

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА



№ 6 — 1963



К. М. БОЛЬШОВА, Т. А. ЕЛКИНА

О ВЯЗКОМ ПОВЕДЕНИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В Мп—Fe ФЕРРИТАХ

По кривым нарастания намагниченности со временем в Мп—Fe ферритах, обладающих огромной магнитной вязкостью при низких температурах, проведена оценка величины энергии активации и спектра времен релаксации. Исследованные составы содержали избыток марганца, один из составов имел малую присадку кобальта. Получено, что энергия активации E_a состава с кобальтом выше (0,32 эв в составе с Со и 0,23 эв в составе без Со). Порядок величины полученных значений E_a указывает на электронную диффузию, как на наиболее вероятный механизм установления направленного упорядочения ионов, в ходе которого проявляется вязкость. Спектр времен релаксации в составе с Со значительно шире, а сами времена значительно больше, чем в составе без Со. Полученные экспериментальные данные заставляют предположить, что в составе с кобальтом сами ионы Со также участвуют в создании направленного упорядочения.

Введение

Магнитное последствие диффузионной природы как в сплавах, так и в ферритах проявляется в вязкости, дизаккомодации проницаемости, перминварном эффекте, эффекте магнитного отжига, а также в появлении максимума на температурной кривой фактора потерь.

Перечисленные явления наблюдались, правда, не одновременно на твердых растворах внедрения (Fe—C, Fe—N), твердых растворах замещения (Fe—Si, Fe—Ni, Fe—V, Fe—Mo, Fe—Co—Ni и др.), а также на различных ферритах. В настоящее время те или иные эффекты магнитного последствия обнаружены и детально изучены на большом числе систем ферритов, таких как Fe—Co, Fe—Ni, Мп—Fe, Mg—Mn, Mg—Cu, почти на всех магнитно-мягких ферритах с добавками кобальта и др. В отличие от сплавов, в ферритах диффузионное последствие наблюдается не только при высоких, но и при низких температурах (Мп—Fe, Mg—Mn, Mg—Cu).

Теория диффузионной вязкости, объясняющая в основном все эффекты магнитного последствия, была сформулирована Неелем в 1951 г. [1] для сплавов внедрения, а в 1959 г. им же распространена на сплавы замещения и ферриты [2]. Эта теория известна под названием теории направленного упорядочения. В дальнейшем основные идеи этой теории были использованы Биорчи, Ферро и Монталенти [3] для количественного объяснения магнитной вязкости в различных сплавах замещения.

С точки зрения теории Нееля, все эффекты магнитного последствия объясняются возникновением одноосной анизотропии внутри каждого домена, если образец охлаждался в отсутствие поля, или одного общего для всех доменов направления легкого намагничивания, если образец охлаждался в достаточно сильном поле.

В первом случае одноосная анизотропия определяется внутренним магнитным полем, т. е. ее направление в каждом домене совпадает с направлением вектора намагниченности данного домена. Во втором случае направление одноосной анизотропии совпадает с направлением внешнего магнитного поля, если оно действует на материал в процессе охлаждения и если оно достаточно велико, чтобы установить в своем направлении векторы намагниченности отдельных доменов.

Одноосная анизотропия в сплавах внедрения возникает вследствие анизотропного распределения атомов по междоузлиям одной определенной оси типа [100]. В сплавах замещения имеет место анизотропное распределение пар атомов.

Анизотропия распределения возникает вследствие энергетической неравноценности различных атомных распределений при наличии спонтанной намагниченности. Следуя Неелю, это явление можно описать, считая, что существует энергия взаимодействия пар растворенных (или внедренных) атомов с намагниченностью. В расчете на один внедренный атом (или пару растворенных) энергия взаимодействия имеет вид

$$E = -\omega \cos^2 \varphi, \quad (1)$$

где φ — угол между осью типа [100], на которой сидит внедренный атом, и \vec{I}_s (или соответственно угол между осью, образованной парой растворенных атомов, и \vec{I}_s).

Теория направленного упорядочения применима и к ферритам, в которых октаэдрические места распределены между двумя и более группами катионов. Каждое октаэдрическое место лежит на оси симметрии третьего порядка, которая параллельна какой-либо из пространственных диагоналей куба. Следовательно, все B -места можно подразделить на 4 категории (4 класса), которые в среднем одинаково заняты катионами обеих групп. Однако при анизотропной обработке может возникнуть направленное упорядочение, в результате различного заселения катионами этих 4 классов B -мест, если существует энергия типа (1) (для ферритов φ — угол между тригональной осью и \vec{I}_s).

В отличие от сплавов в ферритах может происходить не только направленное упорядочение ионов, которые могут меняться местами непосредственно или через посредство вакансий, но и электронов. Процесс диффузии атомов в сплавах, а также катионов и электронов в ферритах, идет во времени и требует преодоления потенциального барьера, а следовательно, затраты энергии активации ϵ . Равновесная конфигурация в распределении катионов будет достигаться по экспоненциальному закону с временной постоянной τ (временем релаксации), удовлетворяющей уравнению

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\epsilon}{kT}}. \quad (2)$$

Правда, опыт показывает, что единственная временная константа τ только в исключительных случаях подходит для описания этого явления. Как правило, во всех явлениях диффузионного магнитного последствия наблюдается спектр временных констант, лежащий внутри некоторого интервала.

Для того чтобы во время опыта равновесие действительно достиглось, необходимо, чтобы продолжительность эксперимента t была сравнима с временем релаксации τ (т. е. $t \geq \tau$).

Это значит, что диффузия может наблюдаться только в определенном температурном интервале. Ниже этого интервала температур вследствие малых скоростей диффузии и очень больших времен релаксации (по сравнению с продолжительностью эксперимента) направленное упорядочение практически не возникает. Выше этого интервала температур вследствие малости времен релаксации, вызванных большими скоростями диффузии, направленное упорядочение происходит очень быстро — раньше, чем удается произвести первое измерение.

Экспериментальные результаты

В предшествующих работах авторов [4] было показано, что Mn—Fe ферриты с избытком марганца (особенно с небольшой присадкой кобальта) обладают огромной вязкостью в низких температурах как при намагничивании, так и при перемагничивании в статических полях. Область температур, где проявляется вязкость, ограничена высокими и низкими температурами. На всех исследованных составах при охлаждении до низких температур без поля были получены перминварные петли, а в поле — прямоугольные петли. Другими словами, исследованные составы подвержены термомагнитной обработке. По кривым вязкого нарастания индукции со временем в статических полях можно оценить энергию активации, так как величина энергии активации тесно связана с механизмом диффузии, ответственным за установление одноосной анизотропии.

Экспериментальные данные, приведенные далее, относятся к двум образцам следующих составов: образец IV (1) $Mn_{1,8} Fe_{1,2} O_4$, образец IV (2) $Mn_{1,75} Co_{0,5} Fe_{1,2} O_4$.

Для определения энергии активации использовались опытные данные, относящиеся к вязкому поведению намагниченности при различных температурах и магнитных полях.

Образец размагничивался при комнатной температуре, охлаждался до заданной низкой температуры, выдерживался 30 минут при этой температуре, затем включалось поле и баллистическим методом измерялся рост намагниченности со временем. Кривые $I(t)$ вначале снимались в одном и том же поле, но при разных температурах (рис. 1), а затем при одной и той же температуре, но в разных полях (рис. 2). Как видно из рис. 1, при температуре -60° для состава с кобальтом IV (2) вязкость уже почти не проявляется. Следовательно, в процессе размагничивания при комнатной температуре практически мгновенно устанавливается направленное упорядочение в каждом домене, связанное с направлением I_s . Если магнитное поле включается при температуре ниже -60° , то диффузия электронов, обусловленная изменением направления I_s в доменах, происходит (как показывает опыт) тем медленнее, чем ближе температура опыта к -130° . Однако (см. рис. 1) ни при какой низкой температуре (измерения производились до температуры жидкого азота) диффузия не замораживается полностью.

На рис. 2 изображено семейство кривых $I(t)$, снятых в разных полях. Нарастание намагниченности со временем происходит тем сильнее, чем больше внешнее поле, и в полях порядка 300 эрст для образца IV (2) и 20 эрст для IV (1) вязкость уже не проявляется. Диффузия в новое направление намагниченности в указанных полях происходит за время меньшее 0,5 минуты, т. е. прежде, чем произведено первое измерение нашим методом.

Для нахождения энергии активации тех процессов диффузии, которые ответственны за направленное упорядочение в наших ферритах, мы аппроксимировали опытную кривую $I(t)$ экспонентой следующего вида

$$I_0 - I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Каждая кривая $I(t)$ описывалась целой полосой времен релаксации, ширина которой зависела от материала образца, температуры и величины магнитного поля.

По данным других авторов как для сплавов, так и для ферритов, наличие одного времени релаксации является исключением, имеющим

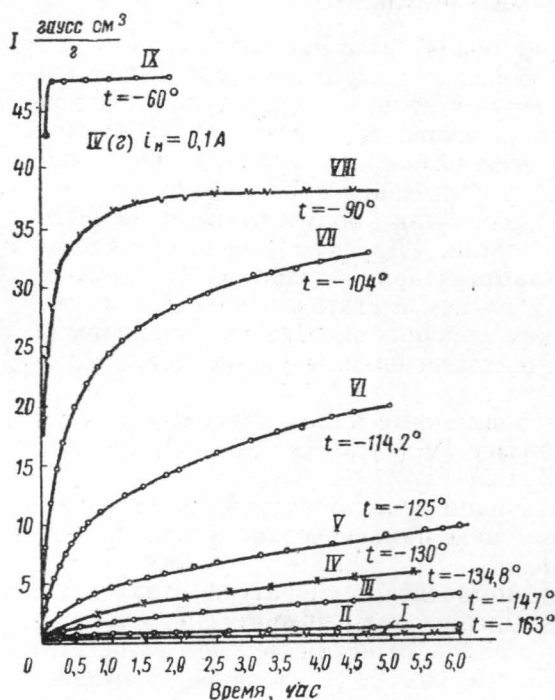


Рис. 1. Кривые $I(t)$ при разных температурах для образца IV (2)

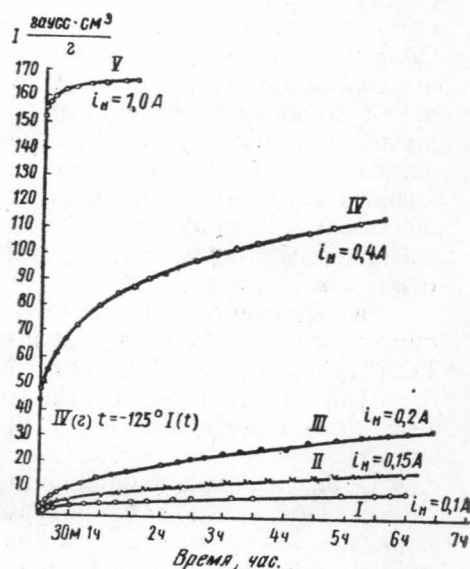


Рис. 2. Семейство кривых $I(t)$ образца IV (2) в разных магнитных полях $H=188$ эрст

место в очень чистом Fe—C с одним типом границ. В материалах с различными типами границ, особенно в поликристаллах, получается целый спектр времени релаксации.

Как показал опыт, при всех температурах и полях времена релаксации образца с кобальтом значительно больше, чем без кобальта. Для образца IV (2) времена релаксации в зависимости от температуры менялись от 0,5 минут до суток, а для IV (1) от 0,5 до 30 минут. Для определения энергии активации при каждой температуре было выбрано время релаксации, соответствующее намагниченности, равной 75 и 95% от намагниченности насыщения, и была использована формула $\tau = \frac{\epsilon}{\tau_0 e^{kT}}$, где ϵ — энергия активации.

На рис. 3, 4, 5, приведены зависимости $\ln \tau$ от $\frac{1}{T}$ для обоих образцов на различной стадии релаксации (по τ_{75} и τ_{95} для IV(2)) и при

различном значении намагничивающего поля (2 и 5 эрст для IV (1) и 20 и 90 эрст для IV (2)).

Вычисленные значения энергии активации таковы: IV (1) — $\varepsilon = 0,23$ эв, IV (2) — $\varepsilon = 0,32$ эв.

Как показал опыт, величина энергии активации для обоих образцов не зависит ни от того, на какой стадии релаксации определялась ε

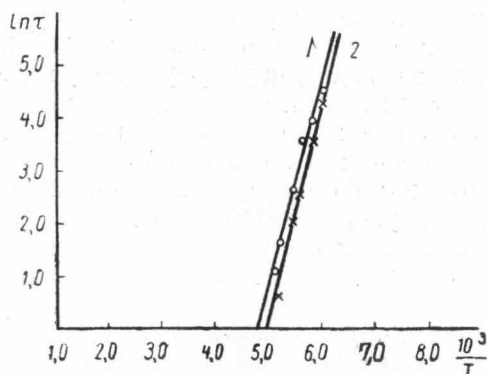


Рис. 3. Зависимость $\ln \tau$ от $\frac{1}{T}$ образца IV (2). 1 — соответствует τ_{95} , 2 — соответствует τ_{75} , $H = 20$ эрст. Энергия активации $\varepsilon = 0,32$ эв

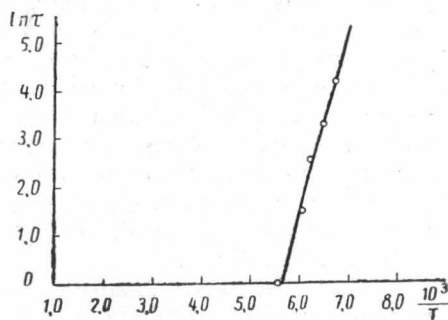


Рис. 4. Зависимость $\ln \tau$ от $\frac{1}{T}$ образца IV(2) (по τ_{95}), $H = 90$ эрст. Энергия активации $\varepsilon = 0,32$ эв

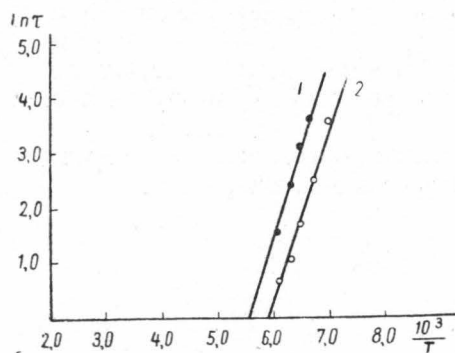


Рис. 5. Зависимость $\ln \tau$ от $\frac{1}{T}$ образца IV (1) (по τ_{95}) 1 — $H = 2$ эрст, $\varepsilon = 0,25$ эв, 2 — $H = 5$ эрст, $\varepsilon = 0,24$ эв

(т. е. по τ_{75} или по τ_{95}), ни от величины поля, в котором снимались кривые $I(t)$.

Полученные значения энергии активации находятся в пределах тех значений, которые приводятся другими авторами на ферритах в области низких температур, когда предполагаемый механизм последствия обусловлен электронной диффузией.

Так, измерения Гиббонса [5] в области акустических частот показали наличие двух видов релаксации, вызванных напряжениями с энергиями активации 0,03 и 0,3 эв. Автор полагает, что механизм потерь в первом случае связан с переходом $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$, во втором — с переходом электронов между ионами марганца с различной валентностью на В-местах.

В другой работе Гизеке [6] на составах Mn—Fe ферритов, близких к нашим (без кобальта), из температурных кривых фактора потерь, снятых при различных частотах, получил значение энергии активации 0,3 эв и приписал эти потери электронной диффузии. В ряде работ Крупички [7] с сотрудниками на Mn—Fe ферритах с избытком марганца из температурных кривых фактора потерь получили значения энергии активации от 0,3 до 0,5 эв (в зависимости от содержания марганца). Авторы указывают, что полученные ими значения энергии активации ближе подходят к диффузии электронов, чем катионов. В дру-

гой работе Крупицка [8] из данных по дизакомодации проницаемости при низких температурах получил для энергии активации этих же составов значение 0,45 эв. Наличие дизакомодации в этом же температурном интервале он объяснил процессами электронного упорядочения между ионами марганца различной валентности, расположенными на октаэдральных местах.

Кинлин [9] на Mn—Fe феррите определил из температурных кривых фактора потерь значение энергии активации 0,48 эв и объяснил наличие максимума на кривой потерь и появление перминварной петли при низких температурах процессом электронной диффузии — упорядочением ионов марганца различной валентности.

Сравнивая полученные нами значения энергии активации с приведенными выше данными других авторов, мы полагаем, что магнитная вязкость в обоих исследованных нами образцах вызвана, по-видимому, возникновением направленного упорядочения за счет диффузии электронов. Электронная диффузия приводит к анизотропному распределению ионов марганца различной валентности по 4 типам октаэдральных мест.

Заметим, что энергия активации состава с кобальтом и без кобальта отличается значительно меньше, чем времена релаксации. Действительно, в области температур, где вязкость проявляется сильнее всего, в составе с кобальтом насыщение не достигается даже за 60 часов, в то время как в составе без кобальта за 3—4 часа равновесие полностью устанавливается. Этот факт получил бы естественное объяснение, если бы сами ионы кобальта участвовали в создании направленного упорядочения. Поскольку это упорядочение происходит при низких температурах, то времена установления равновесных конфигураций катионов за счет диффузии ионов должны быть много больше, чем за счет диффузии электронов.

Однако для ферритов наименьшее, известное по литературным данным, значение энергии активации в случае ионной диффузии составляет около 1 эв (у нас 0,32 эв).

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность профессору К. П. Белову за интерес к данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Neel L. Phys. et. Rad., **12**, 339, 1951.
2. Neel L. Appl. Phys., **30**, 35, 1959.
3. Biorci G., Ferro A., Montalenti G. Appl. Phys., **31**, No. 12, 1960; Nuovo Cimento, XXVIII, No. 2, 1960.
4. Большова К. М., Елкина Т. А. «Изв. АН СССР», сер. физическая, № 11, 1961; Большова К. М., Елкина Т. А. ЖЭТФ, **40**, вып. 5, 1961.
5. Gibbons D. Appl. Phys., **28**, 7, 1957.
6. Gieseke W. Z. s. angew. Phys., **11**, 3, 1959.
7. Krupicka S., Vilim F. «Чехосл. физ. журн.», **7**, вып. 6, 1957.
8. Broz I., Krupicka S., Zaveta K. «Чехосл. физ. журнал», **9**, вып. 4, 1959.
9. Kienlin A. Z. s. angew. Phys., **10**, No. 12, 1958.

Поступила в редакцию
16. 4 1963 г.

Кафедра
общей физики для биологов