Physica 18 (1952) 285.
33. Gorter, C.J. en Tineke van Peski-Tinbergen, Physica 22 (1956) 273.
34. Bizette, H., Squire, C.F. en Tsai, B., CR Acad.Sci. 207 (1938) 449.
35. Griffel, M. en Stout, J.W., J.Chem.Phys. 18 (1950) 1455.
36. Foner, S., J.Phys.Rad. 20 (1959) 336.
37. Van den Handel, J., Gijsman, H.M. en Poulis, N.J., Physica 18 (1952) 862.
38. Frikkee, E. en van den Handel, J., Physica 28 (1962) 269.
39. Nagamiya, T., Yosida, K. en Kubo, R., Adv. in Phys. 4 (1955) 1.

III. APPARATUUR EN MEETMETHODE.

1. De Faradaybalans. Deze balans, waarmee magnetisaties zijn gemeten bij veldsterkten tussen 1,6 en 17,6 kOe, is reeds uitvoerig besproken door Gijsman¹⁾; daarom zal hier worden volstaan met enkele korte opmerkingen. Fig. 7 toont het principe van de balans. Het juk (J) is bevestigd aan een staafje dat twee spoeltjes (S) draagt. Dit systeem is draaibaar opgehangen door middel van twee torsiebandjes (T), die tevens dienst doen als stroomgeleiders. Aan het ene eind van het juk bevindt zich een verstelbaar gewichtje (G), aan de andere kant hangt een schaal-tje dat met twee pannetjes op twee puntjes rust die aan een dwarsstaafje (N) zijn bevestigd. Op het schaal-tje kunnen gewichtjes worden gelegd om de nulstand van de balans te veranderen, of om ijkingen te verrichten. Een kwartsstaaf (K), waaraan het preparaat (P) is bevestigd, is aan de onderkant van het schaal-tje vast gemaakt. Het preparaat hangt in het inhomogene gedeelte van het veld van de magneet (M). De kracht die op het preparaat wordt uitgeoefend is:

$$F = m\sigma \frac{\partial H}{\partial z} \quad \text{ofwel: } m\chi H \frac{\partial H}{\partial z} \quad (1)$$

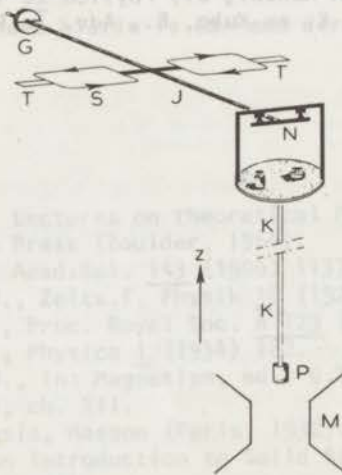


fig. 7. Het principe van de Faradaybalans. De verklaring der symbolen is in de tekst gegeven.

waarin m de massa van het preparaat is en σ (zoals steeds) het magnetisch moment per gram; $\partial H/\partial z$ is de gradiënt in de z -richting van de horizontale component van het magneetveld. De kracht op het preparaat wordt gecompenseerd door een stroom i te sturen door de spoeltjes, die zich beide in een permanente magneet bevinden, tot het preparaat weer op dezelfde plaats in het veld (het maximum van $H \partial H/\partial z$) is gebracht. Dit wordt gecontroleerd door een lichtbundel via een op het juk geplaatst spiegeltje op een dubbele fotocel te laten vallen. Het verschil tussen de waarden van i wanneer het veld de grootte 0 resp. H heeft, is evenredig met het geïnduceerde magnetische moment. De stromen in de twee spoeltjes zijn, evenals de velden van de permanente magneten, tegengesteld gericht om de werking van eventueel aanwezig ongewenste magneetvelden (bijv. strooiveld) te elimineren.

Voor velden die kleiner zijn dan ca. 3 kOe blijkt $\partial H/\partial z$ evenredig te zijn met H , zodat dan $F \propto H^2$. Hierdoor wordt, bij afnemende H , de uitgeoefende kracht zo snel kleiner dat voor $H < 1000$ Oe het meten met deze balans reeds bezwaarlijk is. Bijvoorbeeld: een preparaat van 50 mg met een susceptibiliteit van 10^{-3} eme/g ondervindt in een veld van 500 Oe een kracht van 2 dyne. Bovendien zijn deze lage veldsterkten niet goed reproduceerbaar ten gevolge van irreversibele processen in het ijzer van de magneet. De grootste gevoeligheid van de balans is ongeveer 0,2 dyne; deze kracht correspondeert bij veldsterkten van omstreeks 10 kOe met een χ van enige malen 10^{-7} eme/g.

2. De koppelbalans. Er is reeds opgemerkt dat bij het bestuderen van zwak ferromagnetische stoffen de behoefte ontstond om in velden te kunnen meten die aanzienlijk zwakker zijn dan 1000 Oe. In de jaren voor 1940 heeft Schultz²⁾, die met een overeenkomstig probleem te maken had, een magnetische balans ontwikkeld waarmee hij statische magnetisatiemetingen kon uitvoeren bij velden tot beneden 100 Oe. Aangezien deze "koppelbalans" aan het gestelde doel had beantwoord, is er voor het hier beschreven onderzoek opnieuw een geconstrueerd, zij het dat er op sommige punten een andere uitvoering is gekozen.

De figuren 8 en 9 geven een indruk van de constructie. De balans

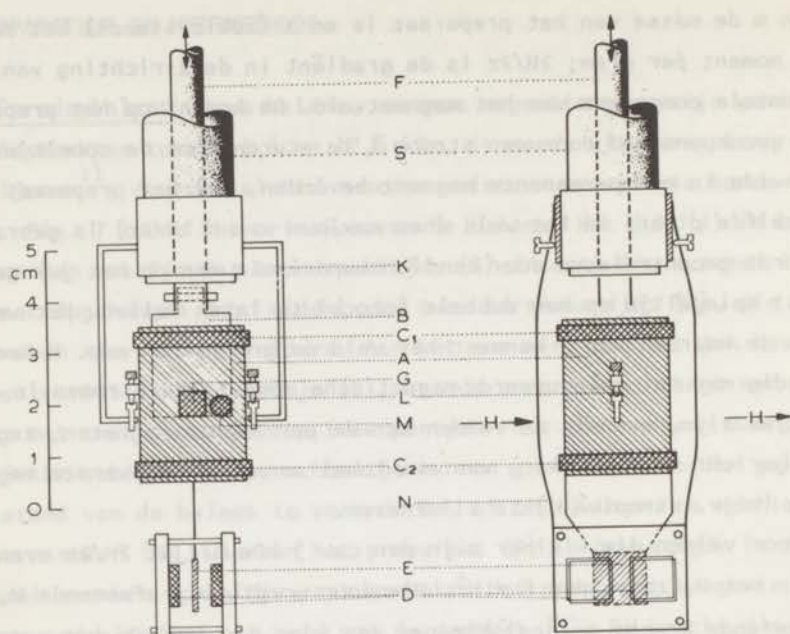


fig. 8. De opbouw van de koppelbalans. Verklaring der symbolen in de tekst.

bestaat uit een lorival cilindertje (A) met een wanddikte van ca. 0,1 mm, waarop aan de boven- en onderkant een spoeltje is gewikkeld. Deze spoeltjes (C_1 en C_2) bestaan ieder uit 500 wikkelingen van geëmailleerd koperdraad met een diameter van 0,05 mm. Het cilindertje rust met twee verstelbare messing puntjes (L) in twee messing pannetjes, die via een juk (K) met een centrale nieuwzilveren buis (S) in verbinding staan. Een perspex staaf (F) waaraan de koperen preparaathouder (B) is bevestigd, kan in deze buis op en neer worden bewogen en gedraaid. In de preparaathouder bevinden zich het preparaat (G) en de thermometer (M). Om de bewegingen van het cilindertje te kunnen detecteren is aan de onderkant hiervan een dun messing vaantje (E) vastgemaakt. Dit beweegt tussen twee paren spoeltjes (D), die aan twee perspex plaatjes zijn bevestigd. Dit detectiesysteem staat via een verstelbare beugel (N) in verbinding met de centrale buis.

De stroomtoevoer bood enkele problemen, omdat zowel het cilindertje

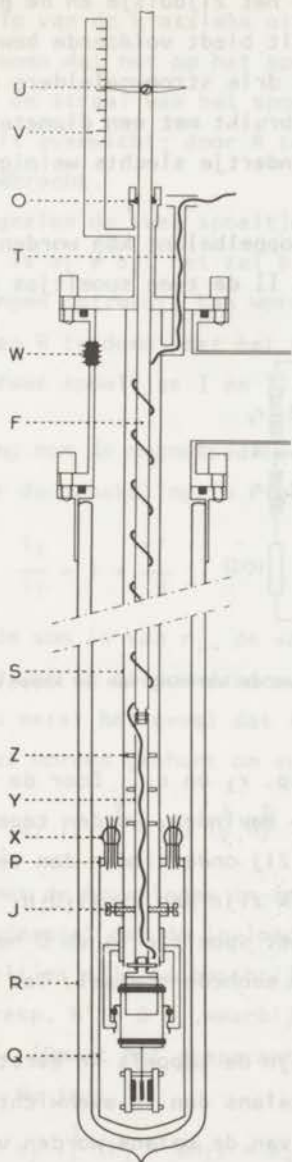


fig. 9. De uitvoering van de koppelbalans. Een O-ring (O) zorgt voor de vacuümafsluiting op het punt waar de staaf de kryostaatkap verlaat. Dicht bij de balans wordt de staaf gecentreerd door drie schroefjes (J). Het onderste gedeelte (Y) van F bestaat uit messing; er zijn enige stralingsschermpjes (Z) op aangebracht. Een messing cylinder (Q), die met Woods metaal aan de messing flens (P) wordt gesoldeerd, sluit de balans af van de in de kryostaat (R) aanwezige vloeistof. De aldus afgesloten ruimte staat via de centrale buis en een nevenbuisje (T) in verbinding met het pompsysteem. Langs deze weg kan tevens He gas worden ingelaten. De hoogte van het preparaat wordt aangegeven door een dunne messing schijf (U) die op F is bevestigd, en langs een verticale schaalverdeling (V) beweegt. De hoek in het horizontale vlak wordt afgelezen op een graadverdeling op de schijf. De instelnaauwkeurigheid van ca. 0,2 mm in verticale richting en ca. 2° in het horizontale vlak was voor alle doeleinden groot genoeg. De vier leidingen voor de detectie en de drie voor de meetstroom zijn via doorvoeren in de kryostaatkap en de flens (W en X) in de binnenruimte gevoerd.

als de staaf met preparaathouder ongehinderd moet kunnen bewegen. De drie draden voor de thermometer en de twee voor het stoekelement dat om de preparaathouder is gewikkeld, zijn via het zijbuisje en de perspex staaf naar beneden geleid (zie fig. 9). Dit biedt voldoende bewegingsmogelijkheden voor het preparaat. Voor de drie stroomgeleiders naar het lorival cilindertje zijn koperdraadjes gebruikt met een diameter van 0,03 mm. Hierdoor is bereikt dat het cilindertje slechts weinig in zijn bewegingen wordt belemmerd.

Het principe van de werking van de koppelbalans kan worden ingezien met behulp van fig. 10. Hier stellen I en II de twee spoeltjes op het

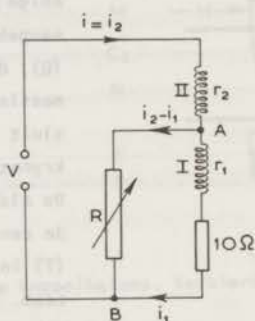


fig. 10. Principeschema ter illustratie van de werking van de koppelbalans.

cylindertje voor, met weerstanden van resp. r_1 en r_2 . Door de spoeltjes, die zich in uitwendige velden H_1 resp. H_2 bevinden, worden tegengesteld gerichte stromen (i_1 resp. i_2) gestuurd. Zij ondervinden dan tegengesteld gerichte koppels die in getalwaarde gelijk zijn aan $\mu_0 n_1 i_1 O_1 H_1$ resp. $\mu_0 n_2 i_2 O_2 H_2$, waar n het aantal windingen per spoeltje is en O het oppervlak per winding; $\mu_0 = 1$ in het gebruikte eenhedenstelsel. Ter afkorting wordt $nO = \alpha$ geschreven.

Bij afwezigheid van een preparaat zijn de koppels in eerste benadering gelijk en tegengesteld, zodat de balans dan in evenwicht is. Door R en daarmee i_1 te variëren kan de stand van de balans worden veranderd. Omdat de spoeltjes I en II in de schakeling eenvoudig zijn te verwisselen, kan desgewenst i_2 i.p.v. i_1 worden veranderd. Brengt men een preparaat in de balans, bijvoorbeeld ter hoogte van I, dan induceert het veld

hierin een moment \underline{M} . Dit zal zich bij benadering gedragen als een dipool met moment \underline{M} , die gelocaliseerd is in het zwaartepunt van het preparaat. Met behulp van de klassieke uitdrukking voor het dipoolveld is eenvoudig aan te tonen dat het op het spoeltje uitgeoefende koppel $2\pi n i M / r$ is, waarin r de straal van het spoeltje voorstelt. Hierdoor raakt het cylindertje uit evenwicht; door R te veranderen kan het weer in de oude stand worden gebracht.

Aangezien de twee spoeltjes niet volkomen identiek kunnen worden gemaakt, is $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Het zal blijken dat de factor α_1 / α_2 , die in de berekeningen optreedt, kan worden geëlimineerd door steeds twee bepalingen van R te doen, met het preparaat achtereenvolgens ter hoogte van elk der twee spoeltjes I en II.

Berekening van de magnetisatie.

Voor de schakeling in fig. 10 geldt:

$$\frac{i_2}{i_1} = 1 + \frac{r_1'}{R} \quad (2)$$

waar r_1' de som is van r_1 , de vaste weerstand van 10Ω en de eventuele weerstand van de toevoerdraden tussen A en B in de hoofdketen. Beschouw nu eerst het geval dat in beide posities van het preparaat spoeltje I moet worden geshunt om evenwicht te verkrijgen. Dan is:

$$\alpha_1 i_1^I H_1^I = \alpha_2 i_2^I H_2^I \quad (3)$$

waarbij met de bovenindex in aangegeven dat het preparaat zich in I bevindt. Onderstel dat de invloed der dipoolvelden ter plaatse van de twee spoeltjes zijn te beschrijven met effectieve homogene veldjes $h = \beta M_1$ resp. $h' = \beta' M_1$, waarbij M_1 het moment is van het preparaat in positie I. (Omdat het preparaat veel dichterbij I is dan bij II, is $\beta \gg \beta'$). Nu is:

$$\alpha_1 i_1^I (H_1 + \beta M_1) = \alpha_2 i_2^I (H_2 + \beta' M_1) \quad (4)$$

Is het preparaat in II en de balans in evenwicht, dan is

$$\alpha_1 i_1^{II} (H_1 + \beta' M_2) = \alpha_2 i_2^{II} (H_2 + \beta M_2) \quad (5)$$

Vergelijking (4) geeft, in combinatie met (2):

$$1 + \frac{r_1'}{R_I} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{H_1 + \beta M_1}{H_2 + \beta' M_1} \quad (6)$$

waarin R_I de compensatieweerstand is als het preparaat in I is.

Analoog volgt uit (5) en (2):

$$1 + \frac{r_1'}{R_{II}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{H_1 + \beta' M_2}{H_2 + \beta M_2} \quad (7)$$

Uit (6) en (7) wordt α_1/α_2 door deling geëlimineerd:

$$1 + \frac{r_1'}{R_I} = \left(1 + \frac{r_1'}{R_{II}}\right) \left(\frac{H_2 + \beta M_2}{H_1 + \beta' M_2}\right) \left(\frac{H_1 + \beta M_1}{H_2 + \beta' M_1}\right) \quad (8)$$

stelt men: $H = (H_1 + H_2)/2$, $M = (M_1 + M_2)/2$ en $\delta H = H_1 - H_2$, dan is aan te tonen dat, afgezien van nog kleinere correctietermen,

$$\left(\frac{H_2 + \beta M_2}{H_1 + \beta' M_2}\right) \left(\frac{H_1 + \beta M_1}{H_2 + \beta' M_1}\right) = \left(\frac{H + \beta M}{H + \beta' M}\right)^2 \left\{1 - 4\beta' \frac{M}{H} \left(\frac{\delta H}{H}\right)^2\right\}$$

De factor $4\beta'(M/H)(\delta H/H)^2$ is zeer klein; zelfs in een extreem geval waarin bijv. $M/H = 0,1$ en $\delta H/H = 0,02$ is hij niet groter dan 8×10^{-6} . De invloed hiervan is steeds kleiner dan de meetnauwkeurigheid; daarom zal (8) worden geschreven als:

$$\frac{1 + \beta M/H}{1 + \beta' M/H} = \sqrt{\frac{1 + r_1'/R_I}{1 + r_1'/R_{II}}} \equiv \rho \quad (9)$$

of:

$$\frac{M}{H} = \frac{\rho - 1}{\beta - \rho\beta'} \quad (9a)$$

Hiervoor kan met voldoende nauwkeurigheid worden geschreven:

$$\frac{M}{H} = \frac{\rho - 1}{\beta - \beta'} \quad (9b)^x$$

^x Uit (9a) volgt dat de aldus gemaakte relatieve fout ongeveer gelijk is aan $\epsilon \cdot \beta'/\beta$, waar $\epsilon = \rho - 1$. Een schatting van β' met behulp van een eenvoudig dipoolmodel geeft: $\beta' = -0,02\beta \approx -0,05$ (zie par. 4). Uit (9a) blijkt dat $\epsilon \approx \beta M/H$, zodat $\epsilon\beta'/\beta \approx \beta' M/H$. Aangezien M/H bijna altijd kleiner is dan 0,1 is de fout zelfs in ongunstige gevallen niet groter dan enige pro mille.

Stelt men $M = m\sigma$, waarin m de massa van het preparaat is, dan geldt:

$$\frac{\sigma}{H} = \frac{\rho - 1}{m (\beta - \beta')} \equiv P^* \cdot 2 (\rho - 1) \quad (10)$$

De waarde van $P^* = \{2 m (\beta - \beta')\}^{-1} \equiv P/m$ is afhankelijk van het preparaat, die van $P = \{2 (\beta - \beta')\}^{-1}$ niet; dit is een te ijken constante van het apparaat.

Bovenstaande afleiding voor σ/H geldt slechts wanneer in beide gevallen spoeltje I moet worden geshunt om de balans in evenwicht te brengen; noem dit het I-I geval. Er zijn in principe ook nog drie andere mogelijkheden, n.l. II-II, I-II en II-I (het eerste getal geeft steeds aan welk spoeltje is geshunt als het preparaat in I is, het tweede welk spoeltje is geshunt als het preparaat in II is).

Bij deze vier gevallen horen de volgende waarden van $f \equiv \sigma/HP^*$:

$$\begin{aligned} f_{I-I} &= 2 (\rho - 1) \quad \text{met} \quad \rho = \sqrt{[(1 + r_1'/R_I)/(1 + r_1'/R_{II})]} \\ f_{II-II} &= 2 (\rho - 1) \quad \text{met} \quad \rho = \sqrt{[(1 + r_2'/R_{II})/(1 + r_2'/R_I)]} \\ f_{I-II} &= 2 (\rho - 1) \quad \text{met} \quad \rho = \sqrt{[(1 + r_1'/R_I) \times (1 + r_2'/R_{II})]} \\ f_{II-I} &= 2 \left(\frac{1-\rho}{\rho}\right) \quad \text{met} \quad \rho = \sqrt{[(1 + r_1'/R_{II}) \times (1 + r_2'/R_I)]} \end{aligned} \quad (11)$$

De elektrische schakeling om de weerstanden r_1' , r_2' , R_I en R_{II} te bepalen is geschetst in fig. 11. De voeding bestaat uit een gelijkspanningsbron van 24 V en een regelweerstand van 2 k Ω . Commutator 1 doet dienst bij het compenseren en zal nog ter sprake komen. Met commutator 2 wordt naar keuze I of II geshunt door R. De schakeling kan twee functies vervullen: staat de schakelaar S in stand a, dan vormt de mV meter K het nulelement in een Wheatstonebrug met de vier componenten: 1 k Ω , r_1 of r_2 , 10 Ω en 100 k Ω (variabel). In dit geval wordt aan de bovenste van de twee variabele weerstanden in de fig. de vaste waarde van 1 k Ω gegeven, en de brug wordt gecompenseerd met de onderste. Zo wordt $r_1' = 10$ bepaald. Staat S in stand b, dan is de situatie van fig. 10 ontstaan. Nu is R de combinatie van de twee variabele weerstanden, en de meter K doet dienst bij het compenseren van de balans (zie par. 3).

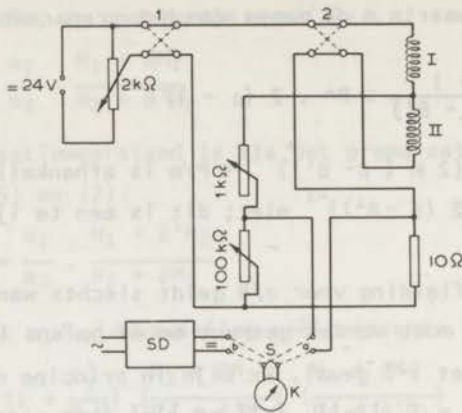


fig. 11. Het schakelschema van de koppelbalans.

3. De detectie. De twee paren spoeltjes D uit fig. 8 bestaan elk uit 50 windingen van geëmailleerd koperdraad met een doorsnede van 0,1 mm. Het eerste paar, waarvan de twee spoeltjes in gelijke zin zijn gewikkeld, wordt gevoed met een 300 kHz signaal van enige volts. De spoeltjes van het andere paar zijn in tegengestelde zin gewikkeld. Het messing vaantje vormt een gedeeltelijke afscherming tussen beide "zender-ontvanger" systeemjes. In de twee ontvangspoeltjes ontstaan twee signalen in tegenfase, waarvan de verhouding van de amplitudes wordt bepaald door de stand van het vaantje. Fig. 12 laat zien hoe het uitgaande signaal wordt verwerkt. Het wordt via een volumeregelaar, fasedraaier en versterker

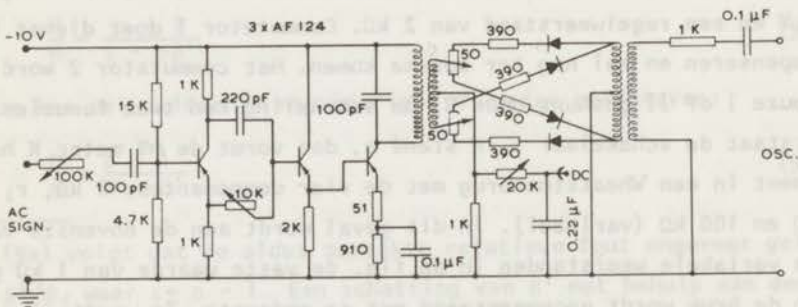


fig. 12. Het schakelschema voor de detectie van de bewegingen van de koppelbalans. AC SIGN. duidt het van de detectiespoeltjes afkomstige signaal aan, OSC het 300 kHz oscillatorsignaal.

toegevoerd aan de ene kant van een synchrone detector. De andere kant hiervan wordt gevoed door het oorspronkelijke signaal. Van de werking van een synchrone detector is bijv. door De Vries³⁾ een beschrijving gegeven. Het gelijkspanningssignaal dat bij DC wordt afgenomen, geeft op meter K de beweging van het vaantje aan. De instelnaauwkeurigheid die werd bereikt met dit detectiesysteem bleek voldoende groot te zijn: de bewegingen van het cylindertje ten gevolge van mechanische oorzaken (koken van de vloeistof etc.) waren namelijk duidelijk zichtbaar. De methode van compenseren komt ter sprake in par. 5.

4. Hulpgrootheden. De lege drager correcties en de apparaatconstante P moeten worden geijkt. Om de magnetische eigenschappen van de preparathouder met toebehoren te bepalen, werd hiervan op normale wijze de f -waarde (f_{dr} te noemen) gemeten bij temperaturen van 2 tot 4,2 en van 14,4 tot 20,4 K, steeds bij velden tussen 8,7 en 1122 Oe. Het bleek dat f_{dr} niet temperatuur- maar wel veldafhankelijk was; het gedrag was enigszins ferromagnetisch, waarschijnlijk ten gevolge van onzuiverheden. Wordt nu met preparaat een f -waarde f_{tot} gemeten, dan is

$$\frac{\sigma_{prep}}{H} = p * (f_{tot} - f_{dr}) \quad (12)$$

Doorgaans was de waarde van f_{dr} slechts enkele procenten van die van f_{tot} ; alleen bij uitzondering was dit meer dan 10%.

De waarde van P is zowel theoretisch te voorspellen als experimenteel te bepalen. Er was reeds vermeld dat een veld H op één spoeltje een koppel ter waarde $ni0H$ uitoefent, en dat het koppel t.g.v. een dipool ter sterkte M in het centrum van het spoeltje de waarde $2\pi niM/r$ heeft. Stelt men de invloed van het dipoolmoment M gelijk aan die van een homogeen veldje h, dan is $ni0h = 2\pi niM/r$. Omdat $0 = \pi r^2$, is $h = 2M/r^3$. Aangezien β was gedefinieerd als h/M , is $\beta = 2/r^3$, en

$$P = \frac{1}{2(\beta - \beta')} = \frac{1}{2\beta} = \frac{r^3}{4} \quad (13)$$

De straal r van het spoeltje is 1 cm, zodat voor P in deze benadering een waarde van 0,25 moet worden verwacht. In werkelijkheid (zie par. 5)

ligt M ca. 2,5 mm beneden het bovenste of boven het onderste spoeltje. Een nadere berekening toont aan dat dan $\beta \approx 2,5$ en $P \approx 0,20$.

Voor de ijking van P is een stof nodig waarvan $\chi = \sigma/H$ als functie van T bekend is. Een voor de hand liggende ijkstof is $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, waarvan De Haas en Gorter⁴⁾ reeds in 1930 de relatie tussen χ en T gaven. De susceptibiliteit van deze stof is echter niet groot, zodat een nauwkeurige bepaling van P hiermee nauwelijks mogelijk was. De verbindingen $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en Gd_2O_3 bleken wat beter te voldoen. Voor de eerste werd de relatie $\chi T = 1,10 \times 10^{-2}$ eme/g gebruikt⁵⁾, voor de laatste $\chi(T + 18,6) = 4,71 \times 10^{-2}$ eme/g. (Deze Curie-Weiss wet werd voor temperaturen beneden 20,4 K bepaald met behulp van de Faraday balans). De grootte P was voor $H > 50$ Oe onafhankelijk van het veld, maar tussen 50 en 9 Oe nam de waarde ongeveer 5% toe. Het bleek dat P ook afhangt van de mate van vulling van de preparaathouder. In tabel III-1 staan de experimenteel bepaalde waarden van P voor $H > 50$ Oe. Voor de geheel gevulde houder blijken deze binnen enkele procenten met elkaar overeen te stemmen. Bij geringere vulling van de houder wordt P kleiner en vertoont een grotere spreiding. Bij de berekeningen aan eenkristallen van ludlamiet en $MnCO_3$ is voor de hogere velden de waarde 0,200 gebruikt; de resultaten sluiten in dat geval goed aan bij die, behaald met de Faraday balans. Voor de velden beneden 50 Oe zijn P -waarden gebruikt die in dezelfde verhouding iets toenemen als in het

TABEL III-1.

Experimentele en theoretische waarden van P .

| Stof | vulling van de houder | massa (g) | P |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------|-------|
| $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ | geheel | 0,9634 | 0,261 |
| | eenkristal | 0,1716 | 0,212 |
| Gd_2O_3 | geheel | 2,1317 | 0,247 |
| | half | 1,0174 | 0,186 |
| $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ | geheel | 1,2663 | 0,247 |
| Theoretisch | | | 0,20 |

geval van de gevulde houder. De fout in de absolute waarden van de opgegeven magnetische grootheden wordt voornamelijk bepaald door de onnauwkeurigheid in P ; voor eenkristallen zijn deze fouten groter dan voor poeders, waarmee de houder steeds geheel was gevuld. Uit de tabel blijkt dat de te verwachten fouten ongeveer 3 resp. 5% zijn.

5. De meetmethode; verdere aspecten van de koppelbalans. Relatie (2) is onafhankelijk van de spanning V , dus van de stroomsterkte i ; deze grootheid kan naar wens worden gekozen. Een grote meetstroom maakt de balans gevoelig, maar veroorzaakt ook ongewenste opwarming van de meetspoeltjes. Een stroom van 50 mA bleek goed te voldoen; hierbij was r , en daardoor R , nog juist voldoende constant. Van de te meten weerstanden zijn r_1' en r_2' eenvoudig te bepalen met behulp van de reeds beschreven Wheatstone brug. Dit gebeurde meestal één keer per temperatuur. Bij het bepalen van R_I en R_{II} werd gebruik gemaakt van de omstandigheid dat deze waarden van R onafhankelijk zijn van i , zodat ook commutatie hiervan geen invloed mag hebben: door bij het veranderen van R de stroom met commutator 1 te commuteren tot het cilindertje niet meer bewoog werden de waarden van R_I en R_{II} gevonden. Het commuteren elimineert ook eventuele asymmetrieën en langzame variaties in het elektronische systeem.

Om de twee hoogten voor het preparaat te vinden waarin R_I resp. R_{II} moet worden bepaald, wordt met intervallen van 1 of 2 mm de compensatieweerstand R gemeten als functie van de hoogte h van het preparaat in het cilindertje. Fig. 13 geeft een voorbeeld van een dergelijk hoogtediagram. Voor de twee meethoogten zijn steeds de plaatsen gekozen die corresponderen met de twee extrema hierin. Dan is $R_I - R_{II}$ maximaal (wat optimale nauwkeurigheid inhoudt) en dR/dh minimaal, zodat kleine onnauwkeurigheden in h zo min mogelijk invloed op de meetresultaten hebben.

De afstand tussen maximum en minimum in hoogtediagrammen was altijd 18,5 tot 19,5 mm, tegenover een afstand van ca. 23,5 mm tussen de spoeltjes. Dit komt door de bijzondere vorm van het dipoolveld: fig. 14 toont de situatie voor het geval dat het dipoolmoment zich onder het vlak van het bovenste spoeltje bevindt. Als voorbeeld zijn voor de

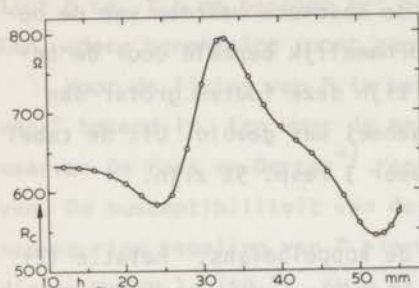


fig. 13. Een voorbeeld van een hoogtediagram, gemeten in de koppelbalans.

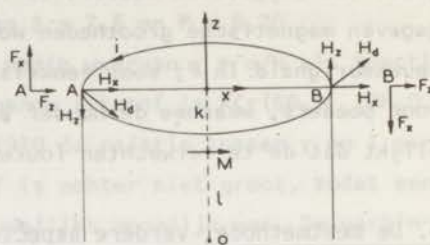


fig. 14. Dipoolvelden en Lorentzkrachten op kleine stukjes stroomgeleider rond de twee punten A en B: illustratie bij de berekening van de afstand tussen maximum en minimum in een hoogtediagram.

kleine stukjes stroomgeleider rond A en B de richtingen van het dipoolveld ter plaatse aangegeven, en tevens hun x - en z -componenten. Daarnaast staan de richtingen van de Lorentzkrachten die door deze componenten en de stroom i worden veroorzaakt (F_x en F_z geven de krachten aan ten gevolge van H_x en H_z). De twee componenten F_x oefenen het koppel uit waaraan steeds wordt gedacht bij de werking van de koppelbalans. De twee parallelle componenten F_z veroorzaken echter een koppel ter grootte $2F_z l$, waarin l de afstand is tussen het ophangpunt O en het vlak van het spoeltje. De twee koppels werken dus samen als het moment \underline{M} onder het beschouwde vlak ligt, en tegen elkaar in als \underline{M} erboven ligt. Men kan aantonen dat de som van de koppels op het spoeltje maximaal is als $k = 2,5$ mm. Het experimenteel bepaalde verschil ($4 \text{ à } 5$ mm) is dus gelijk aan het berekende, omdat bij het onderste spoeltje het maximum van de som van de koppels even ver boven het spoeltje moet liggen als het bij het bovenste er onder ligt.

Er zijn twee metingen van R nodig om σ te bepalen. Vooral bij lage temperaturen ($T < \text{ca. } 3$ K) treden er vrij sterke temperatuurfluctuaties op wanneer het preparaat van de ene naar de andere hoogte wordt gebracht. Deze bedragen enkele mK in het H_2 -gebied, maar kunnen oplopen tot $0,02$ K of zelfs iets meer voor de laagst bereikbare temperaturen (ca. 2 K). De oorzaak hiervan is waarschijnlijk de geringe soortelijke

warmte bij lage temperaturen. De variaties werden gecompenseerd met het stoekelement dat in par. 6 ter sprake komt.

De magnetisatie wordt bepaald uit relatie (12), uit de metingen volgt dus niet rechtstreeks σ , maar σ/H . Is χ onafhankelijk van H , dan moeten ook R_I en R_{II} hiervan in eerste benadering onafhankelijk zijn. Dit is ook waargenomen.

6. De temperatuurregeling. Voor het bepalen van de temperatuur werd een germanium weerstandsthermometer gebruikt. De weerstand hiervan varieerde van ca. 75Ω bij 34 K tot ca. 3000Ω bij 2 K. In fig. 15 is te zien dat de thermometer zodanig in een Wheatstonebrug was opgenomen,

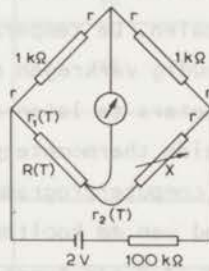


fig. 15. Driepuntsaansluiting van de germaniumthermometer in een Wheatstonebrug.

dat de weerstand van zijn toevoerdraden werd geëlimineerd. Deze draden, met weerstand $r_1(T)$ en $r_2(T)$, zijn identiek uitgevoerd, zodat steeds in zeer goede benadering $r_1(T) = r_2(T)$. Is de brug gecompenseerd, dan is de variabele weerstand X gelijk aan R_T , mits de weerstanden van de verbindingsdraden die met r zijn aangegeven, klein zijn ten opzichte van de componenten van de brug. Hiervoor is zo goed mogelijk gezorgd door korte, dikke draden te gebruiken. De gevoeligheid van het nulinstrument was ruim voldoende om bij iedere T temperatuurverschillen van enige mK waar te nemen.

De thermometer bevond zich steeds in de preparaathouder, in of op het preparaat. Het temperatuurevenwicht tussen thermometer en preparaat stelde zich altijd binnen enkele seconden in. Het preparaat, dat zich in een afgesloten bus bevond, was altijd iets warmer dan de

kryogene vloeistof tengevolge van straling van boven en opwarming door de meetspoeltjes. Het temperatuurverschil tussen preparaat en bad was voor niet te lage temperaturen ca. 0,1 à 0,2 K.

De thermometer is tussen 14,4 en 20,4 K en tussen 1,5 en 4,2 K gekalibreerd tegen de dampspanning van H_2 , resp. He. Voor ijkingen in de gebieden tussen 4,2 en 14,4 K en boven 20,4 K is gebruik gemaakt van een koolstof weerstandsthermometer, waarvan het verband tussen weerstand en temperatuur zeer goed bekend is⁶⁾. In het gebied tussen 1,4 en 77 K is dit verband te benaderen door een polynoom, waarvan de coëfficiënten worden bepaald door ijkpunten in de gebieden van vloeibaar He, H_2 en N_2 . De germanium- en koolstofthermometer werden gezamenlijk en in goed warmtecontact met elkaar in de verschillende vloeistoffen gebracht om voor beide deze ijkpunten te bepalen. De temperaturen tussen 4,2 en 14,4 K en boven 20,4 K werden eenvoudig verkregen door het niveau van He, resp. H_2 tot onder de twee thermometers te laten dalen. Tijdens de opwarming werden de weerstanden van beide thermometers regelmatig tegelijk afgelezen. Met behulp van een computerprogramma is hierna aan de hand van de ijkpunten de weerstand van de koolthermometer in het gehele temperatuurgebied tussen 1,5 en 77 K als functie van T berekend⁷⁾. Combinatie van de aldus verkregen gegevens gaf de gewenste ijkgrafiek voor de germaniumthermometer tussen 1,5 en ca. 35 K. In tabel III-2 zijn zowel de oorzaken van onnauwkeurigheden in de opgegeven temperaturen vermeld als de geschatte fouten in mK.

Om de preparaathouder is inductievrij een stookelement gewikkeld met een weerstand van 100Ω , bestaande uit manganindraad van 0,1 mm diameter. Door stroompjes van enige mA door dit element te sturen, kunnen kleine temperatuurvariaties worden opgeheven; dit is vooral belangrijk bij het veranderen van hoogte van het preparaat. Bovendien kunnen, door hogere stookstromen te gebruiken, temperaturen worden bereikt die ver boven 4,2 K resp. 20,4 K liggen. Het bleek, dat hierbij een veel kleinere stookstroom nodig was om het preparaat op te warmen, indien de druk in de binnenbuis van 760 tot ca. 1 mm Hg werd gereduceerd. Om, uitgaande van 20,4 K, een constante temperatuur van 34 K te bereiken was een vermogen nodig van ca. 0,25 W.

TABEL III-2

De onnauwkeurigheden (in mK) in de opgegeven temperaturen en de oorzaken hiervan.

| Oorzaak | Temperatuurgebied | | | |
|--|-------------------|--------------------|------------------|----------------------|
| | He | 4,2 K < T < 14,4 K | H ₂ | T > 20,4 K |
| Het bepalen van R_T bij zekere T (inclusief stabiliteit van T) | 1 à 2 | 3 | 5 | 5 à 10 |
| Bepalen van ijkpunten uit de dampspanning | 3 | - | 15 ¹⁾ | 20 (N ₂) |
| Aflezen van ijkgrafiek | 3 | 10 | 10 | 10 |
| Correlatie van tussenstappen (via koolthermometer) | - | 20 | - | 20 |
| Waargenomen reproductie van ijkgrafieken ²⁾ | 5 à 10 | - | 25 | 10-30 ³⁾ |
| Geschatte absolute onnauwkeurigheid | 5 à 10 | 20 | 30 | 40 |
| Geschatte relatieve onnauwkeurigheid ⁴⁾ | 5 à 10 | 10 | 10 | 20 |

1) Oorzaak: onzekerheid van de fracties ortho- en parawaterstof.

2) Dit is geen oorzaak, echter wel een aanwijzing voor de bereikte nauwkeurigheid.

3) Deze spreiding werd gevonden door het slechtste ijkpunt (bij 20,4 K) weg te laten en de berekening opnieuw uit te voeren.

4) Hieronder wordt verstaan: temperatuurverschillen in één serie.

Er werd geen variatie geconstateerd van de weerstand van de germanium thermometer met de gebruikte magneetvelden, d.i. tot 1100 Oe.

7. Magneten en magneetvelden. Voor de Faraday balans werd een Oerlikon magneet gebruikt met door water gekoelde stroomwindingen. Het maximaal opgewekte (inhomogene) veld van deze magneet ter plaatse van het preparaat was 17,6 kOe.

Met de koppelbalans werd gemeten in een ijzerkernmagneet en een spoelmagneet. Hiervan moesten de velden homogeen zijn om een goede werking van de koppelbalans te verzekeren. De ijzerkernmagneet gaf bij een poolafstand van 12 cm velden van 92,6 tot 1122 Oe als de stroom varieerde van 0,5 tot 7 A. Kleinere stromen konden hier niet worden gebruikt omdat velden beneden 90 Oe niet met voldoende nauwkeurigheid reproduceerden. De van geëloxeerd aluminiumband gewikkelde spoelmagneet leverde bij een stroom van 12A een veld van 302 Oe. Het restveld (voor $I = 0$), dat wordt bepaald door het aardmagnetisch veld en door de omgeving, varieerde tussen 0,8 en 1,1 Oe, maar meestal tussen 0,9 en 1,0 Oe. Dit veld kon bij benadering worden gecompenseerd met behulp van enige extra stroomwikkelingen die aan de binnenkant van de spoelmagneet waren aangebracht. Deze compensatie was onder andere noodzakelijk bij TRM experimenten, aangezien reeds een zeer klein veld H_T een aanzienlijk TRM kan veroorzaken.

Voor $H > 100$ Oe zijn de velden geijkt met behulp van een omklapspoeltje en een normaalsolenoïde met bekende coëfficiënt van wederkerige inductie. De velden van de grote magneet moesten op één speciale plaats worden bepaald; hiervoor werd een omklapspoeltje met klein oppervlak, maar veel windingen gebruikt. Voor het bepalen van de (homogene) velden van de twee andere magneten kan een spoeltje met veel groter oppervlak worden gebruikt.

De nauwkeurigheid van de aldus gemeten velden is afhankelijk van vele factoren. Hiervan zijn de voornaamste: (1) het aflezen van de uitslag van de ballistische galvanometer, (2) het oppervlak van het spoeltje, en (3) de plaats van het spoeltje in het veld. Voor de homogene velden, waar punt (3) niet bijzonder belangrijk is, kan met deze methode een nauwkeurigheid van ca. 0,3% worden bereikt. De reproductie van de resultaten doet vermoeden dat deze ook inderdaad werd behaald.

Bij de inhomogene velden van de grote magneet is (3) een zeer belangrijke factor. Voor niet te hoge veldsterkten geldt hier dat $\Delta H/H \approx 0,2 \Delta h$, waar Δh de fout is in de hoogte van het spoeltje. Is Δh 0,2 mm, dan is $\Delta H/H$ reeds 0,4%. Onder deze omstandigheden moet men

een onnauwkeurigheid verwachten van minstens 0,5%. De reproductie bij herhaling van de volledige serie ijkingen blijkt dan ook eer slechter dan beter te zijn dan de hier genoemde afwijking.

Velden beneden 100 Oe konden, behalve door extrapolatie uit hogere velden, slechts uit metingen met een (Hall effect) Gaussmeter worden bepaald, zodat hun waarden minder nauwkeurig bekend zijn. Bovendien speelt hier, ten gevolge van de metalen delen in de omgeving, de hysteresis in de restvelden een rol. Voor de laagste velden zijn fouten van enige procenten, bij het restveld wellicht tot 10% toe, niet uitgesloten. Dit is vooral storend als σ moet worden berekend uit de gemeten waarde van σ/H . De vaak gevonden afwijkingen in hystereselussen bij de laagste veldsterkten moeten hier waarschijnlijk geheel aan worden toegeschreven.

8. De nauwkeurigheid van M. Wij zullen hier de geijkte grootheden (P , H , f_{dr} , T) als vaste parameters beschouwen, met een zekere foutenmarge die in het voorafgaande is besproken. Meestal is P verreweg de grootste bron van systematische fouten; alleen bij velden beneden ca. 5 Oe kan de fout in H van dezelfde orde van grootte worden als die in P .

Beschouw nu de toevallige fout in M , d.i. de fout ten gevolge van de experimentele onnauwkeurigheid in de gemeten grootheden. Uit (10) en (11) volgt dat

$$M = F(R_I, R_{II}, r_1', r_2') \quad (14)$$

Een maat voor de onnauwkeurigheid in M is:

$$\Delta M = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial F}{\partial R_I} \Delta R_I\right)^2 + \dots\right]} \quad (15)$$

waarin ΔR_I de onnauwkeurigheid is in R_I etc. De waarden van $\Delta r_1'$ en $\Delta r_2'$ zijn zeer klein; daarom zijn in (15) slechts de termen met ΔR_I en ΔR_{II} beschouwd. Bedenkt men dat tevens:

$$\frac{\partial F}{\partial R_i} \Delta R_i = F(R_i + \Delta R_i) - F(R_i) \quad (16)$$

($i = I, II$), dan volgt uit (15) en (16) een eenvoudig voorschrift om ΔM te bepalen. Onafhankelijk van H volgt uit de geschatte waarden van

ΔR_i ; $\Delta M \approx 5 \times 10^{-4}$ eme; deze verandering in moment kan dus worden waargenomen. Omdat $\Delta H = \beta \Delta M \approx 10^{-3}$ Oe, kan een veldvariatie van deze grootte ter plaatse van een spoeltje worden geconstateerd.

Het is duidelijk dat ΔM wordt bepaald door de mechanische constructie van de balans, in het bijzonder van die punten waar weerstand optreedt tegen de draaiing van het cylindertje.

De invloed van het moment M op de balans is evenredig met M , dus in vele gevallen evenredig met H . Het voordeel van de koppelbalans boven de Faraday balans bij lage velden is dan ook, dat de gevoeligheid van de eerste evenredig is met H en die van de laatste met H^2 .

Uit de geschatte waarde voor ΔM blijkt, dat slechts vrij grote magnetisaties met redelijke nauwkeurigheid kunnen worden gemeten. De koppelbalans is dan ook niet bij uitstek geschikt om bijv. Curie-Weiss wetten aan paramagnetische stoffen te bepalen, hoewel de metingen in het paramagnetische gebied soms toch bruikbaar waren (zie bijv. fig. 64).

In principe is de koppelbalans gevoeliger naarmate hogere veldsterkten worden gebruikt. Dit is slechts ten dele ook in de praktijk het geval. Bij groter wordende velden ontstaat enerzijds soms een neiging tot instabiliteit, terwijl anderzijds ten gevolge van onrust en kleine storingen de gevoeligheid minder snel toeneemt dan men zou verwachten.

Referenties

1. Gijsman, H.M., Proefschrift, Leiden, 1958.
2. Schultz, B.H., Proefschrift, Leiden, 1940.
3. De Vries, A.J., Proefschrift, Leiden, 1965.
4. De Haas, W.J. en Gorter, C.J., Proc.Kon.Akad.Wet., Amsterdam 33 (1930) 676. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. No. 208c.
5. Jackson, L.C. en Kamerlingh Onnes, H., Proc. Royal Soc. London A104 (1923) 671.
6. Star, W.M., Van Dam, J.E. en Van Baarle, C., J.sci.Instr. 2 (1969) 257.
7. Dit is uitgevoerd door Drs. B.M. Boerstool en medewerkers, die het programma hadden vervaardigd.

IV. LUDLAMIET, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

1. Kristallografische en magnetische structuur. Het mineraal ludlamiet heeft, zoals is vastgesteld door Ito en Mori¹⁾, een monokliene structuur, ruimtegroep $P2_1/a$. Ten behoeve van neutronendiffractie experimenten zijn de door hen bepaalde waarden van de roosterparameters later nauwkeuriger vastgesteld, bij 298 K door Abrahams en Bernstein²⁾, en bij 4,2 K door Abrahams³⁾. Hun resultaten zijn:

$$298 \text{ K: } a = 10,541 \text{ \AA}; b = 4,646 \text{ \AA}; c = 9,324 \text{ \AA}; \beta = 100^\circ 26'$$

$$4,2 \text{ K: } a = 10,541 \text{ \AA}; b = 4,638 \text{ \AA}; c = 9,285 \text{ \AA}; \beta = 100^\circ 44'$$

In beide gevallen bevat een eenheidsceel twee eenheden $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Er zijn twee (niet equivalente) soorten ijzerionen, met relatieve coördinaten:

$$\begin{array}{l} \text{Fe I} : (0, 0, 0) \\ \text{Fe II} : (0,17234; 0,06801; 0,32881) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Fe I} \\ \text{Fe II} \end{array}} \right\} \text{ en hieraan equivalente } \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Fe I} \\ \text{Fe II} \end{array}} \right\} \text{ plaatsen.}$$

Voor de beschrijving van magnetische eigenschappen zijn de coördinaten van de andere atomen vaak van minder belang; deze zullen hier en in andere gevallen niet worden vermeld.

De magnetische structuur is reeds besproken door Abrahams³⁾. Het feit dat er beneden T_N in de b-richting een spontaan moment is, wordt als experimenteel gegeven aangenomen. Onderstelt men dat de magnetische ruimtegroep tot de familie van $P2_1/a$ behoort, dan zijn er, gezien het feit dat het rooster van een zwak ferromagnetische stof geen antitranslaties mag bevatten, slechts vier mogelijkheden voor de magnetische ruimtegroep: $P2_1/a$, $P2_1'/a$, $P2_1/a'$ en $P2_1'/a'$ (zie ref. 1-6). Fig. 16 laat de eerste en laatste van deze structuren zien. Aangezien de twee soorten Fe ionen niet equivalent zijn, bestaat er op symmetriegronden geen correlatie tussen de richtingen van de spins van de twee typen; in dit stadium zijn hierover dan ook nog geen onderstellingen gemaakt. Anti-assen en antivlakken hebben in de figuur geen speciale aanduiding gekregen; uit het onderschrift volgt ondubbelzinnig welk element een anti-element is. In fig. 16 is met + en - aangegeven of de spincompo-

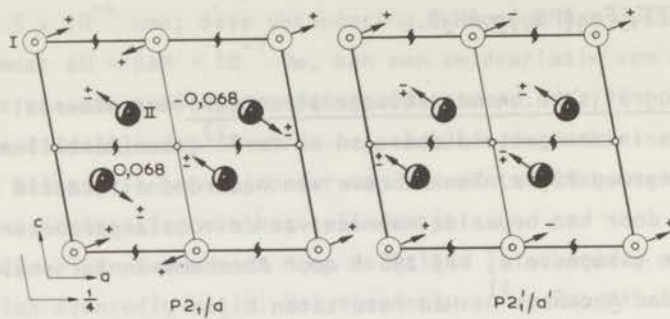


fig. 16. De kristallografische structuur van ludlamiet, en twee mogelijke magnetische structuren. Type I der Fe^{++} ionen is met open cirkels, type II is zwart aangegeven. De cijfers bij de ionen stellen de relatieve y -coördinaten voor. Inversiecentra zijn met \circ aangegeven, $+$ en $-$ zijn aanduidingen voor een spincomponent in de positieve of negatieve b -richting.

ment in de b -richting positief of negatief is.

Voor de groep $P2_1/a$ heffen de componenten in het ac -vlak elkaar op, maar in het algemeen zal er een spontaan moment in de b -richting zijn; de spinrichtingen van de twee typen ionen, dus ook hun b -componenten, zijn immers niet gecorreleerd.

In de groep $P2'_1/a'$ heffen de b -componenten der spins elkaar op, terwijl in het ac -vlak een spontaan moment kan ontstaan. Deze mogelijkheid is kennelijk in tegenspraak met de experimentele gegevens. In de andere twee groepen, $P2_1/a$ en $P2'_1/a'$, zijn er anticentra op de plaatsen $(0, 0, 0)$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, dus ter plaatse van de ionen van type I (zie fig. 16). Daar een anticentrum de aanwezigheid van een magnetisch moment op dezelfde plaats uitsluit, kan geen van deze twee magnetische ruimtgroepen zijn gerealiseerd; ze zijn daarom niet opgenomen in fig. 16.

Uit het bovenstaande volgt, dat in ludlamiet van de familie van $P2_1/a$ slechts de (triviale) magnetische ruimtgroep $P2_1/a$ mogelijk is. Het is niet uitgesloten dat de werkelijke spinstructuur een lagere monokliene symmetrie bezit, maar deze mogelijkheid is wel nagenoeg geëlimineerd door Abrahams. Deze ging bij zijn berekeningen namelijk uit van de groep $P2_1/a$, en kreeg resultaten welke met die van alle andere onderzoekers overeenstemmen.

2. Preparaten en magnetische assen. Voor de metingen met de Faradaybalans zijn twee eenkristallen gebruikt: een van 23,00 mg en een van 3,70 mg. Aan het eerste zijn metingen verricht tussen 14,4 en 293 K; hieraan zijn onder meer de Curie-Weiss wetten bepaald. Bij lagere temperaturen werden de krachten op dit preparaat echter onaangenaam groot, zodat voor metingen in het He gebied het kleinste kristalletje is gebruikt. In de koppelbalans werd gebruik gemaakt van een kristal van 86,0 mg. De kristallen bestaan doorgaans uit vrij dunne plaatjes evenwijdig aan het ab-vlak, dat een slijtvlak is. Hierdoor bood de oriëntatie van de kristallen in principe niet veel moeilijkheden. Met de Faradaybalans zijn susceptibiliteitsmetingen uitgevoerd in de richting van de drie hoofdasen van de g-tensor. Deze richtingen (ook wel de magnetische assen genoemd) zullen worden aangegeven met K_1 , K_2 en K_3 . Zowel in het paramagnetische als in het antiferromagnetische gebied staan ze loodrecht op elkaar. Bovendien bleek, dat ze in beide temperatuurgebieden ongeveer dezelfde richting ten opzichte van de kristalassen hadden. Op grond van symmetrieoverwegingen moet de b-as één van deze assen zijn (K_3), de andere twee liggen dus in het ac-vlak. Zij worden experimenteel gevonden door in dit vlak bij zekere vaste veldsterkte de magnetisatie te bepalen als functie van de hoek (draaidiagram). De posities van het minimum en het maximum van M geven dan de richting aan van K_1 en K_2 . De ligging van de kristallografische assen ten opzichte van de magnetische, zoals deze in beide kristallen is gevonden, is weergegeven in fig. 17. Door ook een draaidiagram in het ab-vlak te maken, kon worden vastgesteld dat de b-as inderdaad een magnetische as is.

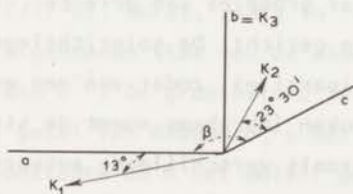


fig. 17. De ligging van de magnetische assen K_1 , K_2 , en K_3 ten opzichte van de kristallografische assen a , b en c .

Het molair gewicht, gebaseerd op de formule $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is 429,54. Voor de dichtheid ρ is de door Abrahams en Bernstein opgegeven waarde gebruikt: 3,17 g/cm³.

3. Resultaten van anderen. Mays⁴⁾ voerde in 1957 een serie kernspinresonantie experimenten uit, die later zijn herhaald en uitgebreid door Van Agt en Poulis⁵⁾. Bozorth en Kramer⁶⁾ waren de eersten die magnetisatiemetingen uitvoerden. Zij vonden, dat er beneden T_N een spontaan moment langs de b-as is, dat zo sterk aan deze richting is gekoppeld, dat een veld van 12,5 kOe niet in staat was het een andere richting te geven. De soortelijke warmte is bepaald door Love, McElearny en Forstat⁷⁾, maar hiervan is slechts een korte mededeling gedaan. Mössbauermetingen zijn gemeld door Chandra en Hoy⁸⁾. Belangrijke neutronendiffractie experimenten zijn uitgevoerd door Abrahams³⁾. Hij vergeleek zijn meetresultaten met de theoretische waarden, volgend uit een onderstelde spinstructuur. Voor de spinrichtingen van elk der beide systemen zijn er twee onafhankelijke variabelen: een hoek γ tussen de component in het ac-vlak en de richting in het ac-vlak \perp op de a-as, en de hoek ϕ tussen de spinrichting en het ac-vlak. Bij variatie van deze vier hoeken werd de beste overeenstemming tussen berekende en gemeten reflecties verkregen indien:

- de spins van nabijgelegen ionen van de typen I en II evenwijdig zijn (fig. 18); deze conclusie kon met grote zekerheid worden getrokken.
- de hoek γ kleiner is dan 10° .
- de hoek ϕ (dit is de "uitbuighoek") = $10 \pm 10^\circ$.

Fig. 18 geeft de spinstructuur weer zoals die door Abrahams is voorgesteld. In dit beeld zijn er groepjes van drie Fe^{++} ionen waarvan de spins steeds parallel zijn gericht. De spinrichtingen van deze triades zijn onderling echter antiparallel, zodat van een antiferromagnetische ordening zal worden gesproken (Abrahams noemt de structuur ferromagnetisch). De waarde van T_N zoals verschillende auteurs deze opgeven, varieert tussen 14,9 en 15,5 K; de beste schatting is wellicht gemaakt door Mays (ref. 3 in ref. 3), die $15,15 \pm 0,15$ K als waarde aangeeft.

Indien men het gehele ferromagnetische moment toeschrijft aan het

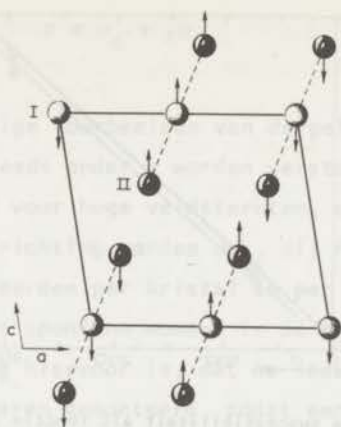


fig. 18. De spinstructuur in ludlamiet zoals die door Abrahams is voorgesteld, afgezien van de uitbuiging der spins in de b-richting. Ter verduidelijking zijn de z.g.n. triades met stippellijnen verbonden.

uitbuigen der spins, wordt de hoek van uitbuiging gegeven door:

$$\sin \phi = \frac{M_s(0)}{Ng\mu_B S} \quad (1)$$

waar $M_s(0)$ het spontane moment bij 0 K voorstelt, en $Ng\mu_B S$ het maximaal mogelijke verzadigingsmoment. Abrahams, Mays en ook Bozorth en Kramer vonden allen een spontaan moment van ca. $0,8 \mu_B$ per ion, corresponderend met een hoek ϕ van $10 \text{ \AA } 11^\circ$.

4. Metingen met de Faradaybalans. De susceptibiliteit tussen 70 en 293 K kan in de drie magnetische hoofdrichtingen worden beschreven met een Curie-Weiss wet: $\chi = C/(T-\theta)$. Wordt, zoals in fig. 19, χ^{-1} tegen T uitgezet, dan geeft het afgesneden stuk van de abscis de waarde van θ ; en de helling is gelijk aan C^{-1} . De grootte C is per gram gelijk aan $N\mu^2/3kM$, waarin N het getal van Avogadro, μ het magnetisch moment per ion, k de Boltzmann constante en M het molair gewicht voorstelt. Voor μ kan worden geschreven:

$$\mu = g_{\text{eff}}\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (2)$$

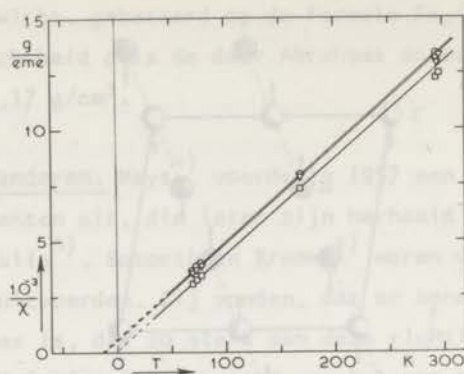


fig. 19. De reciproke susceptibiliteit als functie van de temperatuur voor de drie magnetische assen: $\nabla = K_1$; $\square = K_2$; $\circ = K_3$.

TABEL IV-1.

Gegevens over ludlamiet in het paramagnetische gebied.

| Magnetische as | $\theta(K)$ | $C \cdot 10^3 (\text{eme K g}^{-1})$ | μ/μ_B | g_{eff} |
|----------------|-------------|--------------------------------------|-------------|------------------|
| K_1 | -13,7 | 2,344 | 5,18 | 2,12 |
| K_2 | - 4,7 | 2,402 | 5,24 | 2,14 |
| K_3 | -13,8 | 2,312 | 5,14 | 2,10 |

waar S het onderstelde spinquantumgetal is, en g_{eff} een evenredigheidsconstante, de z.g.n. effectieve g -factor. (Deze g_{eff} is ten gevolge van bijdragen van het baanmoment niet gelijk aan de g -waarde die bij resonantie experimenten optreedt). In tabel IV-1 zijn voor de drie assen K_i de waarden van θ , C , μ/μ_B en g_{eff} gegeven. Voor S is de waarde 2 gebruikt. Bij kamertemperatuur spelen correcties ten gevolge van de diamagnetische susceptibiliteit nog een kleine rol; hiervoor is een waarde geschat van: $\chi_{\text{dia}} = -0,50 \times 10^{-6} \text{ eme/g}^9$). De temperatuurafhankelijke bijdrage tot de susceptibiliteit¹⁰⁾ bleek voor de drie beschouwde richtingen kleiner te zijn dan $0,2 \times 10^{-6} \text{ eme/g}$.

Voor temperaturen beneden ca. 19 K had de magnetisatie in de b -richting de vorm van fig. 1; voor $H > 7 \text{ kOe}$ gold:

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H \quad (3)*$$

Fig. 20 geeft enige voorbeelden van dergelijke krommen. Bij zwakke ferromagnetica zal steeds onder χ worden verstaan: de helling $d\sigma/dH$ van de magnetisatiekromme voor hoge veldsterkten, d.i. van het lineaire stuk. In de K_1 en K_2 -richting werden ook, zij het kleine, waarden van σ_0 gemeten. Deze varieerden per kristal en per as, maar ze waren nooit groter dan 15% van het spontane moment in de b-richting. De meest waarschijnlijke verklaring hiervoor is, dat de (zeer kleine) kristalletjes niet geheel correct waren gemonteerd, zodat een component van het spon-

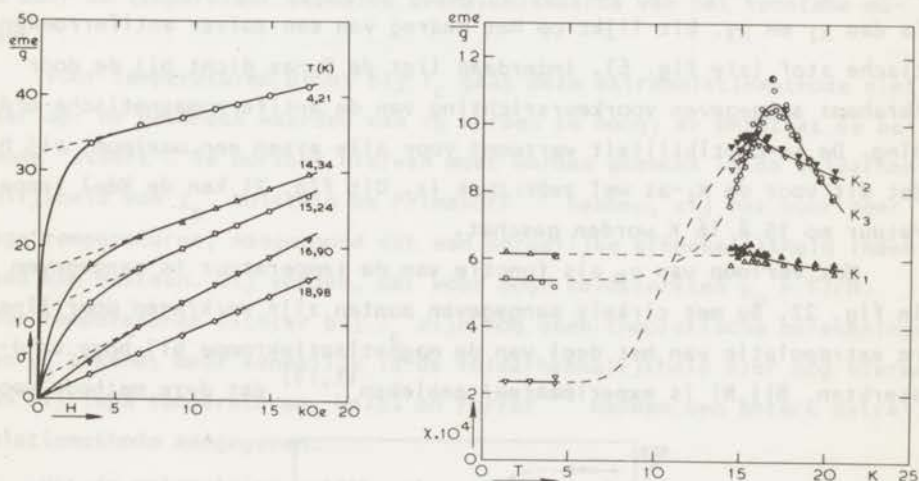


fig. 20. De magnetisatie σ als functie van het veld H langs de b-as bij verschillende temperaturen.

fig. 21. De variatie met de temperatuur van χ ($= d\sigma/dH$) van ludlamiet in de drie magnetische richtingen tussen 0 en 20,4 K. De half gevulde symbolen hebben betrekking op kristal I, de open op kristal II.

* Het spontane moment wordt in de theoretische literatuur veelal met M_s aangegeven, in de experimentele vaak met M_0 of σ_0 . Er is getracht, ook hier dit onderscheid op deze wijze aan te geven.

tane moment in de b-richting werd gemeten. Deze onderstelling wordt gesteund door het feit dat in het ab-vlak, loodrecht op de b-as, $\sigma_0 = 0$ werd gevonden. Fig. 21 laat de variatie met de temperatuur zien van de boven gedefinieerde χ voor de drie magnetische assen. De verschillende tekens per as duiden op metingen aan de twee verschillende kristallen. Men kan vermoeden dat fig. 21 het antiferromagnetische deel van de susceptibiliteit weergeeft, dus afgezien van de zwak ferromagnetische effecten. Het valt echter te betwijfelen of eenvoudige grafische methoden, zoals die hier zijn gebruikt, geheel in staat zijn de twee verschillende bijdragen van elkaar te scheiden. Uit fig. 21 blijkt, dat voor lage temperaturen χ_2 (d.i. de χ in de K_2 -richting) veel kleiner is dan χ_1 en χ_3 . Dit lijkt op het gedrag van een zuiver antiferromagnetische stof (zie fig. 6). Inderdaad ligt de K_2 -as dicht bij de door Abrahams aangegeven voorkeursrichting van de antiferromagnetische ordening. De susceptibiliteit vertoont voor alle assen een maximum, zij het dat dit voor de K_1 -as wel zeer zwak is. Uit fig. 21 kan de Néel temperatuur op 15 à 16 K worden geschat.

Het verloop van σ_0 als functie van de temperatuur is aangegeven in fig. 22. De met cirkels aangegeven punten zijn verkregen door lineaire extrapolatie van het deel van de magnetisatiekromme bij hoge veldsterkten. Bij Ni is experimenteel gebleken^{11,13)} dat deze methode voor

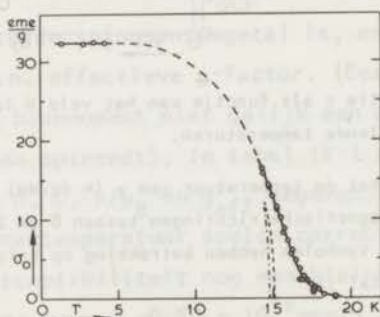


fig. 22. Het verloop van σ_0 in de b-richting als functie van de temperatuur.

O: verkregen door directe extrapolatie uit hoge veldsterkten
 --- } twee series metingen, geëxtrapoleerd volgens de
 ---- } methode van Weiss en Forrer.

temperaturen die niet te dicht bij T_C liggen de juiste waarden voor σ_0 oplevert. De magnetisatie in hoge veldsterkten kan worden beschreven met de empirische relatie¹¹⁾:

$$\sigma = \sigma_0(T) \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2}\right) + \chi_p H \quad (4)$$

Hierin is σ het totale moment per gram in de stof, en $\sigma_0(T)$ het spontane verzadigingsmoment. De term a/H wordt veroorzaakt door verontreinigingen, b/H^2 door draaiing van de magnetisatie der Weissgebiedjes naar de veldrichting. De term $\chi_p H$ geeft de magnetisatie aan ten gevolge van het paraprocès: dit is het door het veld geïnduceerde moment boven de door de temperatuur bepaalde evenwichtswaarde van het spontane moment.

Voor temperaturen dicht bij T_C gaat deze extrapolatiemethode niet meer op: de gevonden waarden van σ_0 worden te hoog; er ontstaat de bekende "staart". De oorzaak hiervan moet worden gezocht in de veldafhankelijkheid van χ_p . Holstein en Primakoff¹²⁾ hebben, zij het voor zeer lage temperaturen, aangetoond dat een dergelijke afhankelijkheid inderdaad kan bestaan. Zij vonden, dat voor hoge veldsterkten $\chi_p \propto T/\sqrt{H}$. Voor temperaturen dicht bij T_C zijn nog geen theoretische berekeningen aan χ_p bekend, maar kennelijk is de veldafhankelijkheid hier nog sterker dan bij lage temperaturen. Weiss en Forrer¹³⁾ hebben een betere extrapolatiemethode aangegeven:

Uit de moleculaire veldtheorie volgt de relatie

$$\frac{T}{T_C} = \frac{3S}{S+1} \cdot \frac{\sigma_0(T)/\sigma_0(0) + H/\alpha\sigma_0(0)}{B_s^{-1}\{\sigma_0(T)/\sigma_0(0)\}} \quad (5)$$

Hierin is H het uitwendige veld, B_s een Brillouinfunctie voor quantumgetal S en α de moleculaire veldconstante. Voor iedere $\sigma_0(T)$ kan T/T_C worden geschreven als: $T/T_C = p + qH$. Is er voor deze $\sigma_0(T)$ een lineair verband tussen T en H , dan geeft extrapolatie naar $H = 0$ juist die waarde voor T/T_C die bij de gekozen $\sigma_0(T)$ hoort. In fig. 23 is het proces om de relatie tussen $\sigma_0(T)$ en T te verkrijgen geschetst. De resultaten van deze methode zijn in fig. 22 met onderbroken lijnen aangegeven.

Op het gedrag van de spontane magnetisatie en de susceptibiliteit

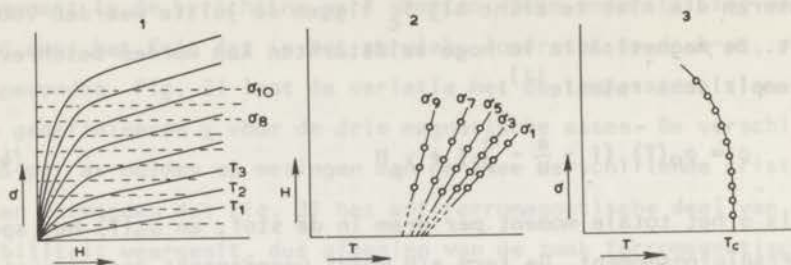


fig. 23. Het principe van de grafische extrapolatiemethode van Weiss en Forrer: uit 1 wordt 2 afgeleid, en hieruit 3.

dicht bij T_N zal slechts kort worden ingegaan. Volgens vele theorieën kan σ_0 voor een ferromagnetische stof vlak onder T_C (of de onderroostermagnetisatie van een antiferromagnetische stof juist beneden T_N) worden geschreven als:

$$\frac{\sigma_0(T)}{\sigma_0(0)} = D \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (6)$$

De moleculaire veldtheorie¹⁴⁾ en ook, zoals uit relatie (3) blijkt, de theorie van Landau, geven voor β de waarde $1/2$. Er zijn echter ook andere theorieën, die vooral na ca. 1960 zijn ontwikkeld en uitgebreid. Ze gaan doorgaans uit van spin-hamiltonianen waarbij hetzij de exchange-wisselwerking isotroop wordt beschouwd (Heisenberg model), hetzij volkomen anisotroop, d.w.z. dat slechts de spincomponenten in één richting in rekening worden gebracht (Ising model). Ook wordt wel een tussenvorm van deze twee als theoretisch model gekozen. Deze theorieën, waarvan bijv. Fisher¹⁵⁾ een overzicht heeft gegeven, leiden tot waarden van β die lager zijn dan $0,5$. Voor het Ising model met $S = 1/2$ in kubische roosters is bijvoorbeeld een waarde $5/16$ berekend¹⁶⁾; voor een tweedimensionaal vierkant "Isingrooster" is β nog kleiner, n.l. $1/8$ ¹⁷⁾. Een overzicht van experimentele resultaten is gegeven door Heller¹⁸⁾.

De krommen in fig. 22, zoals ze zijn verkregen volgens de extrapolatiemethoden van Weiss en Forrer, kunnen dicht beneden T_N worden beschreven met relatie (6). In tabel IV-2 staan de waarden van D en β voor de twee meetseries, de gebruikte veldsterkten, de gevonden waar-

TABEL IV-2.

Enige waarden van T_N , β en D , bepaald uit metingen van σ_0 .

| H(Oe) | T_N (K) | β | D | $1 - \frac{T}{T_N}$ |
|--------------|-----------|---------|------|---|
| 2000 - 17000 | 14,8 | 0,37 | 1,44 | $7 \times 10^{-3} - 1,7 \times 10^{-1}$ |
| 2000 - 17000 | 15,1 | 0,44 | 1,51 | $1,3 \times 10^{-2} - 1,7 \times 10^{-1}$ |
| 15 - 1200 | 15,2 | 0,37 | 1,15 | $10^{-3} - 10^{-2}$ |
| 15 - 1200 | 15,4 | 0,46 | 1,95 | $5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$ |

TABEL IV-3.

Enige theoretische en experimentele waarden van D en β voor zwak ferromagnetische, ferromagnetische en antiferromagnetische stoffen.

| Stof of model | β | D | Referentie |
|----------------------------|-------------------|---|------------|
| Ising $S=1/2$ s.q. | 1/8 | 1,242 | 17 |
| Ising $S=1/2$ s.c. | 0,3125 | 1,570 | 16 |
| Ising $S=1/2$ f.c.c. | 0,3125 | 1,488 | 16 |
| Mol.veld theorie | 1/2 | 1,29 ($S=\infty$) - 1,73 ($S=1/2$) | 14 |
| ----- | | | |
| $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | $0,40 \pm 0,04$ | $1,5 \pm 0,2$ | a) |
| $MnCO_3$ | 1/2 | 1,9 | 19 a) |
| $MnCO_3$ | $0,42 \pm 0,03$ | $2,5 \pm 0,3$ | 20 a) |
| $CoCO_3$ | 1/2 | 1,73 | 21 a) |
| $YFeO_3$ | $0,55 \pm 0,04$ | 3,9 | 22 a) |
| ----- | | | |
| EuS | $0,33 \pm 0,015$ | $1,145 \pm 0,02$ | 23 b) |
| $CrBr_3$ | $0,36 \pm 0,015$ | $1,32 \pm 0,07$ | 24 b) |
| ----- | | | |
| MnF_2 | $0,335 \pm 0,01$ | $1,20 \pm 0,06$ | 29 b) |
| FeF_3 | $0,352 \pm 0,005$ | $1,21 \pm 0,02$ | 30 c) |

a) Magnetisatiemetingen

b) Kernspinresonantie

c) Mössbauer-effect

De in het bovenste deel genoemde waarden gelden ook voor anti-ferromagnetica.

den van T_N en het temperatuurgebied dat is beschouwd. Tevens zijn de resultaten opgenomen van de nog te bespreken metingen die met de koppelbalans zijn uitgevoerd. Als gemiddelden zijn genomen: $\beta = 0,40 \pm 0,04$, en $D = 1,5 \pm 0,2$.

Tabel IV-3 geeft ter vergelijking nog enige theoretische en experimentele waarden van D en β . Het tweede deel van de tabel heeft betrekking op zwak ferromagnetische stoffen, het derde deel op ferromagnetische en het vierde op antiferromagnetische. In deze tabel staan ook de corresponderende waarden die met de koppelbalans aan $MnCO_3$ zijn bepaald.

5. Metingen met de koppelbalans. Deze experimenten, die zijn uitgevoerd bij veldsterkten tussen 15,5 en 1040 Oe, hebben enige der hierboven genoemde resultaten bevestigd. Anderzijds geven ze ook nog verdere informatie, en hieraan zal in deze paragraaf dan ook speciaal aandacht worden besteed.

In fig. 24 is σ/H in de b-richting voor tien veldsterkten, variërend tussen 15,5 en 1040 Oe, uitgezet als functie van de temperatuur. Verschillende symbolen, behorend bij één veldsterkte, duiden op ver-

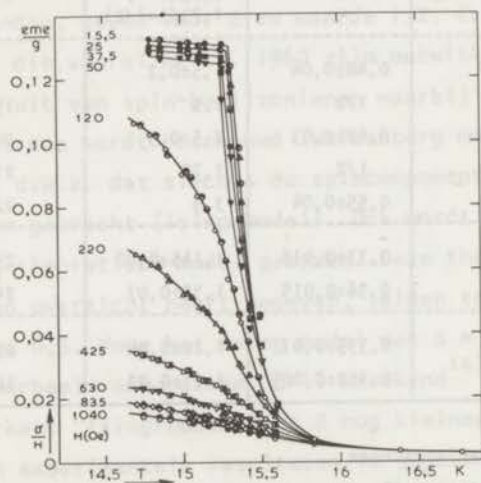


fig. 24. Ludlamiet: de afhankelijkheid van σ/H langs de b-as van de temperatuur in de buurt van T_N . Verschillende symbolen per veld duiden op verschillende meetseries.

schillende meetseries. Voor lage veldsterkten is er een duidelijke knik in de kromme, die de plaats van de faseovergang aanduidt. Uit de vier bovenste volgt als waarde voor T_N : $15,3 \pm 0,05$ K. Voor de laagste velden bereikt σ/H beneden T_N een vrijwel constante waarde van $0,13 \pm 0,005$ eme/g, of $0,41 \pm 0,02$ eme/cm³. De reciproke waarde hiervan, die volgens relatie II (20) kan worden vergeleken met de ontmagnetiserende factor N , is $2,4 \pm 0,1$. Het gebruikte kristal had ongeveer de vorm van een rond schijfje van 1,5 mm dik en 4,5 mm in diameter. Een preparaat van een dergelijke vorm heeft geen eenvoudig uit te rekenen, of zelfs constante waarde van N . Er is echter een ruwe schatting te maken door het kristal te vergelijken met een ellipsoïde waarvan de assen de verhouding 3:3:1 hebben. In de richting van een der grootste assen (de richting van de b-as in het kristal) is N hiervoor ongeveer $2,3^{27)}$ waaruit blijkt dat II(20) ook voor een zwak ferromagnetische stof kan opgaan.

Voor de susceptibiliteit vlak boven T_c geldt in het algemeen:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)^{\gamma}} \quad (7)$$

De moleculaire veldtheorie voorspelt de waarde 1 voor γ , maar andere theorieën leiden tot hogere waarden. Enige voorbeelden voor $S = 1/2$: voor het tweedimensionale Ising model in een eenvoudig vierkant (s.q.) rooster is $\gamma = 1,75^{16)}$; voor de driedimensionale kubische roosters met "Ising interactie" is $\gamma = 1,25^{26)}$ en voor die met "Heisenberg wisselwerking" is $\gamma = 1,43^{27)}$. De kromme uit fig. 24, behorend bij $H = 15,5$ Oe geeft voor $3 \times 10^{-3} \leq (T - T_N)/T_N \leq 4 \times 10^{-2}$ een waarde voor γ van 1,75. Dit betekent niet dat de stof zich gedraagt als een twee dimensionaal Ising model: hierbij behoort namelijk een waarde van β van 1/8, terwijl experimenteel $\beta = 0,40$ was gevonden. Deze nogal onbevredigende resultaten worden wellicht veroorzaakt door de onnauwkeurigheid van de metingen in dit kleine kritische gebied. Het is echter niet uitgesloten, dat hysteresis-effecten een rol spelen.

Zoals fig. 25 laat zien, is het verloop van σ_0 met T bepaald in twee meetseries. De cirkels geven ook nu de resultaten aan van de direc-

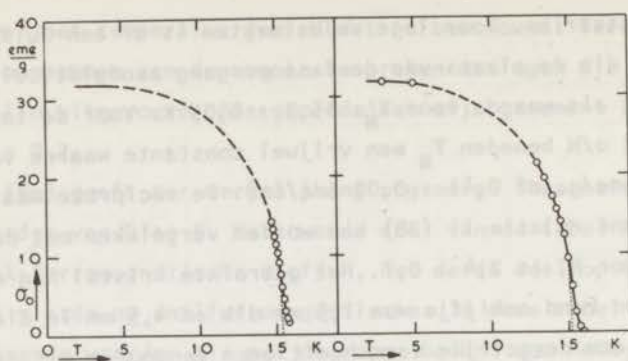


fig. 25. De spontane magnetisatie σ_0 langs de b-as als functie van de temperatuur voor twee meetseries.

Evenals in fig. 22 geven de cirkels de waarden aan die zijn verkregen uit directe extrapolatie; de stippellijnen duiden op resultaten, verkregen met de methode van Weiss en Forrer.

te extrapolatie uit metingen bij hoge veldsterkten, en de gestippelde lijnen zijn verkregen met behulp van de extrapolatiemethode van Weiss en Forrer. De hieruit bepaalde waarden van D en β staan in tabel IV-2. Daar deze metingen een kleinere nauwkeurigheid bezitten dan de in par. 4 genoemde, is er niet veel gewicht aan toegekend bij het bepalen van de gemiddelde waarden van D en β . Zoals in fig. 28 is te zien, bereikt σ verrassend snel de verzadigingswaarde, n.l. bij ca. 150 Oe. Bij metingen met de Faradaybalans trad pas verzadiging op bij een veld van enige kOe. De oorzaak van dit grote verschil is misschien, dat het kleine, in de Faradaybalans gebruikte kristal uit één domein bestond, en het veel grotere, waaraan in de koppelbalans is gemeten, uit vele domeinen. De waarden van $\sigma_0(0)$ voor de twee series zijn resp. 31,6 en 32,0 eme/g. De metingen met de Faradaybalans gaven een waarde van 32,3 eme/g. Het gemiddelde van deze drie waarden (32,0 eme/g) correspondeert met een spontaan magnetisch moment van $0,83 \pm 0,01 \mu_B$ per Fe^{++} ion. Zou dit moment geheel worden veroorzaakt door uitbuiging van de spins, dan is de uitbuighoek ϕ volgens (1) ongeveer gelijk aan $b \sin(0,83/g_{eff}S)$ met $S = 2$. De waarde van g_{eff} is niet nauwkeurig aan te geven, maar de gemaakte fout zal klein zijn als hiervoor het gemiddelde van de drie waarden van g_{eff} uit tabel IV-1 wordt gebruikt, n.l.

2,12. In dat geval is $\phi = 11^{\circ}15' \pm 20'$.

Evenals Bozorth en Kramer hebben gedaan, is σ_0 bij zekere temperatuur (14,50 K) bepaald als functie van de hoek θ in het ab-vlak. Met intervallen van 15° is in dit vlak σ bepaald als functie van H (fig. 26). In fig. 27 zijn de afgesneden stukken uitgezet als functie van θ . De

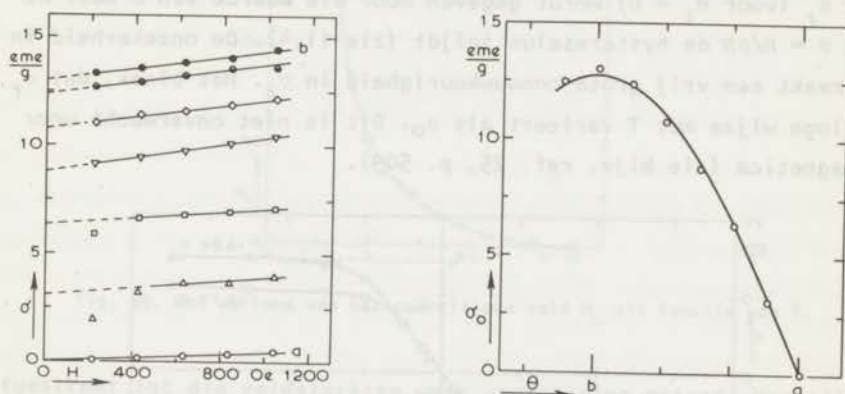


fig. 26. De magnetisatie van $\text{Fe}_3(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als functie van het veld voor verschillende hoeken in het ab-vlak, met intervallen van 15° . De afgesneden stukken (σ_0) zijn in fig. 27 uitgezet.

fig. 27. De spontane magnetisatie σ_0 als functie van de hoek in het ab-vlak. De getrokken kromme is een deel van een sinus.

aldus verkregen punten liggen binnen de experimentele nauwkeurigheid op een kromme $\sigma_0 |\sin \theta|$, waarvan de top bij de b-as ligt en het snijpunt met de horizontale as ter plaatse van de a-as. Dit houdt in dat voor elke hoek θ slechts de component van σ_0 in deze richting werd gemeten, zodat het spontane moment kennelijk niet wegbuigt uit de b-richting (dit resultaat was een van de gronden waarop werd geconcludeerd dat de magnetische ruimtgroep van ludlamiet $P2_1/a$ is). Aangezien steeds de b-component van het veld het spontane moment moet verzadigen is het begrijpelijk dat de verzadiging in fig. 26 bij des te hogere velden optreedt naarmate de hoek θ tussen H en de a-as kleiner is.

Het ligt voor de hand te onderzoeken of er in stoffen met een zwak ferromagnetisch moment hystereseverstijnselen optreden. Dit bleek in ludlamiet het geval te zijn. In het gehele temperatuurgebied tussen

3,36 K en T_N zijn er hystereselussen gemeten, veelal tussen uiterste veldwaarden van ± 350 Oe. Enige voorbeelden hiervan zijn weergegeven in fig. 28 (waar de lussen binnen de experimentele nauwkeurigheid nog dicht zijn) en fig. 29. Voor al deze krommen is de helling van de rechte stukken gelijk aan $(\rho N)^{-1}$. De waarde van het echte remanente moment σ_r (voor $H_i = 0$) wordt gegeven door die waarde van σ waar de rechte $\sigma = H/\rho N$ de hystereselus snijdt (zie 11.4). De onzekerheid in N veroorzaakt een vrij grote onnauwkeurigheid in σ_r . Het bleek, dat σ_r op analoge wijze met T varieert als σ_0 . Dit is niet onverwacht voor ferromagnetica (zie bijv. ref. 25, p. 509).

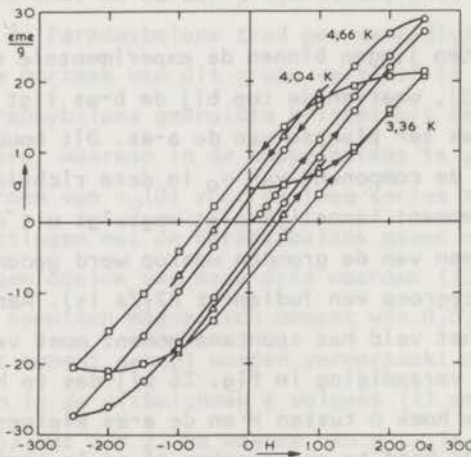
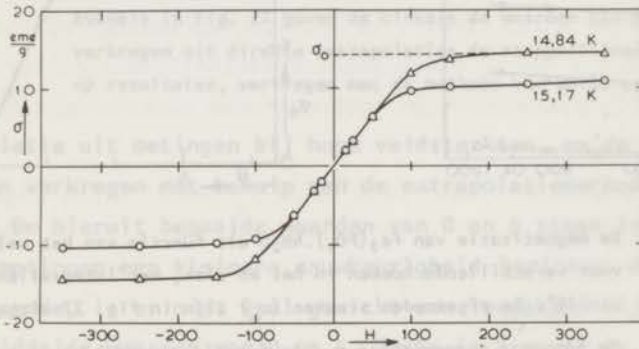


fig. 28 en 29. Enige hystereselussen in ludlamiet langs de b-as bij verschillende temperaturen.

Het verloop van H_c als functie van T wordt getoond in fig. 30. In fig. 29 is te zien dat de metingen om H_c te bepalen niet steeds waren

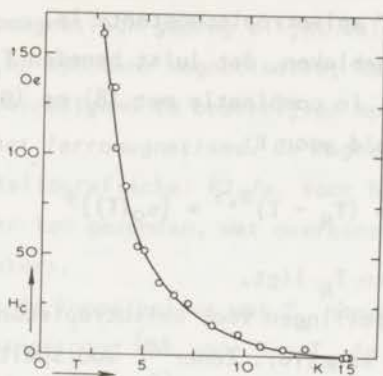


fig. 30. Het verloop van het coërcitieve veld H_c als functie van T .

uitgestrekt tot die veldsterkten waar verzadiging optrad. Vergelijking met hystereselussen waarin tot hogere veldsterkten is gemeten, laat echter zien dat de verschillen tussen de experimentele en de "eigenlijke" waarden van H_c slechts zeer klein zijn.

Tussen 7 en 13 K is H_c te beschrijven met:

$$H_c = C \cdot (T_N - T)^{2,2} \quad (8)$$

Onderstelt men (wat achteraf wordt gerechtvaardigd) dat het kristal uit vele domeinen bestaat, dan is de waarde van het coërcitieve veld volgens de domeintheorie:

$$H_c = \sqrt{\frac{2KE_W}{dM_s^2}} \quad (9)$$

(zie ook 11.2). K is de anisotropieconstante die de draaiing der spins tegengaat en d de diameter van het preparaat. Stelt men zich voor dat de domeinwanden loodrecht op de b -as staan, en de spindraaiing in het ac -vlak plaatsvindt, dan is K de anisotropieconstante in het ac -vlak.

Om te zien in hoeverre de vormanisotropie een rol speelt, moet K worden vergeleken met $\frac{1}{2} \Delta N M_s^2 \approx M_s^2$. In (9) is de wandenergie $E_W \approx 2\sqrt{(KA)}$ (met $A = 2JS^2/a$) te schatten door $2JS^2$ gelijk te stellen aan $kT_N = 15$ k.

Zo is na te gaan dat bij bijv. 12 K, waar $H_c = 30\text{e}$, $M_s = 25\text{ eme/g} = 8\text{ eme/cm}^3$ en $d = 0,45\text{ cm}$, $K = 600\text{ erg/cm}^3$. Omdat $K \gg M_s^2$, betekent dit, dat de vormanisotropie slechts een geringe invloed zal hebben, en dat K in (9) een "echte" anisotropieconstante is.

Experimenteel was gebleken, dat juist beneden T_N relatie (6) geldt met $\beta = 0,40$. Dit leidt, in combinatie met (8) en (9), tot de volgende temperatuurafhankelijkheid voor K :

$$K \propto (T_N - T)^{3,5} \propto [\sigma_o(T)]^9 \quad (10)$$

als T niet te ver beneden T_N ligt.

Theoretische voorspellingen voor anisotropieconstanten hebben vaak een vorm die analoog is aan (10). Zener²⁸⁾ voorspelt bijvoorbeeld voor de anisotropieconstante K_1 in kubische kristallen:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left[\frac{\sigma_o(T)}{\sigma_o(0)} \right]^{10} \quad (11)$$

Hoewel de vergelijking tussen (10) en (11) op enige punten mank gaat, blijkt toch dat men met behulp van de domeintheorie in een zwak ferromagnetische stof een relatie voor K vindt die in goede overeenstemming is met andere gegevens uit de literatuur.

Uit relatie 11(11) volgt, met $K = 600\text{ erg/cm}^3$, voor de dikte van een domein een waarde van $D \approx 0,03\text{ mm}$. Samen met het bovenstaande vormt dit een sluitende beschrijving van het gebruikte ludlamietkristal als veeldomein preparaat. Dit beeld wordt gesteund door het "gladde" uiterlijk van de hystereselussen: een eëndomeinkristal zou rechthoekige lussen hebben gegeven.

Uit fig. 29 blijkt, dat er thermoremanentie optreedt. De kromme, gemeten bij $T = 3,36\text{ K}$, begint namelijk niet bij $\sigma = 0$. Aan TRM verschijnselen is in deze stof echter geen systematisch onderzoek verricht.

6. Samenvatting. Ludlamiet behoort tot type 5 der zwak ferromagnetische stoffen. Het spontane moment kan op drie manieren ontstaan: het kan zowel transversaal als longitudinaal zijn, en bovendien kan het worden veroorzaakt door een verschil in g -waarden van de twee typen Fe^{++} -ionen. Het

feit dat Abrahams met behulp van neutronendiffractie een uitbuighoek vond van $10^\circ \pm 10^\circ$, zou er op kunnen duiden dat de laatstgenoemde oorzaak van ondergeschikt belang is.

Het zwak ferromagnetisch gedrag blijkt duidelijk uit het optreden van hysteresis, TRM en spontane magnetisatie; het magnetisch gedrag is in vele opzichten bevredigend te beschrijven met behulp van de bestaande theorieën over het ferromagnetisme. De magnetische ruimtgroep is gelijk aan de kristallografische: $P2_1/a$. Voor het spontane moment bij 0 K werd $0,83 \mu_B$ per ion gevonden, wat overeenstemt met de resultaten van andere onderzoekers.

Met behulp van de koppelbalans was T_N nauwkeurig te bepalen, en er kan tevens worden aangetoond dat voor $T < T_N$ de beginhelling der magnetisatiekrommen gelijk is aan N^{-1} . Het was mogelijk een, zij het niet zeer nauwkeurige, schatting te maken van de kritische grootheden D , β en γ . D en β stemmen overeen met waarden zoals die voor ferromagnetiaca zijn gevonden. Er is aangetoond dat het eenkristal zeer waarschijnlijk uit vele domeinen bestond. Uit de temperatuurafhankelijkheid van H_C is die van K (de anisotropieconstante in het vlak waarin de spins in de domeinwand draaien) te schatten. Het resultaat is niet in tegenspraak met bestaande theorieën.

Referenties

1. Ito, T. en Mori, M., Acta Cryst. 4 (1951) 412.
2. Abrahams, S.C. en Bernstein, J.L., J.Chem.Phys. 44 (1966) 2223.
3. Abrahams, S.C., J.Chem.Phys. 44 (1966) 2230.
4. Mays, J.M., Phys.Rev. 108 (1957) 1090.
5. Van Agt, T.W.J. en Poulis, N.J., Physica 30 (1964) 588.
6. Bozorth, R.M., en Kramer, V., J.Phys. Radium 20 (1959) 393.
7. Love, N.D., McElearny, J. en Forstat, H., Bull.Am.Phys.Soc. Ser. 11, 10 (1965) 473.
8. Chandra, S. en Hoy, G.R., Phys. Letters 24A (1967) 377.
9. Stoner, E.C., Magnetism and Matter, Methuen (London, 1934).
10. Van Vleck, J.H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Clarendon Press (London, 1932).
11. Danan, H. en Meyer, A.J.P., Colloque National de Magnétisme (Strasbourg, 1957) 87.
12. Holstein, T. en Primakoff, H., Phys.Rev. 58 (1940) 1098.
13. Weiss, P. en Forrer, R., Ann.Physique [10] 5 (1926) 153.

14. Zie bijv. Smart, J.S., Effective field theories of Magnetism, W.B. Saunders Cy (Philadelphia, 1966).
15. Fisher, M.E., Rep.Progr.Phys. 30 (1967) 615.
16. Essam, J.W. en Fisher, M.E., J.Chem.Phys. 38 (1963) 802.
17. Yang, C.N., Phys.Rev. 85 (1952) 808.
18. Heller, P., Rep.Progr.Phys. 30 (1967) 615.
19. Borovik-Romanov, A.S., Soviet-Phys.-JETP 9 (1959) 539.
20. Dit proefschrift, hoofdstuk VI.
21. Borovik-Romanov, A.S. en Ozhogin, V.I., Soviet Phys.-JETP 12 (1961) 18.
22. Gorodetsky, G., Shtrikman, S. en Treves D., Solid State Commun. 4 (1966) 147.
23. Heller, P. en Benedek, G.B., Phys.Rev. Letters 14 (1965) 71.
24. Senturia, S.D. en Benedek, G.B., Phys.Rev. Letters 17 (1966) 475.
25. Kneller, E., Ferromagnetismus, Springer Verlag (BerlIn, 1962).
26. Domb, C. en Sykes, M.F., J.Math.Phys. 2 (1961) 63.
27. Baker, G.A., Gilbert, H.E., Eve, J. en Rushbrooke, G.S., Phys.Rev. 164 (1967) 800.
28. Zener, C., Phys.Rev. 96 (1965) 1335.
29. Heller, P. en Benedek, G.B., Phys.Rev. Letters 8 (1962) 428.
30. Wertheim, G.K., Guggenheim, H.J. en Buchanan, D.N.E., Phys.Rev. 169 (1968) 465.

V. β -Ni(IO₃)₂·2H₂O.

1. Kristallografische en magnetische structuur. De enige tot dusverre gepubliceerde gegevens over de structuur van β -Ni(IO₃)₂·2H₂O zijn die van Mrs. Wood¹⁾. Zij concludeerde uit röntgendiffractiemetingen dat de structuur orthorhombisch is, ruimtegroep Pbc_a, met roosterconstanten (in Å):

$$a = 9,18 \pm 0,05; b = 12,20 \pm 0,05; c = 6,60 \pm 0,05$$

In de eenheidscel bevinden zich vier moleculen Ni(IO₃)₂·2H₂O.

De Ni⁺⁺ ionen bevinden zich op de hoekpunten (0, 0, 0) van de eenheidscel en in de middens van de zijvlakken, die hier kristallografisch equivalent zijn met (0, 0, 0).

De conclusies van Mrs. Wood stemmen overeen met de resultaten van een vollediger en nauwkeuriger onderzoek, dat in het Reactor Centrum Nederland (RCN) te Petten is uitgevoerd door Loopstra en Mej. Elemans²⁾. Fig. 31 geeft een beeld van de ruimtegroep, en daarin de acht algemene posities.

In orthorhombische kristallen is de pariteit van het derde symmetrie-element gelijk aan het product van de pariteiten van de eerste twee. Om na te gaan of er zwak ferromagnetisme mogelijk is, wordt als eerste

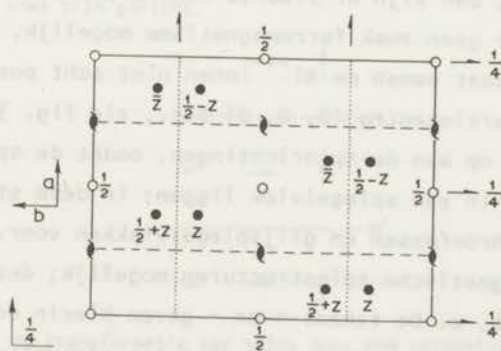


fig. 31. De ruimtegroep Pbc_a van Ni(IO₃)₂·2H₂O. Hierin zijn inversiecentra, schroefassen en glijspiegelvlakken op de gebruikelijke manier aangegeven. Bij het aanduiden van z-coördinaat van de algemene posities staat \bar{z} voor $-z$.

stap het voorschrift uit 1.6, volgend uit de pariteitsconditie, toegepast: alle spins worden parallel gedacht die d.m.v. een inversiecentrum of translatie met elkaar in relatie staan. Is er nu een antiferromagnetische structuur mogelijk, dan is deze daardoor zeker oneven t.o.v. één der symmetrie-elementen, zodat hij, in verband met bovengenoemde regel, even is t.o.v. een ander, en oneven t.o.v. het laatste (derde) element. Een dergelijke structuur laat steeds zwak ferromagnetisme toe. Stel namelijk dat bijvoorbeeld 2_z het even element is. Hiervoor zijn, volgens tabel II-1, de invarianten: $m_x^1 y$, $m_y^1 x$, etc. Uit de tweede rij van deze tabel volgen door cyclische verwisseling de bij de oneven elementen 2_x en 2_y behorende invarianten: voor 2_x : $m_y^1 x$, $m_z^1 x$, $m_x^1 y$, $m_x^1 z$.

voor 2_y : $m_z^1 y$, $m_x^1 y$, $m_y^1 z$, $m_y^1 x$.

Omdat $m_x^1 y$ en $m_y^1 x$ voor alle elementen invarianten zijn, is zwak ferromagnetisme mogelijk.

Voor spins in algemene posities (d.w.z. niet op een tweetallige as of in een spiegelvlak) kan elk der drie elementen het even element zijn. Er zijn dan drie zwak ferromagnetische structuren mogelijk. Ligt het magnetische ion op een tweetallige as of in een spiegelvlak, dan is dit het even element; er kan dan slechts op één manier een zwak ferromagnetische structuur worden gerealiseerd. Ligt het op het snijpunt van de as en het vlak, dan zijn er slechts even elementen in de structuur; in dit geval is er geen zwak ferromagnetisme mogelijk.

In nikkeljodaat nemen de Ni^{++} ionen niet acht posities in, maar de vier in de inversiecentra (0, 0, 0) etc., zie fig. 31. Dit legt geen extra beperkingen op aan de spinrichtingen, omdat de spins niet op een tweetallige as of in een spiegelvlak liggen; in deze structuur komen immers slechts schroefassen en glijspiegelvlakken voor. Er zijn dan ook drie zwak ferromagnetische spinstructuren mogelijk; deze zijn weergegeven in fig. 32a, b, c. De tekens + en - geven hierin de onderlinge pariteit aan: + wordt met - verwisseld door een element van oneven pariteit etc., zodat spins met gelijke tekens parallel zijn. Het tekenen van vectorpijlen om zekere spinconfiguraties te illustreren is hier bezwaarlijk, omdat de figuur dan meer informatie geeft dan in de bedoeling ligt. Met name wordt aangegeven of zeker vlak een gewoon of een

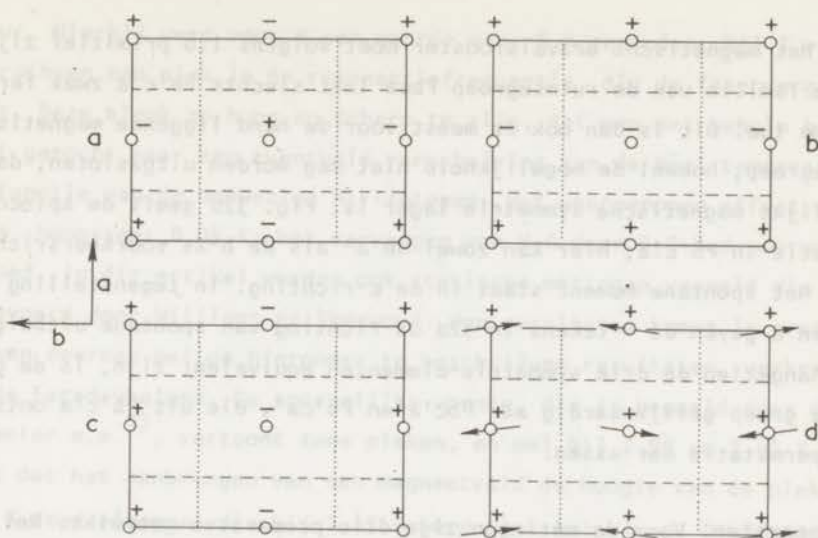


fig. 32. Schematische weergave van de drie mogelijk zwak ferromagnetische spinstructuren in $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a, b en c). In a is het bc-vlak het even element, in b het ac-vlak en in c het ab-vlak. In deze figuren geven de tekens de onderlinge pariteit aan van de spin op de betreffende plaatsen (zie ook de tekst).

In d is een mogelijke spinconfiguratie geschetst van de magnetische ruimtgroep $\text{Pb}'c'a$. Hier geven de + tekens aan, dat de spincomponenten loodrecht op het ab-vlak langs de positieve c-as zijn gericht.

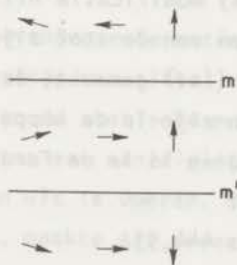


fig. 33. De transformatie van spins door een spiegelvlak m en een anti-spiegelvlak m' .

anti-symmetrievlak is, zie fig. 33 ter illustratie. Welke van de drie structuren is gerealiseerd zal moeten blijken uit verdere experimenten, bijvoorbeeld aan een éénkristal.

Het magnetische Bravaisrooster moet volgens 1.6 primitief zijn. Van de familie van de ruimtgroep $Pbca$ laat slechts $Pb'c'a$ zwak ferromagnetisme toe. Dit is dan ook de meest voor de hand liggende magnetische ruimtgroep, hoewel de mogelijkheid niet mag worden uitgesloten, dat de feitelijke magnetische symmetrie lager is. Fig. 32d geeft de spinconfiguratie in $Pb'c'a$; hier kan zowel de a - als de b -as voorkeursrichting zijn. Het spontane moment staat in de c -richting. In tegenstelling met a , b en c geven de $+$ tekens in 32d de richting van spontane uitbuiging aan. Aangezien de drie symmetrie-elementen equivalent zijn, is de genoemde groep gelijkwaardig aan $Pbc'a'$ en $Pb'ca'$, die uit $Pb'c'a$ ontstaan door permutatie der assen.

2. Preparaten. Voor de metingen zijn drie preparaten gebruikt. Het eerste (I) is het preparaat waarvan eerst Burgiel¹⁾ en Williams en Sherwood¹⁾ hun metingen hebben verricht, en later ook du Chatenier e.a.³⁾ en Mej. Blom⁴⁾. Een tweede preparaat (II) is vervaardigd in het Kamerlingh Onnes Laboratorium volgens een methode van Martinez-Cros en le Boucher⁵⁾. De resultaten van röntgenopnamen hiervan konden goed worden geïnterpreteerd met de door Mrs. Wood gegeven parameters. Het is in het RCN uitgebreider röntgenografisch onderzocht, waar bleek, dat het preparaat enigszins verontreinigd was. De onzuiverheid bestond voornamelijk uit een andere (gele) modificatie $Ni(10_3)_2 \cdot 2H_2O$ en uit nitraationen, die tijdens het maken van de stof zijn geïntroduceerd. In het RCN is een derde preparaat (III) gemaakt, dat zuiverder bleek te zijn dan II. Van alle preparaten zijn in de koppelbalans de eigenschappen bij lage velden bepaald, bovendien is in de Faradaybalans I vrij uitgebreid en III summier doorgemeten.

Het molair gewicht is 444,53.

3. Resultaten van anderen. De eerste experimenten waren die van Burgiel, Jaccarino en Schawlow¹⁾. Met behulp van kernspinresonantie metingen, met name quadrupoolresonantie aan ^{127}I , toonden zij aan dat $Ni(10_3)_2 \cdot 2H_2O$ antiferromagnetisch is beneden 3,08 K. Zij hebben ook met een wisselstroombrug de relatieve magnetisatie bepaald als functie van de tempe-

ratuur. Hierbij werd voor Θ een waarde van -5 K gevonden. Bij $T = 3,077$ K verscheen een piek in de resonantiefrequentie, die de faseovergang aanduidt. Deze bleek zo hoog en scherp te zijn, dat men met behulp hiervan heeft gezocht naar een eventuele verschuiving van de Néel temperatuur als functie van de aanwezige Ni-isotopen. Het waargenomen effect was klein, hoogstens $0,04$ K; het vervangen van H_2O door D_2O had nog minder invloed. In dit artikel worden ook statische metingen vermeld die zijn uitgevoerd door Williams en Sherwood. Hun resultaten komen in grote trekken overeen met de hieronder te beschrijven resultaten, verkregen met de Faradaybalans. De soortelijke warmte, die is bepaald door du Chatenier e.a.³⁾, vertoont twee pieken, en wel bij $2,99$ en $2,43$ K. Het bleek dat het aanbrengen van een magnetveld de hoogte van de piek bij $2,99$ K deed afnemen; die bij $2,43$ K werd niet beïnvloed. De verandering in magnetische entropie $\Delta\tilde{S}$ tussen $T = 0$ K en temperaturen $\gg T_N$ is binnen de meetnauwkeurigheid gelijk aan $R\ln 3$. Dit is precies het bedrag dat wordt verwacht bij ordening van een spinsysteem met $S = 1$. De zeer scherpe piek in χ , die door Burgiel e.a. was gemeten, is ook waargenomen door Mej. Blom⁴⁾, zij het dat deze piek verdween als het meetveld groter werd dan ca. 80 Oe. Dit gedrag is niet moeilijk te verklaren: bij deze metingen werd bij zeker veld de helling van de magnetisatiekromme bepaald, en zoals uit bijv. fig. 1 is in te zien, neemt deze inderdaad sterk af bij toenemend veld.

Er was op grond van bovengenoemde metingen geen sluitend beeld te geven van het magnetische gedrag van nikkeljodaat; met name was het grote verschil in resultaten tussen de statische metingen bij hoge en de dynamische bij lage veldsterkten een aanleiding, statische magnetisatiemetingen bij lage veldsterkten uit te voeren. Het feit dat de soortelijke warmte twee pieken vertoont, maakte dit onderzoek nog wenselijker.

Neutronendiffractie experimenten, die in het RCN worden uitgevoerd, zijn nog niet geheel afgerond⁶⁾.

4. Metingen bij hoge veldsterkten. Deze zijn uitgevoerd met de Faradaybalans aan de preparaten I en III. Voorbeelden van de aldus gemeten magnetisatiekrommen zijn te vinden in de fig. 34 en 35. De magnetisatie

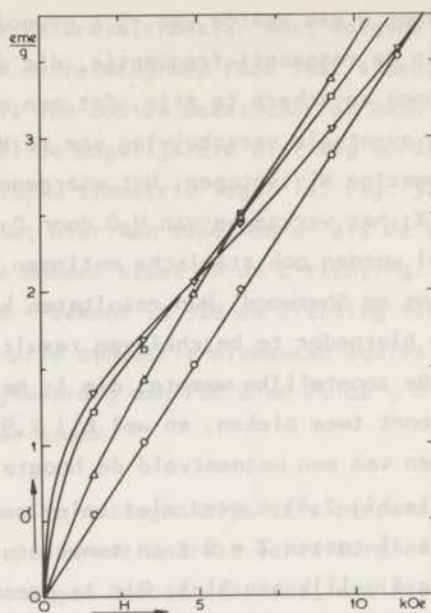


fig. 34. Enige magnetisatiekrommen voor poeder I. O : $T = 4,23$ K;
 Δ : $T = 3,076$ K; \square : $T = 2,14$ K; ∇ : $T = 1,37$ K.

bevat kennelijk in beide preparaten een ferromagnetisch deel. In tegenstelling tot het "standaard" gedrag van een zwak ferromagnetische stof, zoals in fig. 1, neemt de helling bij een veld van enige kOe weer iets toe. Dat een orthorhombische stof als $Ni(10_3)_2 \cdot 2H_2O$ geen eenvoudig magnetisch gedrag vertoont, is niet verwonderlijk: het gedrag van deze stoffen moet volgens Turov (ref. 1-13) worden beschreven met vier parameters, wat inhoudt, dat er vele manieren zijn waarop het moment met het veld kan veranderen. De waarden van σ_0 zijn uit de gegeven figuren niet goed te bepalen; er is ook geen kwantitatieve overeenstemming tussen het gedrag van de twee poeders. Voor preparaat I kan σ_0 bij 0 K worden geschat op ca. 1 eme/g, voor III op ca. 1,8 eme/g. Deze bedragen zijn 4, resp. 7% van de verzadigingsmagnetisatie $N\mu_B S$. Voor het geval dat dit moment geheel wordt veroorzaakt door uitbuiging van de spins zou de uitbuighoek ϕ voor deze preparaten ruim 2° , resp. 4° bedragen*. Het is

* De door Williams en Sherwood¹⁾ gevonden waarde van 1,45 eme/g komt overeen met een ϕ van 3° , en niet van $1,5^\circ$, zoals zij vermelden.

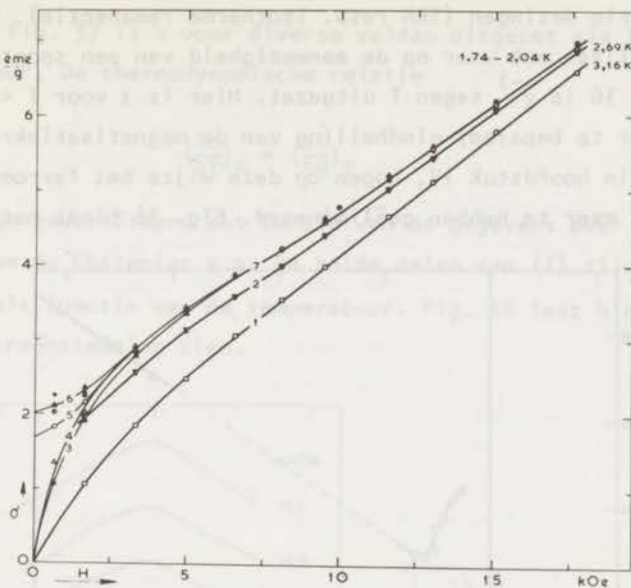


fig. 35. De magnetisatie van $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, preparaat III, als functie van het veld.

De krommen 1, 2, 3 en 4 zijn gemeten bij resp. 3,16; 2,69; 1,76 en 1,74 K na afkoelen vanaf 4,24 K in het aardveld van ca. 0,5 Oe.

Kromme 5 is bepaald bij 2,04 K na afkoelen in het remanente veld van de magneet (50 - 60 Oe).

Kromme 6 is het gemiddelde van drie (tweede) series metingen bij temperaturen van resp. 2,02; 1,74 en 1,76 K, onmiddellijk nadat een veld van 17,6 kOe was afgezet.

Kromme 7 is het gemiddelde van 3, 4, 5 en 6 voor $H > 7$ kOe.

onwaarschijnlijk dat deze hoek inderdaad van preparaat tot preparaat zou verschillen. De variatie in de verzadigingswaarde van σ_0 zal dan ook vermoedelijk een andere oorzaak hebben. Op welke manier de bereidingswijze een zo grote invloed kan hebben op het magnetische gedrag van deze twee preparaten, is niet geheel duidelijk. Het minst zuivere preparaat II wijkt nog sterker af in zijn gedrag (zie bijv. fig.40).

Uit fig. 35 blijkt, hoe groot de invloed van de magnetische voor- geschiedenis is op het gedrag bij lage velden. Hier is voor poeder III de invloed nagegaan van het afkoelen van het preparaat in het remanente magneetveld (ca. 60 Oe) en is het verschil bepaald tussen een eerste en

een tweede serie metingen (TRM resp. isotherme remanentie). Beide verschijnselen wijzen ook weer op de aanwezigheid van een spontaan moment.

In fig. 36 is χ^{-1} tegen T uitgezet. Hier is χ voor $T < \text{ca. } 3,5 \text{ K}$ de (voor zover te bepalen) eindhelling van de magnetisatiekromme. Men mag, evenals in hoofdstuk IV, hopen op deze wijze het ferromagnetische gedrag min of meer te hebben geëlimineerd. Fig. 36 biedt het beeld van

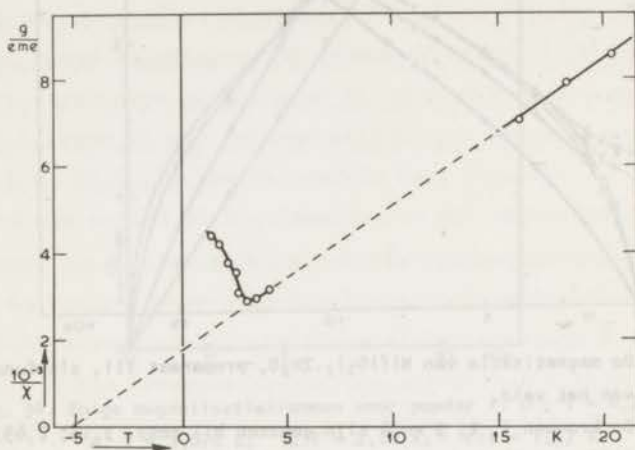


fig. 36. Poeder I: χ^{-1} als functie van T ; χ is in de tekst gedefinieerd.

een normale antiferromagnetische stof: er is een negatieve θ , en een maximum in χ in de buurt van T_N . Van een extreem scherpe piek in χ , zoals die bij $H \approx 0$ door Burgiel e.a. is waargenomen, is hier echter geen sprake. Uit fig. 36 volgt ook de waarde van de Curie constante C , en daaruit het magnetische moment μ per ion. In tabel V-1 staan enige grootheden van de preparaten I en III, en ter vergelijking de gegevens van Williams en Sherwood.

TABEL V-1.

Resultaten van metingen aan $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij hoge veldsterkten.

| Preparaat | C (eme/g) | μ (μ_B) | θ (K) |
|---|-------------|-------------------|--------------|
| I | 0,00298 | 3,25 | -5,2 |
| III | 0,00316 | 3,35 | -5,9 |
| I (Williams en Sherwood ¹⁾) | 0,0029 | 3,2 | -4 |

In fig. 37 is σ voor diverse velden uitgezet als functie van de temperatuur. De thermodynamische relatie

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial H}\right)_T \quad (1)$$

kan worden geverifieerd met behulp van de gegevens over de soortelijke warmte van du Chatenier e.a. De beide delen van (1) zijn voor $H \approx 3,3$ kOe bepaald als functie van de temperatuur. Fig. 38 laat hiertussen een vrij goede overeenstemming zien.

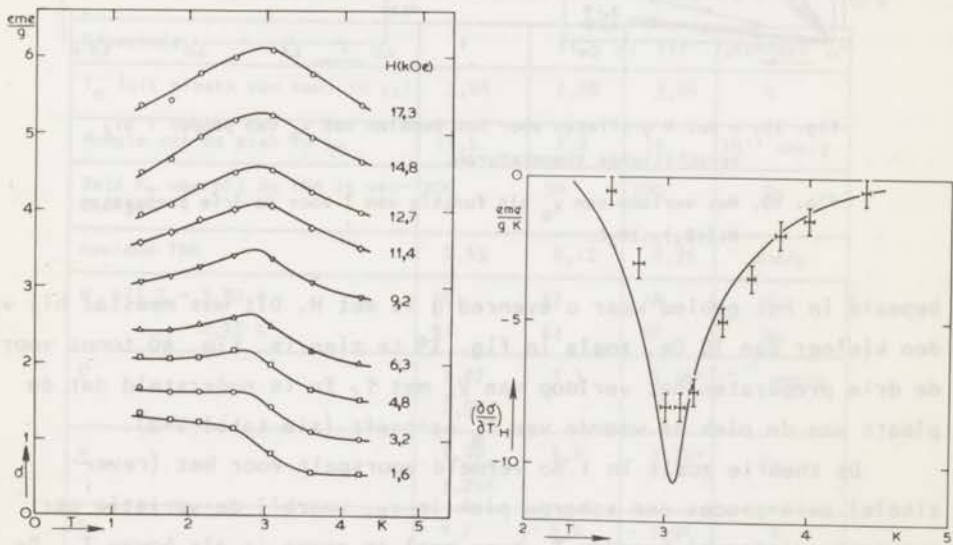


fig. 37. De magnetisatie van $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, poeder I, als functie van de temperatuur bij verschillende veldsterkten.

fig. 38. $(\partial \tilde{S} / \partial H)_T$ (getrokken) en $(\partial \sigma / \partial T)_H$ (afzonderlijke punten) voor poeder I als functie van T. Het veld $H = 3,3$ kOe.

5. Metingen bij lage veldsterkten. Deze metingen zijn uitgevoerd met de koppelbalans, d.i. bij velden van 1 tot 1122 Oe. Achtereenvolgens zullen worden beschouwd: de grootte χ_0 , het gedrag van σ/H als functie van T bij diverse velden, hysteresis en TRM.

De beginhelling χ_0 van de magnetisatiekrommen is, zoals steeds,

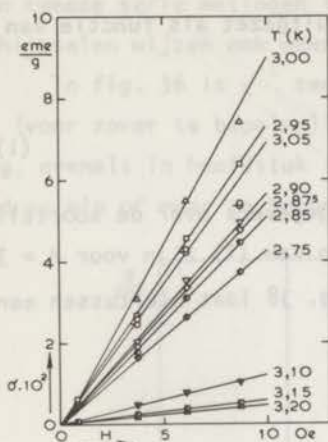


fig. 39. σ vs. H grafieken voor het bepalen van χ_0 van poeder I bij verschillende temperaturen.

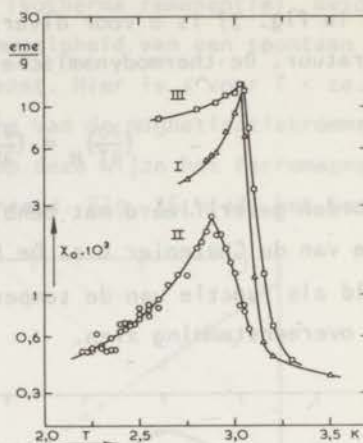


fig. 40. Het verloop van χ_0 als functie van T voor de drie preparaten $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

bepaald in het gebied waar σ evenredig is met H . Dit was meestal bij velden kleiner dan 10 Oe, zoals in fig. 39 te zien is. Fig. 40 toont voor de drie preparaten het verloop van χ_0 met T . Er is ondersteld dat de plaats van de piek de waarde van T_N aangeeft (zie tabel V-2).

De theorie zoals in 1.8c vermeld voorspelt voor het (reversibele) para-proces een scherpe piek in χ_0 , waarbij de variatie per temperatuurinterval beneden T_N twee maal zo groot is als boven T_N . De overige reversibele en de niet-reversibele magnetisatieprocessen kunnen echter een grote bijdrage tot χ_0 geven: door bijv. domeinwandverplaatsingen kan in een veeldomein preparaat bij $T < T_N$ het uitwendige veld worden gecompenseerd door een even groot inwendig veld. Dit geeft, zoals in ludlamiet, aanleiding tot een oneindig grote waarde van χ_i , en daardoor een χ_u van N^{-1} . De door het veld geïnduceerde intrinsieke susceptibiliteit (paraproces) is voor $T \neq T_N$ steeds eindig, en heeft in dit geval dus geen merkbare invloed.

Bij het vergelijken van de pieken in χ_0 uit fig. 40 met de domeintheorie kan als uitgangspunt een relatie van Néel (ref. 11-14) worden gebruikt, die geldt voor een verzameling willekeurig gerichte eendomein-

korrels:

$$\chi_0 = \frac{M^2}{3K} \quad (2)$$

Is de enig aanwezige anisotropie de vormanisotropie, dan volgt door substitutie van $K = \Delta N M_S^2 / 2$ in (2) voor de intrinsieke waarde van χ_0 : $(\chi_0^{-1})_i = 3\overline{\Delta N} / 2$, waar $\overline{\Delta N}$ het gemiddelde van ΔN is over alle korrels. Hiermee correspondeert een gemeten waarde van $(\chi_0^{-1})_u = N + 3\overline{\Delta N} / 2$,

TABEL V-2.

Enige gegevens van de drie preparaten $Ni(10_3)_2 \cdot 2H_2O$.

| Grootheid | I | II | III | Eenheid |
|--|-----------------|-------|--------|-----------------|
| T_N (uit plaats van max. in χ_0) | 3,04 | 2,88 | 3,04 | K |
| Hoogte van de piek in χ_0 | 11,5 | 2,8 | 14 | 10^{-3} eme/g |
| Veld H_T waarbij de TRM is verzadigd | 200 | 50 | 200 | Oe |
| Maximum TRM | 0,45 | 0,12 | 0,75 | eme/g |
| H_c bij $T = 2,80$ K | 58 | 37 | 78 | Oe |
| 2,30 K | 91 | 62 | 78 | Oe |
| C | 3,07 2,98* | 3,3 | 3,16* | 10^{-3} eme/g |
| μ | 3,30 3,25* | 3,4 | 3,35* | μ_B |
| θ | - 4,7 - 5,2* | - 3,4 | - 5,9* | K |

De resultaten van de Faradaybalans zijn in deze tabel met een ster aangegeven. De grootheid H_c wordt in de tekst gedefinieerd.

waarin N de effectieve ontmagnetiserende factor van het preparaat is. Substitutie van bijv. $N = 4$ en $\overline{\Delta N} = 2$ geeft als orde van grootte voor $(\chi_0)_u$: $0,14$ eme/cm³. Het is duidelijk, dat deze waarde een bovengrens vormt: $(\chi_0)_i = \infty$ als $\Delta N = 0$. In principe is deze χ_0 constant voor $T \leq T_N$ en onafhankelijk van de grootte van de momenten. Omdat, afgezien van de vormanisotropie, ook andere omstandigheden het magnetisatieproces belemmeren (zoals de aanwezigheid van andere anisotropieën en dislocaties)

zal χ_0 steeds kleiner zijn dan de hierboven genoemde waarde. Indien de aanwezige anisotropieconstanten voor $T \leq T_N$ met de temperatuur variëren, zal dit ook met χ_0 het geval zijn.

Uit het bovenstaande blijkt, dat de grafieken van χ_0 als functie van T wel informatie kunnen geven, maar kwantitatief moeilijk zijn te analyseren: reeds de mate van zuiverheid van de preparaten zal invloed hebben op de vorm van deze krommen.

In fig. 41 en 42 is voor wat hogere velden σ/H uitgezet als functie van T voor de preparaten II resp. III. De eerste figuur laat zien dat het maximum in σ/H minder scherp is naarmate H hoger wordt, en dat de plaats ervan verschuift naar lagere temperaturen. Bij $T = 2,4$ K is er voor de laagste veldsterkten een onregelmatigheid in de krommen te zien; deze is nog geprononceerder in fig. 42. Het lijkt erop of hier, op de plaats van het tweede maximum van de soortelijke warmte, een klein lokaal maximum in σ/H optreedt. In fig. 43, waarin σ/H van preparaat III voor nog hogere veldsterkten is uitgezet, is het verschijnsel ook enigszins zichtbaar. Dit is niet het geval in fig. 44, die op preparaat II betrekking heeft.

Aan de drie preparaten zijn hystereselussen gemeten bij 2,80 K en 2,30 K, meestal na afkoeling in het restveld (ca. 1 Oe), soms echter in een hoger veld. Hiervan geven de fig. 45 en 46 voorbeelden, in dit geval voor preparaat II. In de tweede figuur ($T = 2,30$ K) is de invloed te zien van het veld dat tijdens het afkoelen aanwezig is. Zelfs voor $H_T = 1$ Oe is er reeds een duidelijk waarneembaar TRM. De bij de genoemde twee temperaturen gevonden waarden van H_C staan in tabel V-2. Omdat bij de gebruikte velden (tussen + en - 300 Oe) de verzadiging van het ferromagnetische deel niet steeds geheel was bereikt, wordt het coërcitieve veld H_C hier iets anders gedefinieerd dan gebruikelijk, n.l. als de helft van de grootste breedte van de hystereselus.

Met behulp van de koppelbalans kan een grove indruk worden verkregen van het thermoremanente moment σ_T , behorend bij $H = H_T$: na afkoelen van het preparaat van $T > T_N$ tot $T < T_N$ in het veld H_T is σ bepaald als functie van H . De verkregen grafieken zijn geëxtrapoleerd naar $H = 0$, en het afgesneden stuk is gelijkgesteld aan σ_T . Fig. 47

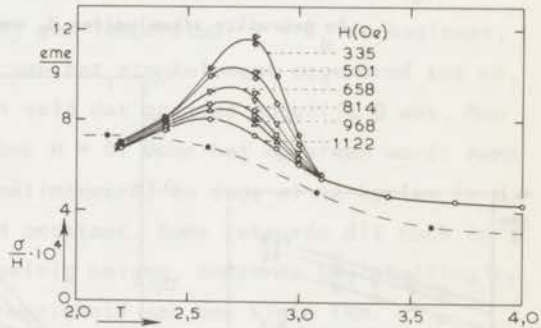
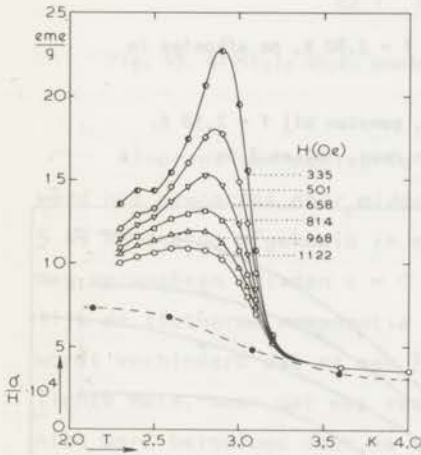
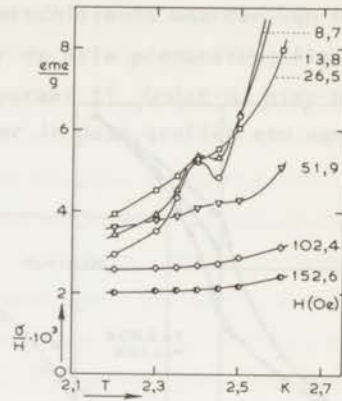
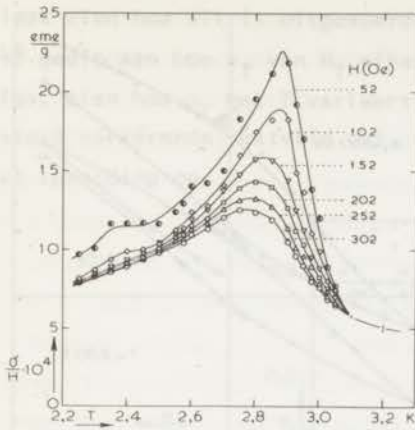


fig. 41. Poeder II: σ/H als functie van de temperatuur voor verschillende veldsterkten tussen 50 en 300 Oe.

fig. 42. Een anomalie in het gedrag van σ/H van poeder III bij $T = 2,4 \text{ K}$.

fig. 43. σ/H als functie van T voor poeder III.

fig. 44. $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, preparaat II. Evenals in fig. 43 geeft de streep-
lijn het gedrag aan van σ/H , zoals deze met de Faraday balans
is bepaald bij $H = 1,6 \text{ kOe}$.

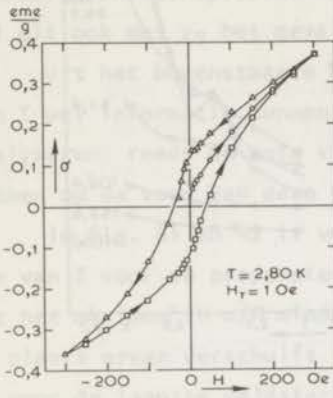


fig. 45. Een hystereselus in poeder II bij $T = 2,80$ K, na afkoelen in een veld van 1 Oe.

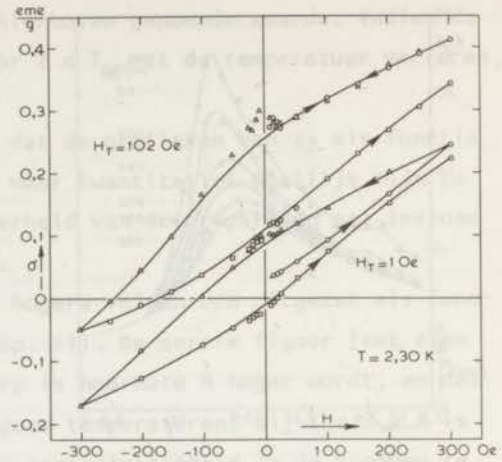


fig. 46. Twee hystereselussen in poeder II, gemeten bij $T = 2,30$ K. De gebruikte afkoelvelden H_T waren resp. 102 en 1 Oe.

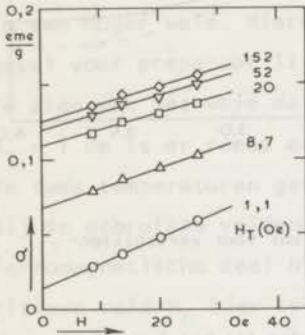


fig. 47. Het bepalen van σ_T na afkoelen in een veld H_T uit metingen bij lage veldsterkten ($\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prep. II).

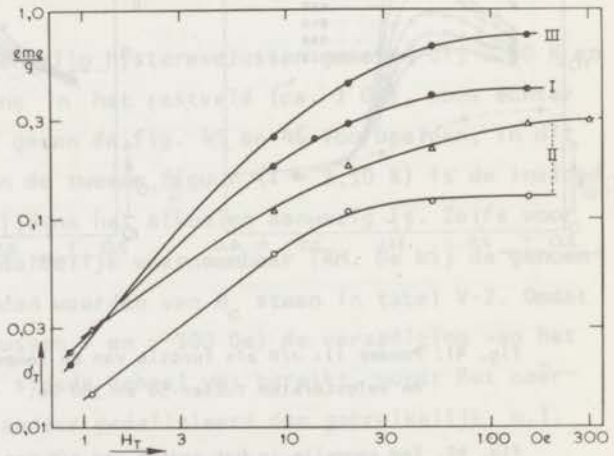


fig. 48. De afhankelijkheid van het thermoremanente moment σ_T van het afkoelveld H_T voor de drie preparaten. De met driehoeken aangegeven kromme is bepaald bij $T = 2,30$ K, de andere drie bij $T = 2,80$ K.

laat zien hoe dit is uitgevoerd voor verschillende waarden van H_T . Fig. 48 geeft aan hoe σ_T van H_T afhangt voor de drie preparaten; fig. 49 laat zien hoe σ_T met T varieert in preparaat II. Omdat H_T hier het vrij sterk variërende restveld was, treedt er in deze grafiek een aanzienlijke spreiding op.

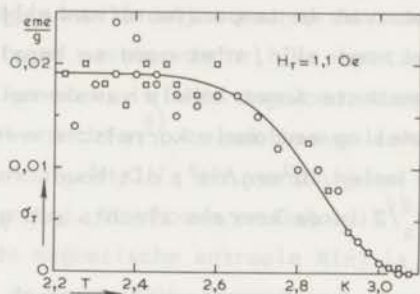


fig. 49. $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, poeder II; σ_T als functie van T voor $H_T = 1,1 \text{ Oe}$.

Alvorens een meetserie bij een temperatuur $T < T_N$ te beginnen, werd het preparaat door middel van het stookelement opgewarmd tot ca. 5 K, en daarna afgekoeld in een veld dat zo goed mogelijk 0 was. Men mag verwachten dat dan $\sigma = 0$ voor $H = 0$. Door het opwarmen wordt namelijk de isotherme remanentie geëlimineerd, en door af te koelen in $H = 0$ wordt verhinderd dat er een TRM ontstaat. Soms gebeurde dit toch in lichte mate, maar dat was van weinig belang, omdat de beginhelling χ_0 niet werd beïnvloed door de aanwezigheid van een klein TRM.

Vaak worden opeenvolgende magnetisatiekrommen bepaald bij steeds lager wordende temperaturen, zonder tussentijdse opwarming. Men moet verwachten, in zo'n geval bij lage veldsterkten te hoge waarden voor σ/H te vinden, omdat zowel isotherme remanentie aanwezig is als een TRM, dat toeneemt naarmate T lager wordt (zie bijv. fig. 35). Dit verschijnsel is waargenomen bij metingen met de koppelbalans aan CoCO_3 en $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; het feit dat deze meetresultaten zeer sterk leken op die van Borovik-Romanov en Orlova⁷⁾ aan CoCO_3 bij vrij lage veldsterkten (0,5 tot 2,5 kOe) doet vermoeden dat zij aan het bovengenoemde aspect misschien niet voldoende aandacht hebben besteed.

6. Discussie. Het optredende zwakke ferromagnetisme wordt herkend aan en gaat gepaard met karakteristieke ferromagnetische verschijnselen, zoals hysteresis en TRM. Het ligt voor de hand, deze ferromagnetische grootheden en eigenschappen te toetsen aan de in hoofdstuk II genoemde, of ook andere relaties. Dit is echter nagenoeg onmogelijk omdat de spontane magnetisatie, waarvan de temperatuurafhankelijkheid toch minstens bij benadering bekend moet zijn, niet goed te bepalen is. Een schatting van de anisotropieconstante K met behulp van de relatie van Néel (ref. 11-13) voor een verzameling eendomein korrels: $K \approx H_C M_S$ geeft hiervoor een waarde van enige malen 10^2 erg/cm^3 ; dit houdt in dat de (vorm) anisotropie-energie $\Delta N M_S^2 / 2$ in de korrels slechts een geringe rol zal spelen.

De verzadiging van het ferromagnetische deel van σ treedt pas op bij veldsterkten van ca. 5 kOe. Dit kan erop wijzen dat er voornamelijk eendomein korrels zijn waarin omklapprocessen plaats vinden, en dat wandverplaatsingen, zoals die in veeldomein korrels optreden, slechts een kleine rol spelen. Bij een groot eenkristal MnCO_3 , dat zeker uit vele domeinen bestond, trad sneller verzadiging op, zie hoofdstuk VI. Het omklappen van zwak ferromagnetische momenten komt in hoofdstuk VIII nog ter sprake.

In de bovenste hystereselus van fig. 46 zijn de heen- en terugweg in het eerste kwadrant identiek. Het in een veld H_T van 102 Oe geïntroduceerde TRM is hier kennelijk minstens even groot als het isotherme remanente moment dat ontstaat als het veld afneemt van 300 tot 0 Oe. Doordat het maximale veld niet veel groter was dan H_C , is voor negatieve velden geen verzadiging bereikt. In overeenstemming met de in 11.3 gemaakte opmerking is de hystereselus dan ook langs de verticale as "verschoven".

Het verschil in T_N tussen preparaat II enerzijds en I en III anderzijds is opvallend groot: 0,16 K. Als een verontreiniging van enige procenten een zo grote invloed heeft, zou dit kunnen betekenen, dat de ordening wordt veroorzaakt door een gemakkelijk te verstoren superexchange mechanisme. Deze situatie kan zich voordoen indien de ordening plaats vindt via een lang "superexchange-pad", bijv. in de b-richting⁶⁾,

of indien er ordening optreedt in een vlak. Het feit dat T_N in het meest verontreinigde preparaat (II) het laagst is, zou hiermee in overeenstemming zijn.

De aanwezigheid van twee pieken in de soortelijke warmte (die zijn gevonden door du Chatenier e.a.) biedt de mogelijkheid tot verschillende beschrijvingen van de wijze waarop de ordening plaats vindt. Het veranderen van de vorm van de soortelijke warmte-kromme als deze in een veld $\neq 0$ wordt gemeten, is niet ongewoon. Voor een ferromagnetische stof is dit te verwachten⁸⁾, en ook in een zuiver antiferromagnetische stof als bijv. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ is dit verschijnsel zeer duidelijk waargenomen, bijv. door Mej. Voorhoeve en Dokoupil⁹⁾. Aangezien de totale verandering van de magnetische entropie $R \ln 3$ is, zullen beide waargenomen maxima in de soortelijke warmte zeer waarschijnlijk met de magnetische ordening te maken hebben. Deze onderstelling wordt ondersteund door het optreden van de magnetische anomalieën.

Beschouw het proces waarbij eerst de spins in de ac-vlakken ordenen bij ca. 3 K, terwijl bij ca. 2,4 K een ordening tussen de vlakken plaats vindt. De afstand tussen de naaste buren in het ac-vlak is $5,7 \text{ \AA}$, die tussen naaste buren in aangrenzende vlakken is $6,9 \text{ \AA}$. In principe lijkt dit proces dus mogelijk te zijn. De omstandigheid dat een ordening in vlakken een zo duidelijk effect in het magnetische gedrag zou veroorzaken, terwijl daarna de ruimtelijke ordening bij 2,4 K magnetisch nagenoeg ongemerkt verloopt, sluit het genoemde orderingsproces niet uit. Indien er bij ca. 3 K eerst ordening in de ac-vlakken optreedt zou dit, zoals hiervoor is opgemerkt, wellicht tevens een verklaring kunnen geven voor de grote verschillen in T_N tussen de preparaten. (De mogelijkheid van een lang superexchange-pad in de b-richting komt in dat geval niet meer in aanmerking om dit effect te verklaren.) Voor de hoeveelheid entropie die vrijkomt bij de onderlinge ordening der vlakken zou men echter een belangrijk lager bedrag verwachten dan de door du Chatenier e.a.³⁾ gevonden waarde.

De suggestie van du Chatenier e.a. dat de ene helft van de spins bij 3 K zou ordenen en de andere helft bij 2,4 K moet worden verworpen, omdat alle Ni-ionen equivalent zijn. Evenmin kan de piek bij 2,43 K

door onzuiverheid worden veroorzaakt, gezien het feit dat deze ongeveer de helft van de totale entropie vertegenwoordigt.

Er bestaat ook de mogelijkheid dat bij 2,4 K, na een ordening bij 3,0 K, de voorkeursrichting \perp verandert. Dit proces zou dan enigszins te vergelijken zijn met wat zich in α -Fe₂O₃ afspeelt bij de z.g.n. Morin overgang bij ca. 250 K. Bij deze temperatuur draaien de spins uit het basale vlak naar de drietallige as, en verdwijnt het zwak ferromagnetische moment. Ook voor dit proces is echter niet te verwachten, dat er 50% van de entropie bij betrokken is. Van α -Fe₂O₃ is de soortelijke warmte niet bekend, zodat in dit opzicht nog geen vergelijking tussen het gedrag van de twee stoffen kan worden gemaakt.

Indien de tweede piek in de soortelijke warmte niet met enig magnetisch proces samenhangt, zou - gezien de entropiebalans - bij 1,3 K nog niet het hele spinsysteem zijn geordend. Daar er echter geen enkel experimenteel gegeven is waaraan deze mogelijkheid kan worden getoetst, zal hierop niet nader worden ingegaan.

7. Samenvatting. In β -Ni(10₃)₂.2H₂O is beneden T_N zwak ferromagnetisme geconstateerd, hetgeen is toegestaan in de röntgenografisch bepaalde ruimtengroep Pbca. De voorgestelde magnetische ruimtengroep is Pb'c'a of een van de twee hieraan equivalente groepen. Er is een faseovergang van de paramagnetische naar de antiferromagnetische toestand waargenomen bij ca. 3,0 K. Misschien vindt er in de stof bij een temperatuur van ca. 2,4 K nog een ander magnetisch proces plaats, maar er valt niet met zekerheid te zeggen of dit zo is, en zeker niet wat dit proces inhoudt.

De geconstateerde afhankelijkheid van T_N van de bereidingswijze van het preparaat is bijzonder sterk. Misschien wordt dit veroorzaakt doordat bij de superexchange veel tussenliggende ionen zijn betrokken of doordat de eerste ordening in vlakken plaats vindt, zodat een geringe verontreiniging het ordeningsproces reeds merbaar kan vertragen.

De vorm van de magnetisatiekrommen is enigszins onregelmatig, zodat de spontane magnetisatie niet nauwkeurig kon worden bepaald. Hierdoor was vergelijking met de domeintheorie nagenoeg onmogelijk.

Wellicht bestaan de preparaten uit eendomein korrels met een anisotropieconstante van enige honderden erg/cm³.

Waarschijnlijk zullen vele nog resterende problemen aan Ni(10₃)₂·2H₂O pas kunnen worden opgelost wanneer er zuivere eenkristallen van voldoende grote afmeting kunnen worden gemaakt.

Referenties

1. Burgiel, J.C., Jaccarino, V. en Schawlow, A.L., Phys.Rev. 122 (1961) 429.
2. Loopstra, B.O. en Elemans, Mej. J.B.A.A., wordt gepubliceerd.
3. du Chatenier, F.J., Boerstool, B.M. en de Nobel, J., Physica 30 (1964) 1625.
4. Van den Handel, J. en Meijer, H.C., Proc. 9th Intern.Conf. low Temp. Phys.B. (Columbus, Ohio, 1964) 873.
5. Martinez-Cros, J. en le Boucher, L., Anales Real Soc.Espan. Fis. Quim. (Madrid) 33 (1935) 229.
Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie 57B, 624.
6. Mej. J.B.A.A. Elemans, doctoraalscriptie; niet gepubliceerd.
7. Borovik-Romanov, A.S., en Orlova, M.P., Soviet Physics-JETP 4 (1953) 531.
8. Garton, G., Leask, M.J.M., Wolf, W.P. en Wyatt, A.F.G., J.Appl. Phys. 34 (1963) 1083.
9. Voorhoeve, Mej. W.H.M. en Dokoupil, Z., Physica 27 (1961) 777.

VI. MnCO_3 EN CoCO_3 .

1. Kristalstructuur. De ruimtegroep $R\bar{3}c$ beschrijft de structuur van MnCO_3 en CoCO_3 , evenals die van enige andere carbonaten en stoffen als $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ en Cr_2O_3 . Wyckoff¹⁾ geeft als roosterparameters (in rhomboedrische notatie):

$$\text{MnCO}_3 : a = 5,84 \text{ \AA} ; \alpha = 47^\circ 20'$$

$$\text{CoCO}_3 : a = 5,67 \text{ \AA} ; \alpha = 48^\circ 14'$$

In fig. 50, die de structuur weergeeft, zijn de Mn^{++} ionen gelocaliseerd op speciale (b) plaatsen, n.l. op (0, 0, 0) en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ en de C atomen op a-plaatsen: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. De eenheidscel bevat twee eenheden MnCO_3 .

2. Magnetische structuur. Er zijn twee onderroosters, 1 en 2, waarvan de spins zich op de hoekpunten resp. in het centrum van de kristallografische eenheidscel bevinden. Alikhanov²⁾ toonde met behulp van neutronendiffractie aan, dat in de geordende toestand de spins van MnCO_3 in het basale vlak en in een glijspiegelvlak liggen, afgezien van een kleine uitbuiging uit dit laatste vlak, die het zwakke ferromagnetisme veroorzaakt. De hoek δ tussen de spins en de z-as zoals die in fig. 50 is aangegeven is voor MnCO_3 dus 90° , maar voor andere carbonaten^{3,4)} zijn ook waarden van $\delta \neq 90^\circ$ gevonden.

Een beschouwing van fig. 50 leert, dat de spins in de vlakken loodrecht op de (drietallige) z-as met onderlinge afstand van $1/6$ van de translatieperiode langs deze as evenwijdig zijn, maar van vlak tot vlak antiparallel zijn gericht. Dit is geïllustreerd in het bovenste gedeelte van fig. 51 voor het speciale geval van MnCO_3 ($\delta = 90^\circ$), waarin genoemde vlakken met ononderbroken lijnen zijn aangegeven. Het zwak ferromagnetische moment staat hier loodrecht op het vlak van tekening doordat de spins iets uit dit vlak buigen. De spinstructuur, die nagenoeg collineair is, kan niet worden beschreven met de magnetische ruimtegroep $R\bar{3}c$, die bijvoorbeeld een drietallige as

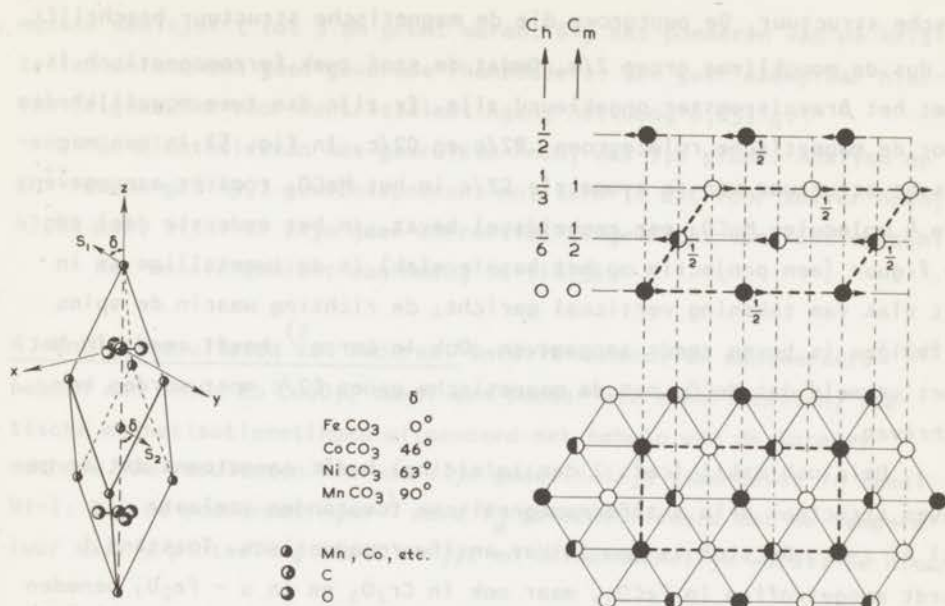


fig. 50. De kristalstructuur van enige carbonaten, waaronder MnCO₃ en CoCO₃. Van de aangegeven (orthohexagonale) assen is de z-as een drie- en de x-as een tweetallige as. Het yz-vlak is een glijspiegelvlak.

fig. 51. Het verband tussen de kristallografische trigonale structuur en de magnetische monokliene structuur in MnCO₃. In het onderste deel van de figuur zijn de Mn⁺⁺ ionen geprojecteerd op het basale vlak (het xy-vlak uit fig. 50), in het bovenste deel op een glijspiegelvlak, loodrecht op het xy-vlak. De monokliene magnetische eenheidscel is met dikke streeplijnen aangegeven. De symbolen c_h en c_m geven fracties aan van de hexagonale en monokliene eenheidscellen in hun c-richtingen; 1/2 duidt er op, dat de corresponderende ionen een halve roosterafstand van de monokliene cel boven het vlak van tekening zijn gelegen.

loodrecht op de spinrichtingen bevat. De puntgroep $\bar{3}m$ is een niet-toegelaten groep (zie 1.4); FeCO₃, dat hiermee wel kan worden beschreven ($\delta = 0$), is dan ook zuiver antiferromagnetisch.

Indien Alikhanov de spinstructuur correct weergeeft, zijn de tweetallige (x) as door $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ en het glijspiegelvlak (het yz-vlak) loodrecht hierop, symmetrie-elementen van de magne-

tische structuur. De puntgroep die de magnetische structuur beschrijft is dus de monokliene groep $2/m$. Omdat de stof zwak ferromagnetisch is, moet het Bravaisrooster ongekleurd zijn. Er zijn dan twee mogelijkheden voor de magnetische ruimtgroep: $P2/c$ en $C2/c$. In fig. 51 is een magnetische structuur van de symmetrie $C2/c$ in het $MnCO_3$ rooster aangegeven, die 4 moleculen $MnCO_3$ per eenheidscel bevat. In het onderste deel van de figuur (een projectie op het basale vlak) is de tweetallige as in het vlak van tekening verticaal gericht; de richting waarin de spins uitbuigen is boven reeds aangegeven. Ook le Corre⁵⁾ heeft reeds in het kort vermeld dat $MnCO_3$ met de magnetische groep $C2/c$ moet worden beschreven.

Dzialoshinskii (ref. 7 der inleiding) heeft aangetoond dat de gegeven structuur drie antiferromagnetische toestanden toelaat:

I: \underline{l} // z-as. De stof is dan zuiver antiferromagnetisch. Toestand I wordt aangetroffen in $FeCO_3$, maar ook in Cr_2O_3 en in $\alpha - Fe_2O_3$ beneden de Morin-overgang, d.i. voor $T < 250$ K.

II: \underline{l} ligt in een spiegelvlak door de z-as, en \underline{m} langs de tweetallige (x) as. De hoek δ is hier, volgens de theorie van Dzialoshinskii, $\pi/2 - d/a$, waarin d/a een kleine hoek is in de orde van grootte van v^2/c^2 (zie 1.5). Experimenteel is aangetoond, dat toestand II beneden T_N optreedt in $MnCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$ en in $\alpha - Fe_2O_3$ tussen 250 K en 950 K.

III: \underline{l} // x-as, \underline{m} in het spiegelvlak. Deze structuur moet met de magnetische ruimtgroep $C2'/c'$ worden beschreven (men denke bijv. aan de regel dat een moment \underline{m} slechts in een spiegelvlak kan liggen als dit een antivlak is). In dit geval is, volgens Dzialoshinskii, $\delta = 90^\circ$, maar er is nu ook een klein spontaan moment langs de z-as in de orde van grootte van $v^2/c^2 \times$ de component in het basale vlak. Deze structuur is nog niet waargenomen.

3. $MnCO_3$, preparaten. Bij de metingen is het natuurlijke mineraal rhodochrosiet gebruikt, afkomstig uit Sonora, Mexico. De stukken die het minst verontreinigd leken, zijn eerst grof gepoederd. Dit poeder I bestond uit korrels met diameter van voornamelijk 150 - 200 μm . Na de metingen aan poeder I is dit fijner vermalen tot poeder II, waarvan de

meeste deeltjes 1 tot 5 μm groot waren. Bij het poederen van de kristallen ontstonden goed gevormde rhomboëders. Een gaaf exemplaar hiervan is gebruikt voor eenkristalmetingen; het woog 0,633 g.

De dichtheid van het gebruikte MnCO_3 was $3,6 \text{ g/cm}^3$. Analyse op Mn^{++} ionen gaf 43,1 gewichtsprocent Mn, terwijl dit voor zuiver MnCO_3 47,8% moet zijn. Er zijn geen correcties aangebracht voor dit verschil.

Het molair gewicht van MnCO_3 is 114,94.

4. MnCO_3 , resultaten van anderen. Borovik-Romanov en medewerkers^{7,8,9)} hebben aan MnCO_3 en CoCO_3 , zowel aan poeder als eenkristallen, statische magnetisatiemetingen uitgevoerd met behulp van de Faraday-methode. De resultaten hiervan zijn gedeeltelijk samengevat in tabel VI-1. Bij de poedermetingen⁷⁾ werd T_N geïdentificeerd met de temperatuur waar χ plotseling sterk stijgt en veldafhankelijk wordt. De hier-

TABEL VI - 1.

Enige grootheden voor MnCO_3 en CoCO_3 .

| | MnCO_3 | | CoCO_3 | |
|---|----------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| | Poeder ⁷⁾ | Eenkristal ⁸⁾ | Poeder ⁷⁾ | Eenkristal ⁹⁾ |
| C (eme/mol) | 4,78 | 4,46 | 1,24 | $\perp z : 3,80$ $//z : 4,00$ |
| θ (K) | - 64,5 | - 64,5 | - 65 | $\perp z : - 48$ $//z : - 215$ |
| T_N (K) | 31,5 | 32,43 | 17,5 | 18,1 |
| σ_0 (0) (eme/mol) | 68 | 188 | 400 - 1000 | 1440 |
| K_3 (erg/cm ³) ⁶⁾ | | ≤ 1 | | 660 |
| E_w (erg/cm ²) ¹⁰⁾ | | 10^{-3} | | 2×10^{-2} |
| δ (mm) 10) | | 10^{-2} | | 10^{-4} |
| D (mm) 10) | | 1 | | 0,1 |

bij gebruikte veldsterkten varieerden tussen 0,5 en 2,5 kOe. Bij de experimenten aan een eenkristal MnCO_3 ⁸⁾, waar de veldsterkten tussen ca. 0,5 en 14 kOe lagen, is T_N bepaald uit de grafisch gecorrigeerde σ_0 vs. T kromme. De magnetisatiekrommen hadden de vorm als in fig. 1, met $H_0 = 2$ kOe. De gevonden waarde voor $\sigma_0(0)$ komt overeen met 0,67% van het maximale verzadigingsmoment $Ng\mu_B S$. In de z -richting werd $\sigma_0 = 0$ gevonden. Er werd geconstateerd dat het ferromagnetische deel van het moment steeds in het basale vlak was gelegen, onafhankelijk van de richting van het veld. Voor $0,1 \text{ K} \leq T_N - T \leq 1,5 \text{ K}$ voldoet σ_0 aan relatie IV (6), met de in tabel IV-3 gegeven waarden voor D en β .

In tabel VI-1 zijn ook de waarden van de hexagonale anisotropieconstante K_3 in het basale vlak vermeld zoals die door Kaczer⁶⁾ zijn bepaald, en schattingen van Farztdinov¹⁰⁾ voor de wandenergie, de dikte δ der domeinwanden en de afmeting D der domeinen in MnCO_3 en CoCO_3 .

De soortelijke warmte van MnCO_3 is bepaald door Kalinkina¹¹⁾. Hij vond een scherp maximum bij $T = 29,4 \text{ K}$, en een met de faseovergang gepaard gaand entropieverschil van: $\Delta\tilde{S} = R \ln(2S + 1)$ met $S = 5/2$.

Brown en Forsyth¹²⁾ toonden met behulp van gepolariseerde neutronen aan, dat een aanzienlijk deel van het aanwezige ferromagnetische moment niet binnen ca. $1,2 \text{ \AA}$ van de Mn kern is gelocaliseerd.

5. MnCO_3 , experimentele resultaten. De hier beschreven experimenten, die bijna zonder uitzondering met de koppelbalans zijn uitgevoerd, zijn hoofdzakelijk een aanvulling in het gebied der lage veldsterkten van de metingen van Borovik-Romanov. Waar mogelijk zullen de resultaten met elkaar worden vergeleken.

a. Domeinen. Farztdinov schat de grootte hiervan op ca. 1 mm (zie tabel VI-1). Hoewel deze maat volgens II (11) afhankelijk is van de grootte van de korrel of het kristal, rijst het vermoeden dat de twee poeders uit eendomein korrels waren samengesteld, terwijl het eenkristal (dat een grootste diameter van ca. 8 mm had) uit vele domeinen bestond. Dit vermoeden blijkt in overeenstemming te zijn met de meetresultaten.

b. Het gedrag van χ_0 . De grootte χ_0 is bepaald in poeder I en in het eenkristal. In fig. 52 is het verloop hiervan als functie van T uitgezet

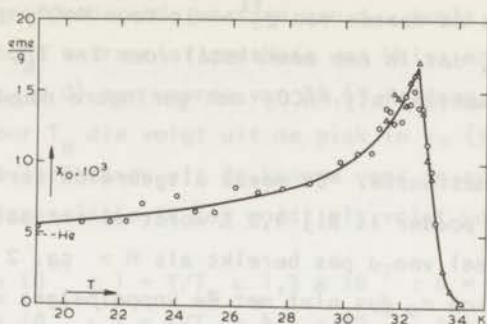


fig. 52. De beginsusceptibiliteit χ_0 (bepaald voor $H < 10$ Oe) van poeder I als functie van T . de waarde van χ_0 in het He-gebied is met He aangegeven.

voor poeder I. Omdat σ slechts voor $H < 10$ Oe evenredig was met het veld, konden alleen de metingen bij deze lage veldsterkten worden gebruikt om χ_0 te bepalen. Dit verklaart de vrij grote spreiding in de meetresultaten. De op verschillende dagen verkregen resultaten zijn in fig. 52 met andere symbolen aangegeven. Er is bij $T = 32,55$ K een scherp maximum in χ_0 . Deze temperatuur geeft de waarde van T_N . Evenals bij $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neemt χ_0 beneden T_N weer af. De orde van grootte van χ_0 is $0,01$ eme/g = $0,036$ eme/cm³. Deze waarde blijft ver beneden de in hoofdstuk V genoemde bovengrens van $0,14$ eme/cm³, ondanks het feit dat volgens tabel VI-1 $K_3 \ll \Delta N M_S^2/2$. Ook hier is dus, buiten de vormanisotropie, nog extra weerstand tegen het veranderen van de richting der magnetisatie aanwezig.

Het was niet eenvoudig, de χ_0 van het eenkristal in het basale vlak te bepalen. De magnetisatiekrommen waren in dit geval namelijk reeds gekromd bij nog lagere veldsterkten dan in poeder I. Bovendien was de compensatie van het aardveld bij het afkoelen door T_N niet zo goed dat het ontstaan van een klein TRM geheel werd verhinderd, zodat het punt ($\sigma = 0$, $H = 0$) niet tot de grafieken mocht worden gerekend. Uit de meetresultaten kon worden geconcludeerd, dat de beginsusceptibiliteit beneden T_N niet sterk verandert en dat de orde van grootte ervan ca. $0,1$ eme/g is, of wel: ca. $0,36$ eme/cm³. Het preparaat was in de meetrichting wat groter dan langs de z -as, zodat een effectieve N moet worden verwacht die iets kleiner is dan die van een bol ($4\pi/3$). Dit is in

overeenstemming met de waarde van $\chi_0^{-1} \approx 3$. Voor MnCO_3 geldt dus, evenals voor ludlamiet, dat in een eenkristal voor $T < T_N$, $\chi_0 = N^{-1}$, zij het dat dit experimenteel bij MnCO_3 met geringere nauwkeurigheid is vastgesteld.

c. de spontane magnetisatie. De meest uitgebreide serie metingen van σ_0 is verricht aan poeder I. Bij 4,2 K wordt de verzadiging van het ferromagnetische deel van σ pas bereikt als $H > \text{ca. } 2 \text{ kOe}$ ⁸⁾. Bij lage temperaturen kon σ_0 dus niet met de koppelbalans worden bepaald. Voor $T \approx T_N$ is het verzadigingsveld echter veel kleiner ¹³⁾. Fig. 53 laat een schaar magnetisatiekrommen zien in de buurt van T_N , en de in

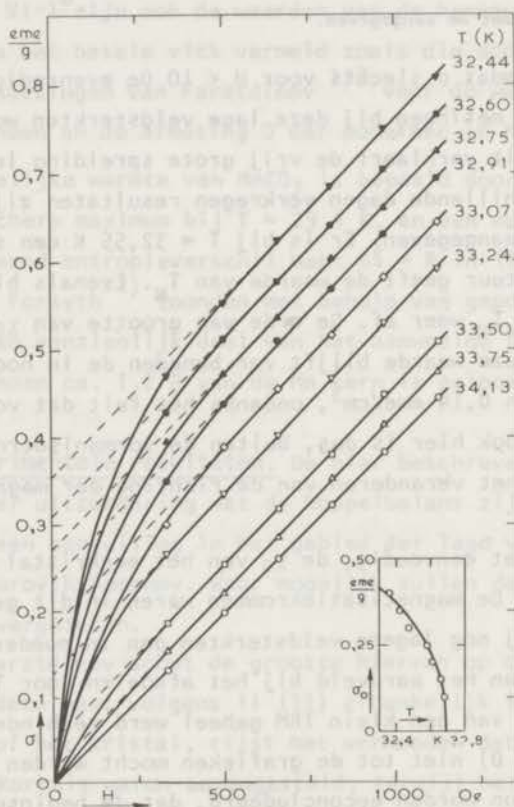


fig. 53. De magnetisatie van MnCO_3 als functie van het veld bij verschillende temperaturen. In de inzet is het verloop van σ_0 met T in de buurt van T_N uitgezet, zoals dit is bepaald met de grafische extrapolatiemethode van Weiss en Forrer.

zet geeft de corresponderende waarden van σ_0 , zoals die zijn verkregen m.b.v. de grafische extrapolatiemethode van Weiss en Forrer. Hieruit volgt voor T_N ($\sigma_0 = 0$) een waarde van 32,69 K; deze verschilt niet veel van de waarde voor T_N die volgt uit de piek in χ_0 (32,55 K) en die, gevonden door Borovik-Romanov uit de kromme voor de spontane magnetisatie (32,43 K). Aan relatie IV (6) wordt als volgt voldaan:

$$1,5 \times 10^{-3} \leq 1 - T/T_N \leq 1,3 \times 10^{-2} : \beta = 0,40; D = 2,24$$

$$4 \times 10^{-4} \leq 1 - T/T_N \leq 4 \times 10^{-3} : \beta = 0,44; D = 2,80$$

Als gemiddelde is genomen: $\beta = 0,42 \pm 0,03$ en $D = 2,5 \pm 0,3$; deze waarden zijn reeds vermeld in tabel IV-3.

Om D te kunnen bepalen is σ_0 voor $T \leq 4,2$ K gemeten in de Faradaybalans, zowel voor poeder II als voor een klein eenkristal (II). Extrapolatie naar $T = 0$ gaf de resultaten:

$$\text{Poeder II} : \sigma_0(0) = 1,09 \text{ eme/g}$$

$$\text{Eenkristal II: } \sigma_0(0) = 1,58 \text{ eme/g}$$

Men kan bewijzen, dat de te verwachten verhouding van bovenstaande getallen $\pi/4$ is. Hieraan is niet geheel voldaan, misschien ten gevolge van het enigszins onregelmatige verloop van de magnetisatiekrommen van eenkristal II.

Het Néelpunt, zoals dit uit de soortelijke warmte metingen van Kalinkina volgt, is opvallend veel lager dan dat, bepaald uit magnetische metingen. Tabel VI-2 laat zien, dat dit ook voor andere in dit proefschrift beschreven stoffen in meerdere of mindere mate het geval is. In hoeverre dit verschil reëel is, is nog niet duidelijk.

d. *Hysteresis*. De figuren 54 en 55 geven enige voorbeelden van hystereselussen, zoals ze in de diverse preparaten zijn gemeten. Indien na het introduceren van een TRM de verhouding van het maximaal gebruikte meetveld en het coërcitieve veld klein genoeg werd gekozen, verschenen de in par. II.3 besproken "verschoven" hystereselussen.

Het valt op, dat H_c voor het (veeldomein) eenkristal I veel kleiner is dan voor de poeders. Kennelijk is het ook bij zwakke ferromagne-

TABEL VI - 2.

Het Néelpunt van enige zwak ferromagnetische verbindingen, bepaald op magnetische wijze (T_{N^M}) en door middel van soortelijke warmte (T_{N^S}).

| Stof | (T_{N^M}) (K) | (T_{N^S}) (K) | Ref. |
|---|-------------------|-------------------|--------|
| MnCO ₃ | 32,69 | | 14 |
| | 32,55 | | 14 |
| | 32,43 | | 8 |
| | | 29,4 | 11 |
| CoCO ₃ | 17,1 | | 14 |
| | 17,5 | | 7 |
| | 18,1 | | 9 |
| | | 17,0 | 11 |
| Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 4 H ₂ O | 15,3 | | 14 |
| | 15,15 | | IV - 3 |
| | | 15,0 | 15 |
| Ni (10 ₃) ₂ · 2 H ₂ O (poeder I) | 3,04 | | 14 |
| | 3,08 | | V - 1 |
| | | 2,99 | V - 3 |

tica eenvoudiger, domeinwanden te verschuiven dan de spontane magnetisatie van eendomein korrels uit de poeders tegen de vormanisotropie in te draaien. Op het feit dat σ_r voor poeder I bij 31,72 K veel groter is dan voor poeder II, zal nog worden ingegaan.

In tabel VI-3 zijn enige meetresultaten samengevat. De laatste twee kolommen zijn hieraan toegevoegd om een vergelijking met de domeintheorie mogelijk te maken. Néel (ref. 11-14) voorspelt namelijk dat voor een verzameling willekeurig georiënteerde eendomein korrels, $\sigma_r/\sigma_s = M_r/M_s = 0,5$, en dat voor een veeldomein preparaat $M_r \approx H_c/N$. (De eerste relatie is in overeenstemming met de voorspelling dat $M_{TRM} = M_s/2$ voor $H_T \rightarrow \infty$, en de bewering dat voor grote velden $M_{TRM} = M_r$). Er is een redelijk goede overeenstemming tussen de gemeten en de verwachte waarden. Die van M_r voor het eenkristal zijn gecorrigeerd voor ontmagnetiserende effecten, waarbij voor N de waarde 3 is gebruikt.

TABEL VI - 3.

Gegevens van MnCO_3 , bepaald uit hystereselussen, en vergelijking hiervan met de domeintheorie.

| Preparaat | maximale veldsterkte (Oe) | T(K) | H_c (Oe) | M_r (eme/cm ³) | M_s (eme/cm ³) | M_r/M_s | H_c/N (eme/cm ³) |
|------------|---------------------------|-------|------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| Poeder I | ± 300 | 20,5 | 66 | 2,09 | 4,85 | 0,43 | |
| | 300 | 31,72 | 19 | 1,12 | 1,7 | 0,66 | |
| Poeder II | 1100 | 20,5 | 110 | 2,02 | 4,85 | 0,42 | |
| | 52 | 20,5 | 88 | 2,02 | 4,85 | 0,42 | |
| | 300 | 20,5 | 87 | 1,84 | 4,85 | 0,38 | |
| | 300 | 31,72 | 17 | 0,29 | 1,7 | 0,17* | |
| Eenkristal | 300 | 20,6 | 8 | 2,36 | | | 2,7 |
| | 300 | 20,6 | 8 | 2,32 | | | 2,7 |

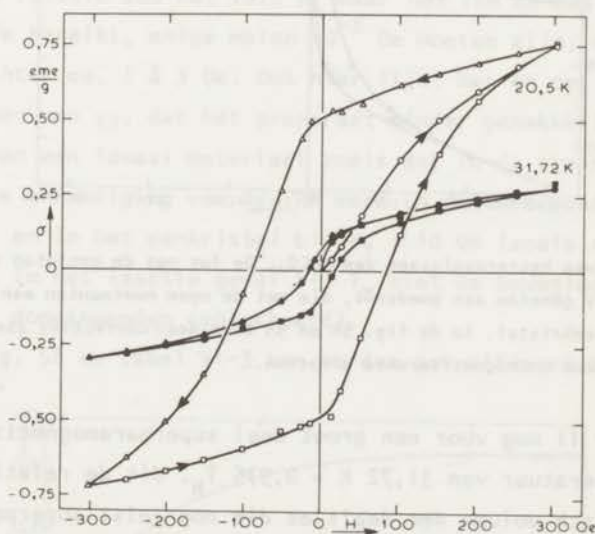


fig. 54. Twee hystereselussen, gemeten aan poeder II. Het verschil van de kleinste lus met de corresponderende van poeder I in fig. 55 wordt in de tekst besproken.

De waarde van M_r/M_s die in tabel VI-3 met een ster is aangegeven, verschilt opvallend veel van de andere getallen uit dezelfde kolom. In de betreffende hystereselus is M_r zeer klein. Waarschijnlijk was het

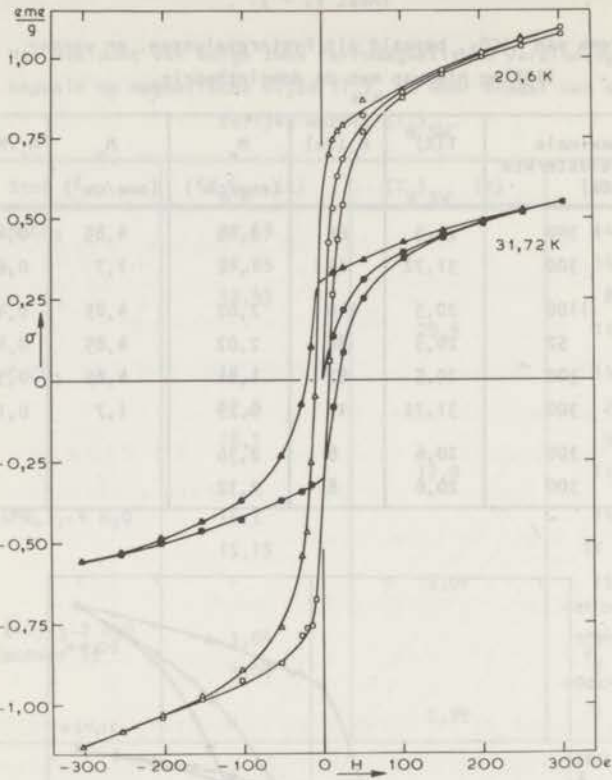


fig. 55. Twee hystereselussen van MnCO_3 . De lus met de gesloten symbolen is gemeten aan poeder I, die met de open meetpunten aan het eenkristal. In de fig. 54 en 55 zijn geen correcties aangebracht voor ontmagnetiserende effecten.

(fijne) poeder II nog voor een groot deel superparamagnetisch bij de gebruikte temperatuur van $31,72 \text{ K} = 0,975 T_N$. Uit de relatie van Néel voor het kritisch volume der deeltjes die nog juist superparamagnetisch zijn:

$$v \approx \frac{25 \text{ kT}}{M_s^2} \quad (1)$$

volgt, voor $T = 31,72 \text{ K}$ en $M_s = 1,7 \text{ eme/cm}^3$, dat de diameter $d \approx 0,4 \mu\text{m}$. Dit is niet in tegenspraak met de waargenomen grootte der deeltjes, mede gezien het feit dat de gebruikte relaties uit vrij ruwe modellen

zijn afgeleid. Aangezien de magnetisatie van een superparamagnetisch preparaat reversibel verloopt, zal slechts dat gedeelte der korrels aanleiding tot remanentie geven waarvan het spontane moment is geblokkeerd. Uit (1) blijkt ook, dat alle momenten van poeder I bij 31,72 K reeds zijn geblokkeerd.

e. TRM. Voor poeder II is bij 20,5 K nagegaan hoe σ_T varieert als functie van het veld H_T (in de gebruikte notatie is $M_{TRM} = \rho \sigma_T$). Het gedrag van het thermoremanente moment wordt beschreven door II (15). Omdat $E_k \ll E_m$ moet voor K_B de grootte $\overline{\Delta N} M_{SB}^2 / 2$ worden gesubstitueerd. Dan geldt:

$$\frac{M_{TRM}}{M_s} = \frac{1}{3} \operatorname{tgh} \left(\frac{50 H_T}{\Delta N M_{SB}} \right) \approx \frac{1}{3} \operatorname{tgh} \left(\frac{25 H_T}{M_{SB}} \right) \quad (2)$$

Volgens deze relatie zou het veld H_h waar het TRM de helft van zijn maximale waarde bereikt, enige malen 10^{-2} Oe moeten zijn; de gemeten waarde is echter ca. 1 à 3 Oe. Ook hier lijkt het er op, evenals bij het beschouwen van χ_0 , dat het preparaat minder gemakkelijk te magnetiseren is dan een ideaal materiaal zoals dat in de theorie wordt beschouwd. De verzadiging van de TRM werd in de twee poeders bereikt bij $H_T \approx 100$ Oe, en in het eenkristal bij $H_T \approx 10$ Oe (zoals reeds is opgemerkt, wordt in het laatste geval bij T_B niet de beweging der momenten, maar die der domeinwanden geblokkeerd).

Uit fig. 56 en tabel VI-3 kan worden geverifieerd dat voor poeder

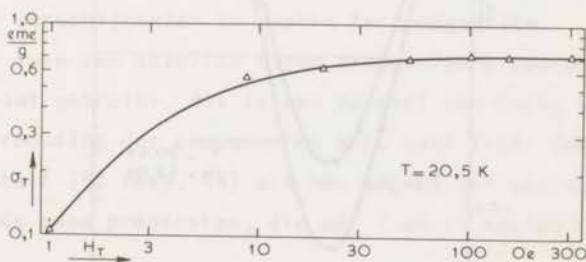


fig. 56. Het thermoremanente moment per gram als functie van het veld H_T dat tijdens het koelen aanwezig was. De punten in deze grafiek zijn verkregen volgens de in hoofdstuk V beschreven methode.

II bij 20,5 K geldt: $M_{TRM} = M_s/2$ als $H_T \rightarrow \infty$, aangezien $M_s/2 = 2,4 \text{ eme/cm}^3$ en de verzadigingswaarde van $M_{TRM} = 2,6 \text{ eme/cm}^3$.

Om een indruk te krijgen van de hardheid van het thermoremanente moment is het volgende experiment uitgevoerd: het preparaat (poeder II) werd eerst van 34,1 tot 20,6 K afgekoeld in een uitwendig veld H_T van 52 Oe, zodat een groot TRM ontstond. Hierna werd het veld afgezet en een meetveld aangebracht, waarin de magnetisatie van het preparaat werd bepaald als functie van de hoek in het horizontale vlak. De resultaten voor drie meetvelden zoals ze in fig. 57 staan, kunnen worden beschreven met de functie:

$$\sigma = A + B \sin \theta \quad (3)$$

Voor $H = 14 \text{ Oe}$ is $A = 0$: het TRM is bij deze veldsterkte nog vast aan het preparaat gebonden. Bij hogere meetvelden wordt A groter en B kleiner. Dit betekent, dat dan een deel van het TRM in de veldrichting blijft staan. Toch is, blijkens fig. 57, zelfs een veld van 252 Oe niet geheel in staat het aanwezige moment blijvend langs het veld te richten.

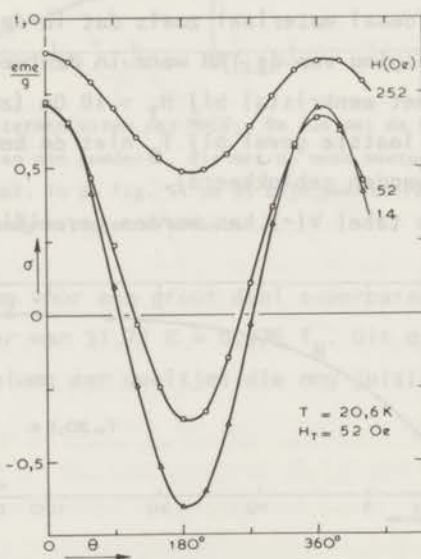


fig. 57. De magnetisatie van poeder II van $MnCO_3$ als functie van de hoek θ tussen het meetveld en de richting die het veld H_T had in het preparaat tijdens het afkoelen.

6. $MnCO_3$, samenvatting en conclusies. Statische magnetisatiemetingen bij lage veldsterkten hebben resultaten opgeleverd die goed tot redelijk overeenstemmen met resultaten die Borovik-Romanov e.a. hebben verkregen bij hogere velden. Vooral de overeenstemming in de waarde van T_N is opvallend, mede gezien de niet eenvoudige thermometrie in dit gebied. De theorie over ferromagnetische domeinen blijkt in diverse opzichten goed op te gaan. In een fijn poeder is bij $T = 0,975 T_N$ waarschijnlijk superparamagnetisme geconstateerd. De theorie van Néel verklaart echter niet alle resultaten, omdat de stof zich soms "harder" in een uitwendig veld gedraagt dan de door hem gegeven relaties suggereren. Evenals bij andere zwak ferromagnetische stoffen is de karakteristieke piek in χ_0 bij T_N waargenomen, en ook hier nam χ_0 af voor $T < T_N$, zij het minder snel dan Borovik-Romanov voorspelde.

Het thermoremanente moment in een poeder was vast aan het preparaat gebonden: een veld van 250 Oe kon het niet geheel langs het veld richten.

Evenals bij ludlamiet konden de kritische grootheden D en β worden bepaald, hoewel ook hier niet zeer nauwkeurig. Het verschil tussen deze waarden en die, gevonden in ferromagnetica en antiferromagnetica, is geenszins significant, gezien de grote verscheidenheid in resultaten die in de literatuur zijn vermeld.

7. $CoCO_3$, preparaten en oudere metingen. De nu te beschrijven experimenten vormen geen gesloten geheel, maar geven veeleer enkele voorbeelden van mogelijke verschijnselen in zwakke ferromagnetica.

Er zijn twee van dezelfde firma afkomstige preparaten basisch cobalt carbonaat gebruikt, dit is een mengsel van $CoCO_3$ en $Co(OH)_2$ waarvan de verhouding der componenten niet vast ligt. Zowel het gewichtspercentage cobalt (52 resp. 44) als het magnetisch gedrag verschilden sterk tussen de twee preparaten, die met I en II zullen worden aangegeven.

Eerder hebben Borovik-Romanov en Orlova⁷⁾ magnetische metingen uitgevoerd aan gepoederd $CoCO_3$ en Borovik-Romanov en Ozhgin⁹⁾ aan een klein eenkristal. Hun resultaten zijn samengevat in tabel VI-1.

Kalinkina¹¹⁾ bepaalde de soortelijke warmte en vond hierin bij 17,0 K de met de faseovergang samenhangende scherpe piek. De kristalstructuur is dezelfde als die van MnCO_3 ¹⁾. Alikhanov³⁾ heeft laten zien dat het enige verschil tussen de magnetische structuren van MnCO_3 en CoCO_3 eruit bestaat dat de hoek δ voor de twee stoffen 90° resp. 63° is. Kaczer⁶⁾ toonde d.m.v. torsiemetingen aan een klein eenkristal aan, dat voor $H = 0$ de vector \underline{l} in het spiegelvlak ligt, zodat dan de in par. 2 vermelde toestand II is gerealiseerd. Tevens vond hij dat de anisotropie-energie in het basale vlak goed kan worden beschreven met: $E_a = K_3 \sin^2 3\phi$. De hexagonale anisotropieconstante K_3 is sterk afhankelijk van de temperatuur; hij is 0 bij $T = T_N$ en bereikt bij $T \approx 3$ K zijn maximale waarde van 660 erg/cm^3 .

De dichtheid van CoCO_3 is $4,0 \text{ \AA } 4,1$, het molaire gewicht $118,94$.

8. CoCO_3 , experimentele resultaten.

a. *Poeder I.* Bij onderzoek met behulp van een electronenmicroscop bleek dat dit preparaat gedeeltelijk bestond uit korrels met een diameter van ca. $1 \mu\text{m}$, en gedeeltelijk uit zeer dunne naaldjes van enige malen $10^{-2} \mu\text{m}$ in doorsnede.

Zoals uit fig. 58 blijkt, vertonen de krommen van σ vs. T een maximum bij $T \approx 17,1$ K. Deze temperatuur moet bij benadering het Néel-punt aangeven. De figuren 59 en 60 laten zien, dat hysteresis en TRM aanwezig zijn. De door het introduceren van een TRM "verschoven" hysteresis is een bewijs voor de hardheid van dit moment. Fig. 60 bevestigt de bewering van Stacey (ref. 11-15) dat voor eendomein korrels (waaruit het preparaat ongetwijfeld bestaat) het TRM groter wordt als de snelheid van afkoelen kleiner is. De waarde van σ/H blijkt, vergeleken met andere zwak ferromagnetische stoffen, klein te zijn. Dit zal waarschijnlijk gedeeltelijk door verontreiniging worden veroorzaakt. Bovendien is het mogelijk dat er een continue reeks overgangspunten in de stof is, waardoor de faseovergang over een groter temperatuurgebied wordt uitgespreid, en dus het maximum in de grafiek van σ als functie van T lager en breder wordt. Tenslotte is het waarschijnlijk dat een deel van de stof (bijvoorbeeld de naaldjes) ver beneden

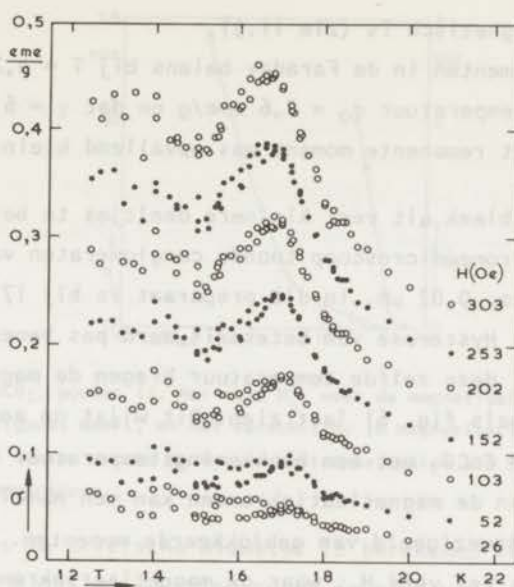


fig. 58. De magnetisatie van CoCO_3 , poeder I, bij verschillende veldsterkten als functie van de temperatuur.

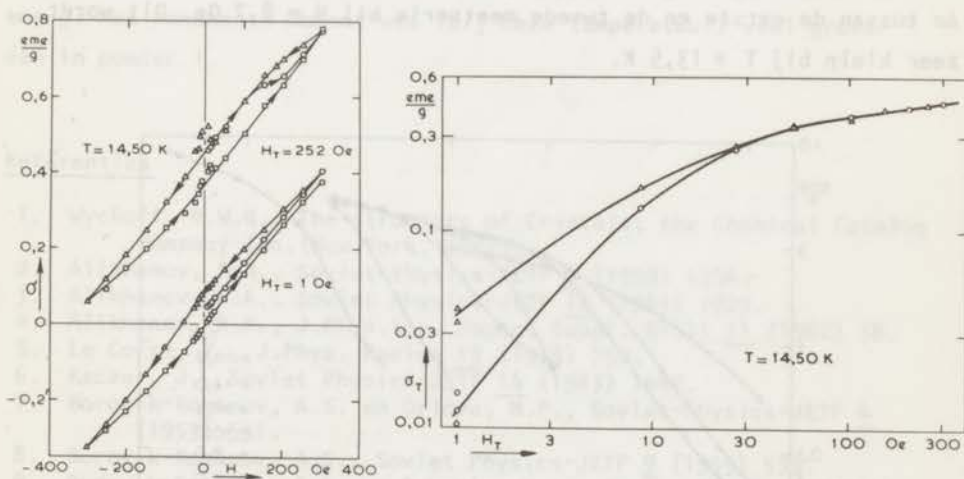


fig. 59. Twee hystereselussen gemeten aan CoCO_3 , poeder I, na afkoeling in verschillende velden H_T .

fig. 60. Het thermoremanente moment van poeder I (dat weer is bepaald zoals in hoofdstuk V is beschreven) als functie van H_T :
 O: snelle afkoeling, Δ : langzame afkoeling.

T_N nog superparamagnetisch is (zie 11.3).

Enige experimenten in de Faraday balans bij $T = 4,24$ K toonden aan dat bij deze temperatuur $\sigma_0 \approx 2,6$ eme/g en dat $\chi = 6,9 \times 10^{-4}$ eme/g voor $H > 7$ kOe. Het remanente moment was opvallend klein.

b. Poeder II. Dit bleek uit veel kleinere deeltjes te bestaan dan poeder I. De electronenmicroscop toonde conglomeraten van korrels met een diameter van ca. $0,02 \mu\text{m}$. In dit preparaat is bij 17 K geen maximum in χ_0 waargenomen. Hysterese van betekenis werd pas beneden ca. 13 K geconstateerd. Bij deze zelfde temperatuur kregen de magnetisatiekrommen een S-vorm, zoals fig. 61 laat zien. Dit wijst op een superparamagnetisch gedrag van CoCO_3 met een blokkeringstemperatuur T_B van ca. 13 K. De S-vorm van de magnetisatiekrommen kan men namelijk zien als kenmerk voor de aanwezigheid van geblokkeerde momenten.

In fig. 62 is het veld H_s , waar de magnetisatiekromme zijn buigpunt heeft, uitgezet als functie van T . Extrapolatie naar $H_s = 0$ geeft een temperatuur van 13,0 K. Fig. 62 toont ook het verschil in moment $\Delta\sigma$ tussen de eerste en de tweede meetserie bij $H = 8,7$ Oe. Dit wordt zeer klein bij $T \approx 13,5$ K.

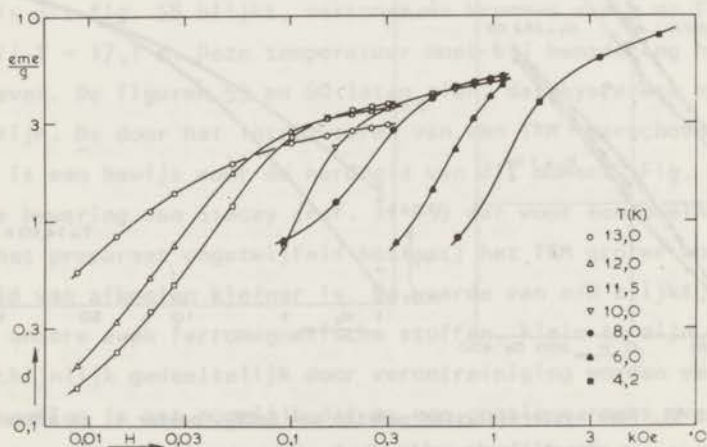


fig. 61. CoCO_3 , poeder II. De magnetisatie als functie van het veld voor verschillende temperaturen.

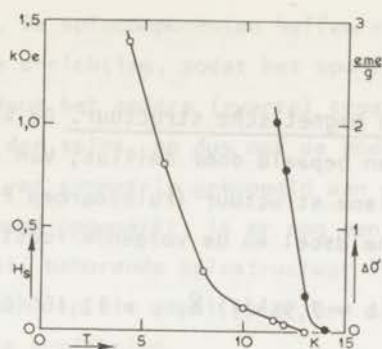


Fig. 62. CoCO_3 , poeder II. Het veld H_s , waar de magnetisatiekromme een buigpunt heeft, en het verschil $\Delta\sigma$ in magnetisatie bij $H = 8,7$ Oe tussen eerste en tweede meetserie, beide als functie van de temperatuur.

Uit (1) is de kritische diameter te berekenen voor deeltjes met $T_B \approx 13$ K : $d = 0,045 \mu\text{m}$, wat inderdaad de orde van grootte is van de waargenomen diameter der korrels ($d \approx 0,02 \mu\text{m}$).

Bij 4,24 K is voor dit poeder $\sigma_0 = 5,1$ eme/g en $\chi = 4,2 \times 10^{-4}$ eme/g. Het remanente moment was (bij deze temperatuur) veel groter dan in poeder I.

Referenties

1. Wyckoff, R.W.G., The structure of Crystals; the Chemical Catalog Company Inc. (New York, 1931).
2. Alikhanov, R.A., Soviet Physics-JETP 9 (1959) 1204.
3. Alikhanov, R.A., Soviet Physics-JETP 12 (1961) 1029.
4. Alikhanov, R.A., J.Phys.Soc. Japan, Suppl. B-III 17 (1962) 58.
5. Le Corre, Y., J.Phys. Radium 19 (1958) 750.
6. Kaczer, J., Soviet Physics-JETP 16 (1963) 1443.
7. Borovik-Romanov, A.S. en Orlova, M.P., Soviet-Physics-JETP 4 (1953) 531.
8. Borovik-Romanov, A.S., Soviet Physics-JETP 9 (1959) 539.
9. Borovik-Romanov, A.S. en Ozhogin, V.I., Soviet Physics-JETP 12 (1961) 18.
10. Farztdinov, J., Soviet Physics-Uspekhi 7 (1965) 855.
11. Kalinkina, I.N., Soviet Physics - JETP 16 (1963) 1432.
12. Brown, P.J. en Forsyth, J.B., Proc.Phys.Soc. 92 (1967) 125.
13. Zie bijv. ref. 1-25.
14. Dit proefschrift.
15. Klaaysen, F.W., wordt gepubliceerd.

VII. K_3MoCl_6 .

1. Kristalstructuur en magnetische structuur. De kristalstructuur van K_3MoCl_6 is kort geleden bepaald door Amilius, Van Laar en Rietveld¹⁾. Zij vonden een monokliene structuur (ruimtegroep $P2_1/c$) met vier moleculen K_3MoCl_6 per eenheidscel en de volgende roosterparameters:

$$a = 12,731(8) \text{ \AA}; b = 7,534(3) \text{ \AA}; c = 12,160(6) \text{ \AA}; \beta = 108,66(6)^\circ.$$

De standaarddeviatie in de laatste decimaal is tussen haakjes aangegeven.

Fig. 63 laat de projectie van een eenheidscel op het ac-vlak zien, evenals de symmetrie-elementen en de plaatsen der Mo^{3+} ionen. Er zijn twee niet-equivalente Mo^{3+} ionen; deze zijn in fig. 63 open, resp. zwart aangegeven.

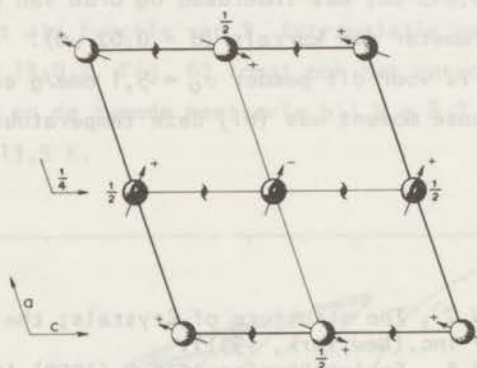


fig. 63. De kristalstructuur van K_3MoCl_6 , geprojecteerd op het ac-vlak. De twee typen Mo^{3+} ionen zijn open, resp. zwart aangegeven. Het cijfer $1/2$ bij een Mo^{3+} ion geeft de relatieve b-coördinaat aan. Tevens zijn twee mogelijke magnetische structuren getekend, $P2_1/c$ voor het open en $P2_1'/c'$ voor het zwarte type. Spincomponenten in de positieve of negatieve b-richting zijn met + en - aangeduid.

De puntgroep $2/m$ is een toegestane puntgroep. Er kan dus zwak ferromagnetisme in deze stof optreden. In fig. 63 is voor het ene (open) type ionen de meest algemene spinstructuur geschetst voor het geval dat (evenals bij ludlamiet, dat dezelfde ruimtegroep bezit) de magnetische

ruimtegroep $P2_1/c$ is. De spincomponenten heffen elkaar op in het ac -vlak, maar niet in de b -richting, zodat het spontane moment in deze richting zal staan. Voor het andere (zwarte) type ionen is de situatie analoog; de richting der spins, en dus ook de hoek van uitbuiging, zijn echter niet op grond van symmetrie gekoppeld aan die van het eerste type. Zoals bij ludlamiet werd opgemerkt, is er nog een andere groep mogelijk, n.l. $P2_1'/c'$. De hierbij behorende spinstructuur is in fig. 63 voor de zwarte ionen aangegeven. In dit geval is er een spontaan moment in het ac -vlak, en niet in de b -richting.

De beschikbare experimentele resultaten staan niet, zoals bij ludlamiet, toe een keuze te maken tussen deze twee mogelijkheden. Het is in principe zelfs mogelijk dat het ene type met de groep $P2_1/c$ en het andere met $P2_1'/c'$ moet worden beschreven.

2. Preparaat. Hiervoor is een poeder gebruikt dat werd betrokken van K & K Laboratories Inc. Aangezien dit poeder in lucht vrij snel verweert, werd het preparaat in de houder van de lucht afgesloten met een laagje paraffine.

De dichtheid is $2,50 \text{ g/cm}^3$ ²⁾, het molair gewicht 425,99.

3. Vroegere experimenten aan K_3MoCl_6 . De belangrijkste experimenten die op de hier beschreven metingen betrekking hebben, zijn uitgevoerd door Herweyer en Gijsman ³⁾ die de soortelijke warmte bepaalden tussen 1,5 en 20 K en door Van Dalen en Steenland ⁴⁾ die statische en dynamische susceptibiliteitsmetingen uitvoerden. In de soortelijke warmte werden twee duidelijke pieken waargenomen, bij 4,65 en 6,55 K. Hieruit werd geconcludeerd dat de ordening van de paramagnetische naar de volledig geordende fase in twee stappen verloopt; het ligt voor de hand deze twee stappen te associëren met het feit dat er twee typen Mo^{3+} ionen zijn. Als waarde voor het verschil in magnetische entropie tussen de geheel ongeordende en de geheel geordende toestand vonden Herweyer en Gijsman: $\Delta\tilde{S} = 10,6 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, hetgeen 8% minder is dan $R \ln(2S + 1)$ voor $S = 3/2$. Deze waarde van $\Delta\tilde{S}$ en de hieronder vermelde waarde van de Curie-constante duiden er op dat K_3MoCl_6 zich gedraagt als een ioni-

sche verbinding met Mo^{3+} ionen. Mo heeft immers een $4d^5s$ elektronenconfiguratie, zodat in Mo^{3+} volgens de regel van Hund de drie ongepaarde elektronen een totale spin S van $3/2$ zouden moeten geven.

Bij de statische magnetisatiemetingen⁴⁾ bleek, dat de stof voor $T > 15$ K een Curie-Weiss wet volgt, die kan worden beschreven met: $S = 3/2$, $g_{\text{eff}} = 1,87$ en $\theta = -5\text{K}$. Er treedt in het He gebied een spontaan moment op dat nul schijnt te worden voor $T \approx 5\text{K}$. Bij 0 K is $\sigma_0 \approx 0,1 \mu_B$ per ion, d.i. $1,3 \text{ eme/g}$.

De dynamische susceptibiliteit⁴⁾ verloopt gecompliceerd als functie van de temperatuur en de frequentie. De resultaten konden kwalitatief worden verklaard uit het model van een ordening in twee stappen, waarbij de nog niet geordende spins zich onder invloed van superexchange-wisselwerking antiparallel richten ten opzichte van de dichtstbijzijnde reeds geordende spins, die een antiferromagnetisch rooster vormen.

4. Experimentele resultaten. Deze werden alle verkregen met behulp van de koppelbalans, ook die in het paramagnetische gebied. Uit fig. 64 blijkt dat de aldus bepaalde χ voor $T > 7$ K kan worden beschreven met een Curie-Weiss wet waarin $S = 3/2$, $g_{\text{eff}} = 2,08$ en $\theta = -7,5$ K, zij het dat aan deze waarden geen grote nauwkeurigheid mag worden toegekend (zie par. III.8). In het temperatuurgebied tussen 3,8 en 7 K is χ_0 bepaald; hiervoor waren slechts de metingen bij velden < 14 Oe bruikbaar.

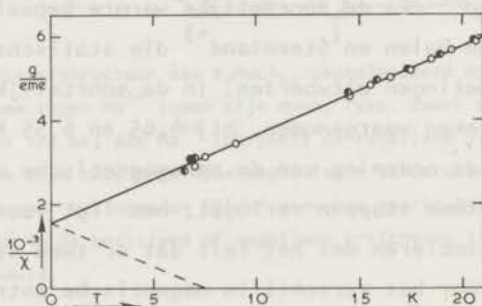


fig. 64. De reciproke susceptibiliteit, bepaald met de koppelbalans, als functie van de temperatuur. De open meetpunten geven de resultaten aan van metingen met de spoelmagneet, de half gesloten hebben betrekking op de ijzerkernmagneet.

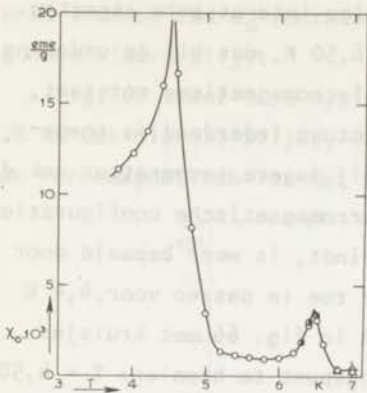


fig. 65. De beginhelling χ_0 van de magnetisatiekrommen van K_3MoCl_6 als functie van T . Verschillende symbolen hebben betrekking op verschillende meetseries.

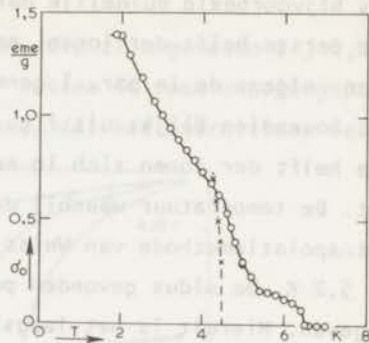


fig. 66. De afgesneden stukken σ_0 , verkregen uit extrapolatie van de metingen bij hoogste velden van de ijzerkernmagneet (de hier aangegeven σ_0 hoeft niet gelijk te zijn aan de spontane magnetisatie). De kruisjes geven punten aan, verkregen door de extrapolatiemethode van Weiss en Forrer toe te passen voor temperaturen tussen 4,4 en 5,2 K.

Zoals fig. 65 laat zien, zijn er twee zeer duidelijke maxima, n.l. bij 6,47 en 4,53 K. Dit is een aanduiding voor een ordening in twee stappen. Zoals uit vorige hoofdstukken is gebleken, is het optreden van een piek in χ_0 een karakteristiek verschijnsel bij het ontstaan van zwak ferromagnetisme. Op grond van fig. 65 kan dan ook reeds worden voorspeld dat bij beide Néel temperaturen een spontaan moment zal ontstaan. De waarde van χ_0 is van dezelfde orde van grootte als bij poeder I van $MnCO_3$, n.l. ca. 15×10^{-3} eme/g, of: $0,037$ eme/cm³. Ook in K_3MoCl_6 blijft de waarde van χ_0 dus ver beneden de bovengrens van ca. $0,14$ eme/cm³, genoemd in hoofdstuk V. (Aangezien hier tussen de twee overgangspunten slechts de helft der spins is geordend, moet in dit gebied voor χ_0 een waarde $< 0,07$ eme/cm³ worden verwacht.)

In de ijzerkernmagneet is getracht, voor $H \leq 1122$ Oe, de spontane magnetisatie te bepalen als functie van de temperatuur. Uit fig. 66, en ook uit ref. 4 volgt, dat bij 1100 Oe niet steeds de verzadi-

ging was bereikt. Toch vertoont fig. 66 enige interessante aspecten. Het is bijvoorbeeld duidelijk dat bij $T = 6,50$ K, dus bij de ordening van de eerste helft der ionen, reeds zwak ferromagnetisme ontstaat, hetgeen volgens de in par. 1 genoemde structuur inderdaad is toegeestaan. Bovendien blijkt uit fig. 66, dat bij lagere temperatuur ook de tweede helft der ionen zich in een zwak ferromagnetische configuratie ordent. De temperatuur waarbij dit plaatsvindt, is weer bepaald door de extrapolatiemethode van Weiss en Forrer toe te passen voor $4,4$ K $\leq T \leq 5,2$ K. De aldus gevonden punten zijn in fig. 66 met kruisjes aangegeven. Hieruit is het laagste overgangspunt te bepalen: $T = 4,50$ K. Dank zij de omstandigheid dat σ_0 tussen $4,50$ K en $6,50$ K zo klein is, leidt deze methode tot een bevredigend resultaat. De knik in de kromme van " σ_0 " bij $T = 4,55$ K is nog een extra aanduiding voor het bestaan van dit tweede overgangspunt. In tabel VII-1 zijn de gegevens over de twee overgangspunten samengevat.

De waarde van σ_0 voor $T \leq 2,0$ K, $1,39$ eme/g, is in goede overeenstemming met het door Van Dalen en Steenland vermelde moment bij 0 K: $0,1 \mu_B$ per ion, of $1,3$ eme/g.

Alle in hoofdstuk 1 genoemde oorzaken voor het ontstaan van zwak ferromagnetisme kunnen in K_3MoCl_6 een rol spelen. Met behulp van de hier gebruikte macroscopische meetmethoden is er echter geen uitspraak te doen over de relatieve invloed van deze oorzaken, zodat ook de zeer

TABEL VII-1.

De twee overgangspunten in K_3MoCl_6 , op verschillende manieren bepaald.

| Auteur | Overgangstemperatuur (K) | | Wijze van bepalen |
|---|--------------------------|------|---|
| Herweyer en Gijsman ³⁾ Dit proefschrift | 6,55 | 4,65 | Soortelijke warmte |
| | 6,50 | 4,50 | $\sigma_0 = 0$ |
| | | 4,55 | $\sigma_0 = 0$ (Weiss en Forrer) |
| | 6,47 | 4,53 | Knik in kromme voor σ_0 Scherp max. in χ_0 |

sterke toename van σ_0 zodra het tweede stel Mo^{3+} ionen ordent, voorlopig onverklaard blijft.

Fig. 67 toont twee hystereselussen, die zijn gemeten bij 6,00 resp. 4,28 K. Ook hieruit blijkt, dat de stof tussen de twee overgangspunten zwak ferromagnetisch is. Het is opvallend, dat het coërcitieve veld

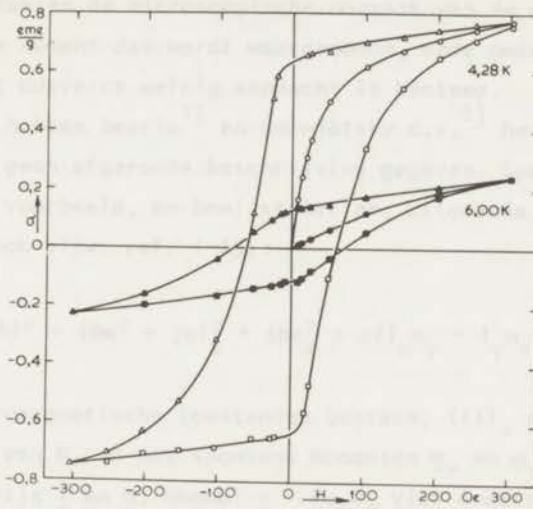


fig. 67. Twee hystereselussen, gemeten aan K_3MoCl_6 .

kleiner wordt met afnemende temperatuur. Mogelijk is de afmeting der korrels (die niet is bepaald) in de buurt van de grens d_0 tussen één- en meerdomein korrels. Deze grootte, die evenredig is met E_w/M_S^2 , kan zeer wel in waarde afnemen bij dalende temperatuur, zodat er dan steeds meer korrels met domeinwanden zouden ontstaan. Dit kan dan gepaard gaan met een daling van H_C .

Ook in K_3MoCl_6 ontstonden "verschoven" hystereselussen indien de verhouding tussen het maximaal gebruikte meetveld en H_C klein genoeg was.

Bij $T = 4,30$ K is het TRM bepaald als functie van H_T ; de verzadigingswaarde voor $H_T \rightarrow \infty$ was ca. 0,65 eme/g. Deze waarde komt goed overeen met die van σ_r bij dezelfde temperatuur. Aan de relatie $\sigma_r = \sigma_0/2$ wordt niet voldaan, waarschijnlijk doordat de gebruikte meetvelden niet hoog genoeg waren om de echte waarde van σ_0 te bepalen; deze laatste is ongetwijfeld groter dan de in fig. 66 aangegeven waarde.

Referenties

1. Amilius, Z., Van Laar, B. en Rietveld, H.M., Acta Cryst. B25 (1969) 400.
2. Tjabbes, B.Th., Proc.Kon.Acad.Wetensch. 35 (1932) 693.
3. Herweyer, A. en Gijsman, H.M., Physica 36 (1967) 269.
4. Van Dalen, P.A. en Steenland, M.J., Physica 36 (1967) 275.

VIII. DE ORDENING VAN ZWAK FERROMAGNETISCHE MOMENTEN.

In hoofdstuk I zijn de oorzaken en mechanismen ter sprake gekomen waardoor in een antiferromagnetische stof ongecompenseerde momenten kunnen ontstaan. In dit hoofdstuk zal nog nader worden ingegaan op de samenhang tussen de microscopische oorzaak van de uitbuiging en het macroscopische moment dat wordt waargenomen, mede omdat hieraan in de literatuur tot dusverre weinig aandacht is besteed.

Onlangs hebben Searle¹⁾ en Gorodetsky c.s.²⁾ het probleem besproken, maar nog geen afgeronde beschrijving gegeven. Searle neemt $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ als voorbeeld, en bewijst dat er, uitgaande van de vrije enthalpie (zie ook bijv. ref. 1-13):

$$G_{\pm} = \frac{1}{2}A l^2 + \frac{1}{2}B m^2 + \frac{1}{2}\alpha l_z^2 + \frac{1}{2}\beta m_z^2 \pm \beta(l_x m_y - l_y m_x) + \frac{1}{4}c l^4 \quad (1)$$

twee zwak ferromagnetische toestanden bestaan, $(II)_+$ en $(II)_-$ met dezelfde waarde van G , en met spontane momenten \underline{m}_+ en \underline{m}_- , waarbij $\underline{m}_+ = -\underline{m}_-$. Hierin zijn l en m , hoewel $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ vier onderroosters heeft, analoog gedefinieerd als in 1(4). G is invariant voor alle operaties, corresponderende met de kristallografische ruimtegroep, of er nu in de vijfde term van (1) $+\beta$ of $-\beta$ staat. Op grond hiervan schreef Searle de Dzialoshinskii-Moriya wisselwerking (zie ook 1.8) als:

$$\pm \underline{d} \cdot \underline{S}_1 \times \underline{S}_2 \quad (2)$$

waarin beide tekens zijn toegestaan. Toch wordt een spontaan moment (te beschrijven met $\underline{D} \cdot \underline{M}_1 \times \underline{M}_2$) $\neq 0$ gemeten. Searle concludeert hieruit, dat er een wisselwerking is tussen de microscopische \underline{d} vectoren waardoor deze parallel worden gericht, ongeveer op dezelfde wijze als de spins in een ferromagnetische stof worden gericht. Hij stelt voor, de macroscopische vector \underline{D} te vervangen door $\langle \underline{D} \rangle = \underline{D} f$, waarbij \underline{D} de waarde is van $\langle \underline{D} \rangle$ bij 0 K, en f een statistische ordeningsfunctie, die 0 is bij $T = T_N$ en 1 bij $T = 0$ K. Deze suggestie houdt onder meer in, dat de \underline{d} vectoren in naburige domeinen tegengesteld gericht kunnen

zijn. Gorodetsky c.s. bestrijden deze opvattingen op grond van de volgende twee argumenten:

- (a) De in de spinhamiltoniaan optredende parameters worden bepaald door de kristalstructuur, en moeten in het gehele kristal dezelfde zijn.
- (b) De hamiltoniaan is invariant voor tijdomkeer en alle symmetrie-operaties van de ruimtgroep van het kristal.

Argument (a) wordt gebruikt om aan te voeren, dat het niet geoorloofd is, tegelijkertijd G_+ en G_- te gebruiken om éénkristal te beschrijven: het teken van \underline{d} ligt vast, zodra een stel assen is gekozen. Argument (b) weerlegt volgens Gorodetsky c.s. de bewering dat \underline{m}_+ en \underline{m}_- gelijktijdig kunnen voorkomen. Tevens zou (b) de onmogelijkheid aantonen van het model voor een 180° domeinwand in $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ dat door Eaton e.a.³⁾ is voorgesteld. (In deze wand verandert niet \underline{l} , maar \underline{m} van richting, zodat in aangrenzende domeinen \underline{D} tegengesteld is gericht.) De kritiek van Gorodetsky c.s. is aanvechtbaar, aangezien symmetrie-overwegingen (inclusief invarianties voor tijdomkeer) nooit kunnen gelden voor een "storing" in een structuur als een domeinwand, evenmin als kristallografische symmetrie-argumenten voorschriften kunnen geven over bijv. dislocaties in het rooster. Tevens lijkt het moeilijk vol te houden, dat bij $T = T_N$ onmogelijk spontaan \underline{d} vectoren kunnen ontstaan die in verschillende delen van het kristal tegengesteld zijn gericht, gezien de gelijke kansen die *a priori* voor die twee richtingen aanwezig zijn. Afgezien hiervan hangt de richting van \underline{D} niet noodzakelijk samen met die van het spontane moment \underline{M}_O : wanneer slechts \underline{M}_1 en \underline{M}_2 beide 180° draaien, keert \underline{M}_O van teken om bij gelijkblijvende energie.

In ref. 2 wordt ook nog opgemerkt, dat in enige orthoferrieten van de zeldzame aardmetalen⁴⁾ en in $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{5,6)} de verhouding tussen het spontane moment en de onderroostermagnetisatie onafhankelijk is van de temperatuur. Hieruit is eenvoudig in te zien dat dan

$$f(T) \sin \phi(T) = \text{constant} \quad (3)$$

waarin $f(T)$ de door Searle voorgestelde ordeningsfunctie is en $\phi(T)$ de hoek van uitbuiging van de onderroosters. Betrekking (3) kan, in verband met de definitie van f , slechts inhouden dat $f = 1$ en dat ϕ niet van T afhangt.

Uit het bovenstaande blijkt het reeds in hoofdstuk I genoemde na-
deel van het gebruik van de vector \underline{d} anders dan voor formele beschrij-
ving: de opmerking van Searle dat de microscopische \underline{d} vectoren gaan or-
denen zegt weinig, en kan tot misverstanden leiden. De enige elementen
die kunnen ordenen, zijn de aanwezige magnetische momenten; te verklar-
en blijft het feit waarom $f = 1$, d.w.z. waarom de "ferromagnetische
component" even snel ordent als de antiferromagnetische component.

Dit probleem is het eenvoudigst te beschouwen, wanneer een geval
met "single ion anisotropy" als voorbeeld wordt genomen. Deze wordt be-
schreven met de relaties (13a), (14a) en (15a). In bijvoorbeeld het
tetragonale NiF_2 , ruimtgroep $P4_2/mnm$, vindt de antiferromagnetische or-
dening plaats langs de a - of b -as, maar de voorkeursrichtingen van de
spins liggen langs de x - en y -as (zie I.8, en ook Moriya, ref. I-16).
In fig. 68 is een projectie van de structuur van NiF_2 op het ab -vlak
gegeven. In deze zwak ferromagnetische stof moeten de magnetische en
kristallografische eenheidscellen identiek zijn (I.6), zodat er in
 NiF_2 slechts twee onderroosters, I en II, kunnen bestaan. De spins hier-
van bevinden zich resp. op de hoekpunten en in het centrum van de een-
heidscel. Onderstel bijvoorbeeld dat voor type I de y -as voorkeursrich-
ting is, en voor type II de x -as. Tevens is voor de linker figuur aange-
nomen, dat de spins van II langs de positieve, en die van I langs de
negatieve b -as zijn gericht, en voor de rechter het tegenovergestelde.
De uitbuiging uit de antiparallelle configuratie, veroorzaakt door de

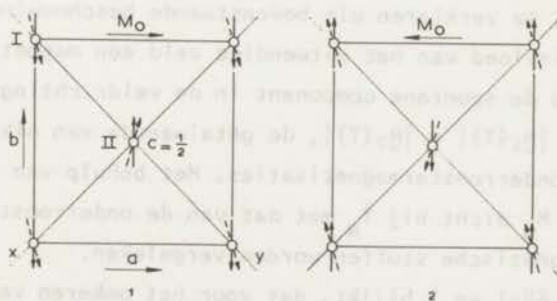


fig. 68. De structuur van NiF_2 , geprojecteerd op het ab -vlak. Er is
ondersteld dat voor onderrooster I de y -as, en voor II de
 x -as voorkeursrichting is.

kristalanisotropie, vindt nu steeds zodanig plaats, dat de hoek tussen de spins en hun eigen voorkeursrichting iets kleiner dan 45° wordt. Het is duidelijk dat op deze wijze in de situatie van fig. 68-1 een spontaan moment langs de positieve, in die van fig. 68-2 langs de negatieve a-as verschijnt. (Voor het geval dat een andere keuze wordt gedaan, is de situatie geheel analoog, al kan het spontane moment in een andere richting staan.)

Bij T_N ontstaat de geordende antiferromagnetische toestand, waarbij het kristal een keus maakt t.a.v. de richtingen der spins van I en II. Dit houdt volgens het bovenstaande in: een parallelle oriëntatie van niet-gecompenseerde kleine momenten, die zich uitstrekt over het gehele gebied van het betrokken antiferromagnetische domein. Doordat ieder domein nu een spontaan moment bezit, zal de domeintheorie in eerste benadering moeten opgaan. Tevens kunnen op deze wijze ook andere, typisch ferromagnetische gedragingen (hysterese, $\chi_0 = N^{-1}$ in een groot eenkristal) worden verklaard.

Het geval van anisotrope exchange-wisselwerking, beschreven door I(13b), (14b) en (15b) is niet zo eenvoudig voor te stellen als het "single ion" geval van NiF_2 in fig. 68. Het lijkt waarschijnlijk, dat ook hier een proces plaatsvindt, waarbij door de keus van de spinrichting op zekere roosterplaats deze spin onvermijdelijk in een specifieke richting wordt uitgebogen.

De constante verhouding tussen spontaan moment en onderroostermagnetisatie is te verklaren uit bovenstaande beschouwing: indien het kristal onder invloed van het uitwendige veld een magnetisch eendomein is geworden, is de spontane component in de veldrichting: $2M_0(T) \sin \phi$, waarin $M_0(T) = |M_1(T)| = |M_2(T)|$, de getalwaarde van elk der antiferromagnetische onderroostermagnetisaties. Met behulp van tabel IV-3 kan het gedrag van M_0 dicht bij T_N met dat van de onderroostermagnetisatie in antiferromagnetische stoffen worden vergeleken.

Uit fig. 68-1 en 2 blijkt, dat voor het omkeren van het spontane moment de twee onderroostermagnetisaties M_1 en M_2 over 180° moeten worden gedraaid. Het uitbuigen ervan over een hoek -2ϕ onder invloed van een uitwendig veld leidt tot een situatie die energetisch niet equi-

valent is met de oorspronkelijke. Deze omstandigheid, die ook door Joenk⁷⁾ is vermeld, is er de oorzaak van dat de coërcitieve velden in zwak ferromagnetische stoffen zeer aanzienlijke waarden kunnen bereiken.

Resumerend: In het geval van zwak ferromagnetisme hebben we te maken met kleine, ongecompenseerde momenten die spontaan parallel ordenen. Dit gebeurt niet onder invloed van exchange-wisselwerkingen tussen deze momentjes, maar het wordt in een deel der gevallen, bijv. in NiF_2 , veroorzaakt door het feit dat een spin ten gevolge van anisotropiekrachten een uitbuiging in een zeer wel bepaalde richting krijgt, zodra hij een antiferromagnetische ordeningsrichting heeft gekregen. Vermoedelijk is in andere gevallen van zwak ferromagnetisme een analoog, maar minder duidelijk aan te geven mechanisme werkzaam.

Referenties

1. Searle, C.W., Phys.Rev. Letters 21 (1968) 741.
2. Gorodetsky, G., Levinson, L.M. en Tenenbaum, Y., Phys.Rev. 180 (1969) 627.
3. Eaton, J.A., Morrish, A.H. en Searle, C.W., Phys. Letters 26A (1968) 520.
4. Treves, D., J.Appl.Phys. 36 (1965) 1033.
5. Néel, L. en Pauthenet, R., CR 234 (1952) 2172.
6. Van der Woude, F., Proefschrift, Groningen (1966)
7. Joenk, R.J., J.Appl.Phys. 35 (1964) 919.

SYNOPSIS.

This thesis is essentially a report of static magnetization measurements, in particular at low field strengths, on several weak ferromagnetic substances.

The question of whether the partial ferromagnetic behaviour of some antiferromagnetic compounds, for example α -Fe₂O₃, is an intrinsic property of the material or not, has remained unsolved for many years. In chapter I it is mentioned that in 1957 Dzialoshinskii showed by symmetry arguments that this so called weak ferromagnetism may originate spontaneously by means of a small canting of the sublattice magnetizations. Using Landau's theory of second order phase transitions, he gave a description of the possible spin configurations and the behaviour of the magnetic moment as a function of field strength. A few years later Moriya expressed some magnetic properties in atomic quantities like spin-orbit coupling constants, g-factors and anisotropy constants. A review of these theories is given, as well as other theoretical results concerning the magnetic behaviour of weak ferromagnets. Attention is paid to symmetry arguments in magnetic systems, and to the predictions of possible spin structures on the basis of these arguments.

Chapter II contains a survey of the most important features of ferromagnetism and antiferromagnetism.

In chapter III the two magnetic balances which were used for the measurements are described, and their precisions are considered. With a Faraday balance measurements could be performed in the region between 1.6 and 17.6 kOe, whereas with the newly built "couple balance" reliable results were obtained at field strengths down to a few oersteds. The latter apparatus was used in particular for the investigation of the properties of weak ferromagnets at low field strengths.

In the chapters IV, V, VI and VII the results of static magnetization measurements are reported for five substances: Fe₃(PO₄)₂·4H₂O (ludlamite), β -Ni(IO₃)₂·2H₂O, MnCO₃ (rhodochrosite), CoCO₃ and K₃MoCl₆. By means of the couple balance properties have been investigated which

are characteristic for ferromagnets at low field strengths, such as the behaviour of χ_0 (the limiting value of the susceptibility at $H = 0$) and thermoremanent moments (TRM). A TRM arises if a sample is cooled through the Néel temperature T_N while at the same time a field H_T is applied. Hysteresis was also investigated in detail, sometimes after the introduction of a TRM.

The domain theory, developed for ferromagnetic substances, is compared with the experimental results obtained on weak ferromagnets wherever it was possible; in most cases good agreement between this theory and the experiments was found. It is observed that in two multi-domain single crystals χ_0 was equal to N^{-1} for $T \leq T_N$, whereas in the powders χ_0 never reached its maximum value. This latter fact is probably due to the influence of anisotropy and impurities in the (mostly single domain) grains.

The critical behaviour of the spontaneous magnetization near T_N , often described by: $\sigma_0(T)/\sigma_0(0) = D(1 - T/T_c)^\beta$, has been investigated in two cases. The values, found for D and β are comparable with those, generally found for ferromagnets, antiferromagnets and weak ferromagnets.

The high-field measurements were, among other things, used to obtain information about the magnetic behaviour far above the Néel temperature. The samples for which these measurements were performed, obeyed a Curie-Weiss law with negative θ .

In chapter VIII the ordering of the individual weak ferromagnetic moments into a macroscopic moment is considered explicitly for the relatively simple case of NiF_2 . It is argued that this ordering is due to the fact that, once the antiferromagnetic ordering has started, all moments turn to one specific direction. In this way an uncompensated moment is created, not by exchange but by anisotropy forces. It is supposed that in other cases a similar mechanism causes the macroscopic spontaneous moment. As a consequence, it should be expected that the spontaneous moment is proportional to the sublattice magnetizations.

Op verzoek van de faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een overzicht van mijn studie.

Nadat ik in 1956 het diploma Gymnasium-B had behaald aan het Huygens Lyceum te Voorburg, ben ik mijn studie begonnen aan de Rijksuniversiteit te Leiden. In 1960 legde ik het candidaatsexamen A' af in de Natuur- en Wiskunde met Sterrenkunde als bijvak, en in 1963 het doctoraalexamen. Vanaf september 1960 ben ik werkzaam geweest in de werkgroep "magnetische susceptibiliteiten" onder leiding van Prof. Dr. J. van den Handel.

Sinds 1962 heb ik diverse functies vervuld bij het natuurkunde practicum voor precandidaten.

De in dit proefschrift beschreven serie experimenten is uitgevoerd in samenwerking met verschillende medewerkers; achtereenvolgens hebben drs. J.J. Giesen, de heer L.M.W.A. Pimmelaar, mej. drs. J.B.A.A. Elemans en de heer S.R. Brouwer belangrijke bijdragen geleverd tot het welslagen en de uitwerking hiervan. Dr. P. Hartman was zeer behulpzaam bij het ophelderen van enige problemen op kristallografisch gebied. De preparaten kobaltcarbonaat konden, dank zij de medewerking van Dr. W.Th. Daems en de heer P.H. Cambier, worden onderzocht in het Laboratorium voor Electronenmicroscopie te Leiden.

De heren D. de Jong en W. Elbers zorgden steeds voor de noodzakelijke cryogene voorzieningen, de constructie van de koppelbalans geschiedde onder leiding van de heer J.W. Groenewold, en de heren A.R.B. Gerritse en C.J. van Klink waren altijd bereid, glastechnische problemen op te lossen. Een preparaat nikkeljodaat is vervaardigd door Mevr. M.A. Otten-Scholten, die tevens aan andere preparaten de nodige chemische analyses verrichtte. Alle tekeningen zijn vervaardigd door de heer W.F. Tegelaar, het typewerk werd op vaardige wijze uitgevoerd door enige medewerksters van de administratieve staf.

