

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1965

УДК 621.318.122—4058 : 538.22

Т. А. ЕЛКИНА, Л. И. КОРОЛЕВА, А. М. БАЛБАШОВ

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА ФЕРРОКСДЮРА

Дано объяснение аномальных магнитных свойств пористых одноосных магнитных материалов с большой магнитокристаллической анизотропией, основанное на предположении о присутствии однодоменных частиц наряду с многодоменными.

Оксидный ферромагнитный материал $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ферроксдюр) имеет гексагональную кристаллическую решетку и применяется в качестве материала для постоянных магнитов. Представляет интерес исследование магнитных свойств соединений того же типа, в которых ионы Ba и Fe замещены другими элементами.

Авторы статьи провели измерения кривых намагничивания и петель гистерезиса на нескольких составах серии $\text{SrO}_x\text{Fe}_2\text{O}_3(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3$ (x принимал значения: 4,4; 4,8; 5,2). Образцы представляли собой ориентированные гексагональные ферриты и получались по обычной керамической технологии. Спекорящие отжиги проводились в атмосфере кислорода, температура первого спекорящего отжига составляла 1200°C , второго — 1350°C , длительность отжига — несколько часов. Прессование перед вторым отжигом проводилось в магнитном поле с целью ориентировать гексагональные оси отдельных кристаллов в направлении поля.

Однако плотность образцов, полученных таким путем, оказалась значительно ниже того значения, которое соответствует плотной упаковке ионов кислорода в кристаллической решетке ферроксдюра [1] ($5,28 \text{ г/см}^3$). В табл. 1 приведены составы образцов и их плотности.

Очевидно низкая плотность образцов является следствием плохой спекоряемости зерен и возникающей из-за этого пористости материала. Исследование микроструктуры образца состава $\text{SrO} \cdot 4,4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ показало, что вся поверхность шлифа изрезана микроскопическими трещинками, которые выделяют очень мелкие образования (отдельные зерна или, может быть, группы зерен). Средний линейный размер таких ограниченных порами образований порядка 7μ , однако существует большой разброс в их величине как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения.

Магнитные свойства образцов измерялись в интервале температур от точки Кюри до -195°C в полях до $14\,000 \text{ эрст}$ баллистическим методом. Обнаружены аномалии магнитных свойств (подробно описанные

авторами для случая состава $\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Cr}_2\text{O}_3$ в [2]). Аномалии заключались в том, что на кривых намагничивания, снятых вдоль гексагональной оси, являющейся направлением легкого намагничивания, замечался вначале переход к насыщению в полях порядка 2—3 тысячи эрстед, а затем намагничённость начинала снова сильно нарастать и достигала насыщения в значительно большем поле. Петли гистерезиса частных циклов (почти прямоугольной формы) были сильно смещены вверх по оси ординат. Если максимальное намагничивающее поле част-

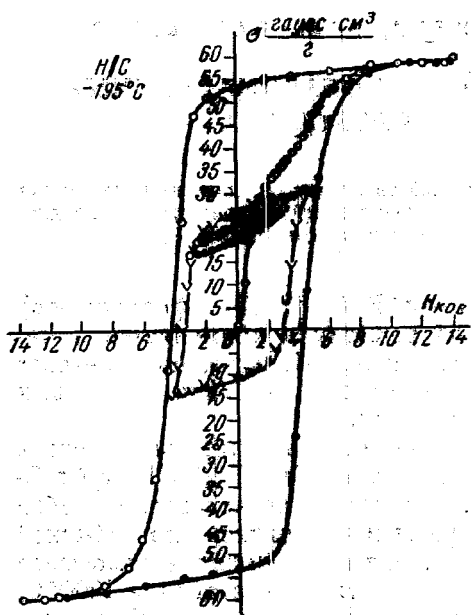


Рис. 1. Кривая намагничивания и петли гистерезиса частных циклов при температуре -195°C для образца $\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Cr}_2\text{O}_3$. Поле приложено по направлению легкого намагничивания

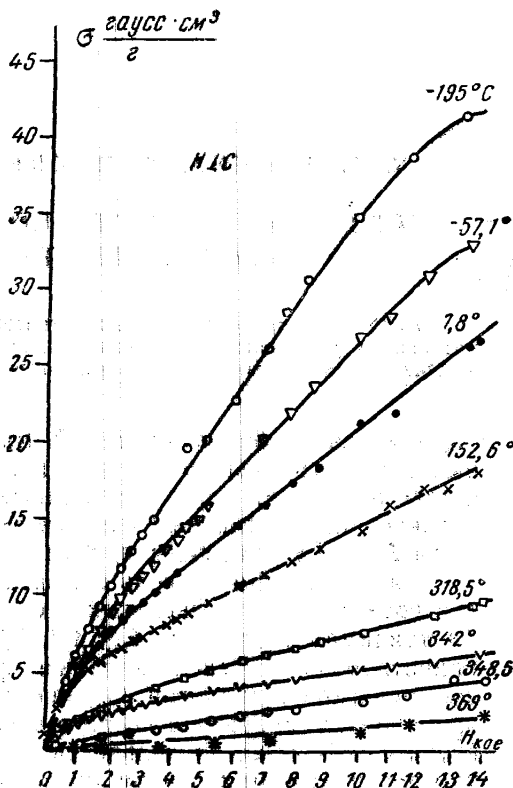


Рис. 2. Кривые намагничивания при различных температурах в трудном направлении (перпендикулярно гексагональной оси) для образца $\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Cr}_2\text{O}_3$

ного цикла находилось в пределах плоского участка на кривой намагничивания (где достигалось «кажущееся» насыщение), то цикл вырождался в почти прямую линию, т. е. намагничённость практически не изменялась не только при выключении поля, но и при перемене его направления. На рис. 1 приведены данные магнитных измерений на составе $\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Cr}_2\text{O}_3$ при температуре -195°C . Аналогичные свойства имели образцы других составов данной серии ($x=4,8$ и $x=5,2$).

Рентгеновские данные подтвердили однофазность состава $\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Cr}_2\text{O}_3$. К этому же выводу приводит совпадение экспериментального значения магнитного насыщения при $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ с теоретическим значением [2].

Вид кривых намагничивания в трудном направлении (поле приложено в базисной плоскости) указывал, что процесс намагничивания в этом случае происходил почти исключительно путем вращения вектора намагниченности к направлению поля (рис. 2). Из наклона прямой части кривых мы оценили порядок величины константы магнетокристаллической анизотропии, считая, что $\operatorname{tg} \alpha = \frac{I_s^2}{2K_1}$. Значения

константы анизотропии K_1 , подсчитанные таким способом при различных температурах для состава с $x=4,4$, приведены на рис. 3.

Следует также отметить, что все образцы очень трудно размагничивались. Переменное поле 2000 эрст не размагничивало образцов, даже если они до того находились в меньшем поле. Поэтому во всех случаях размагничивание проводилось нагреванием выше точки Кюри в магнитной защите.

Можно объяснить наблюдаемые свойства, если предположить, что в образцах имеются наряду с достаточно крупными образованиями, содержащими несколько доменов, также и однодоменные частицы. Такое предположение находится в соответствии с наблюдаемой микроструктурой, так как критический размер d_0 частиц, соответствующий однодоменному поведению, в материалах рассматриваемого типа достаточно велик. Так, согласно литературным данным [3], для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ $d_0 \approx 1,3 \mu$ при комнатной температуре. Можно считать, что и в исследованных нами материалах d_0 имеет тот же порядок величины, так как константа анизотропии этих материалов велика ($K_1 \approx 2,3 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$ при комнатной температуре для состава с $x=4,4$).

Таблица 1

Состав	Плотность, г/см ³
$\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Cr}_2\text{O}_3 \dots$	3,43
$\text{SrO} \cdot 4,8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{Cr}_2\text{O}_3 \dots$	4,37
$\text{SrO} \cdot 5,2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{Cr}_2\text{O}_3 \dots$	3,9

Таблица 2

θ , град	φ_0 , град	H_0/H_c
5	$\sim 28^\circ 30'$	0,77
10	~ 39	0,67
45	90	0,50

Магнитные свойства материалов с однодоменной структурой рассматривались в работах Стонера и Вольфарта [4], а также Е. И. Кондорского [5]. В числе полученных выводов указывается, что петля гистерезиса должна быть прямоугольной и $H_c = \frac{2K}{I_s}$, если материал одно-

осный, и магнетокристаллическая анизотропия является преобладающей. Используя расчеты, имеющиеся в статье Стонера и Вольфарта, можно определить ход кривых намагничивания однодоменных частиц, различным образом расположенных по отношению к полю. Поскольку наш материал представлял собой ориентированный по полю поликристалл, естественно предположить, что основная масса зерен ориентировалась вдоль поля. Однако могли иметься и такие зерна, в которых гексагональная ось составляет небольшой угол Θ с направлением поля. Рассмотрим однодоменные зерна, для которых $\Theta = 0$. Вектор спонтанной намагниченности в них может быть ориентирован по полю или антипараллельно (в размагниченном образце). При возрастании намагничивающего поля никаких изменений в намагниченности первых зерен происходить не должно, так как их намагниченность уже стоит вдоль поля. Вектор намагниченности вторых зерен (ориентированных антипараллельно полю), в соответствии с теорией процессов намагничивания

в однодоменных частицах должен оставаться в своем начальном положении до тех пор, пока величина поля не станет равной $H_c = \frac{2K}{I_s}$.

А затем должен происходить необратимый переброс вектора намагниченности в направлении поля. Кривая намагничивания, соответствующая этому случаю, показана на рис. 4. Предположим, что между гексагональной осью однодоменной частицы и полем имеется угол Θ . Опять рассмотрим зерна, в которых векторы намагниченности стоят по полю и против поля (наклонены к вектору поля под острым и под тупым углом). При возрастании поля вектор намагниченности первых должен обратимо поворачиваться к направлению поля, а вектор намагниченности вторых обратимо поворачивается только до некоторого критического угла φ_0 (φ — угол между \vec{I}_s и \vec{H}), при котором происходит

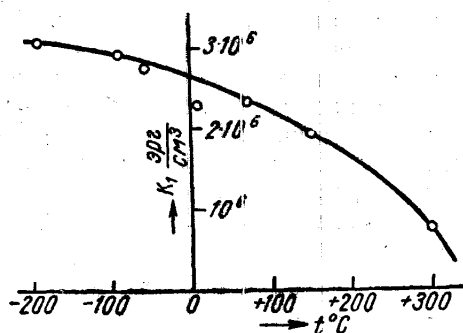


Рис. 3. Изменение с температурой константы магнитокристаллической анизотропии для образца $\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Cr}_2\text{O}_3$

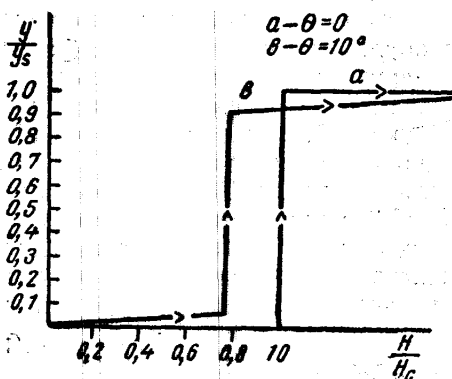


Рис. 4. Схематическое изображение кривых намагничивания однодоменных частиц, различно ориентированных по отношению к полю

необратимый переброс вектора намагниченности в направление поля. Согласно Стонеру и Вольфарту [4], между Θ , φ_0 и H_0 (H_0 — поле, при котором происходит необратимый переброс) существует связь, которую удобно представить с помощью вспомогательного параметра $t = \sqrt[3]{\text{tg}\Theta}$.

Тогда $\text{tg}\varphi_0 = \frac{t}{1-t}$ и $(\text{tg}\varphi_0)^2 = \frac{1-H_0^2}{4H_0^2-1}$. В табл. 2 приведены для неко-

торых заданных значений Θ рассчитанные значения φ_0 и H_0 (H_0 выражено в долях от H_c). На рис. 4 показано, какой вид должны иметь кривые намагничивания при $\Theta=0$ и $\Theta \neq 0$.

Считая, как уже упоминалось, что в образце имеются как однодоменные частицы, так и состоящие из нескольких доменов, ступенчатую форму кривой намагничивания можно объяснить тем, что вплоть до некоторого значения поля H_k (которое должно быть близко к коэрцитивному полю) однодоменные частицы, ориентированные по преимуществу вдоль поля, не вносят почти никакого вклада в намагниченность, в то время как в частицах, состоящих из нескольких доменов, сравнительно легко достигается насыщение путем смещения границ между соседними доменами. При $H=H_k$ однодоменные частицы начинают вносить свой вклад в намагниченность. Экспериментально доказано, что значение магнитного насыщения достигается не скачком при $H=H_k$, а в некотором интервале полей. Это может объясняться наличием зе-

рен, для которых $\Theta \neq 0$, а также большим размагничивающим фактором образцов, на которых проводились измерения (шарики). Вырождение гистерезисной петли в прямую линию при $H_m < H_k$ (H_m — максимальное поле цикла) можно связать с тем, что энергия граници в зернах, содержащих небольшое количество доменов, может значительно повышаться [6], особенно в материалах с большим значением константы анизотропии. Если, исходя из размагниченного состояния, наложить поле, то границы могут сначала относительно легко смещаться, но если граница попадает на дефекты решетки (а в пористых материалах таких мест должно быть много), то она может стать очень малоподвижной (граница попадает в глубокую потенциальную яму). При возрастании поля сверх H_k начинают вносить свой вклад в намагниченность однодоменные частицы, у которых гистерезисная петля симметрична. В результате наложения симметричной петли у части материала на почти неизменную намагниченность другой части материала появляются смещенные вверх по оси ординат частные гистерезисные циклы. Смещение петли должно, естественно, уменьшаться по мере роста максимального намагничивающего поля, так как энергия поля должна, в конечном итоге, стать достаточной, чтобы вывести границу из потенциальной ямы.

Согласно такой точке зрения, H_k должно быть несколько меньше или равно H_c ($H_k = H_c$, если все однодоменные частицы ориентированы вдоль поля, и $H_k < H_c$, если имеются отличные от нуля углы Θ). В действительности H_k заметно меньше H_c при всех температурах (рис. 5). Возможно, это объясняется тем, что границы в некоторых мультидоменных частицах выходят из своих стабилизированных положений в полях, меньших H_c . Кроме того, мы никак не учитывали взаимодействия между отдельными однодоменными и многодоменными частицами, которое также может повлиять на величину отношения H_k/H_c .

Подтверждением той точки зрения, что изменения H_k и H_c обусловлены одинаковыми причинами, является температурная зависимость обеих величин, которые мало изменяются в интервале температур от -195° до $+150^\circ$ С, а затем быстро снижаются при приближении к точке Кюри. Обращение H_k в нуль при температуре более низкой, чем точка Кюри, можно объяснить тем, что в непосредственной близости к точке Кюри размер частиц, соответствующий однодоменному поведению, уменьшается, т. е. частицы, бывшие ранее однодоменными, перестают быть таковыми.

Таким образом, особенности магнитных свойств исследованных нами материалов можно, по-видимому, связать с неоднородностью доменной структуры в образцах, содержащих большое количество микроскопических пор.

В наиболее подробно исследованном нами составе $\text{SrO} \cdot 4,4 \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 1,6 \text{Sr}_2\text{O}$ наблюдается очень большая коэрцитивная сила и наряду с

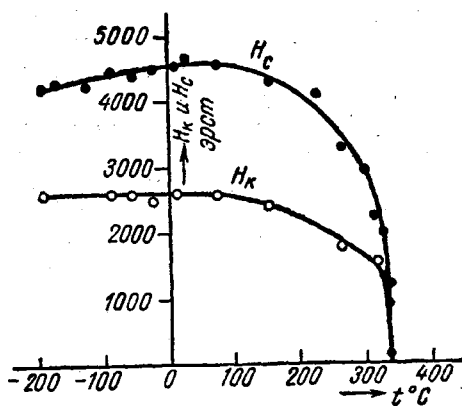


Рис. 5. Зависимость от температуры H_k и H_c для состава $\text{SrO} \cdot 4,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{Sr}_2\text{O}$

этим почти прямоугольная петля гистерезиса в широком температурном интервале. Оба указанных свойства этого состава, по-видимому, тесно связаны с пористостью материала, обеспечивающей достаточную изоляцию отдельных зерен. Однако величина намагниченности насыщения I_s довольно низка ввиду малой плотности материала. Возможно, что путем подбора режима термообработки можно было бы в данном материале найти такую «оптимальную» пористость, при которой величина $(BH)_{\max}$ имела бы максимальное возможное значение для данного состава. Такие условия могут возникнуть в том случае, если поры очень мелкие, объем, занимаемый ими, мал, но в то же время они обеспечивают достаточную изоляцию отдельных однодоменных зерен. При одной и той же плотности материала размеры зерен, величина пор и их распределение могут быть разными и влияние этих условий на магнитные свойства должно быть также различным. Возможно, этим и объясняется наблюдающийся в некоторых случаях значительный разброс данных различных авторов относительно магнитных свойств одних и тех же составов пористых поликристаллических материалов типа ферроксида [7, 8]. Нерегулярность зависимости магнитных свойств от состава, найденная в работе [9] на смешанных ферритах Ba, Sr и Pb, может иметь ту же причину. «Улучшение формы петли» для некоторых составов этой серии, о котором говорят авторы статьи [9], может быть связано с благоприятным распределением пор именно в этих составах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М., ИЛ, 1962.
2. Елкина Т. А., Королева Л. И. Доклад на конференции по магнетизму и магнитным материалам. Ленинград, июнь 1963.
3. Вольфарт Э. Магнитно-твердые материалы. М., Госэнергоиздат, 1963.
4. Stoner E. C., Wohlfarth E. P. Phil. Trans. Roy. Soc. of London, A — 240, 599, 1948.
5. Кондорский Е. И. ДАН СССР, 70, 215, 1950; 74, 213, 1950; 80, 197, 1951; 82, 365, 1952.
6. Ahar N. Journ. appl. phys., 28, 6, 1957.
7. Боровик Е. С., Усикова Н. Г. «Физика металлов и металловедение», 13, № 3, 1962.
8. Хутны П. «Физика металлов и металловедение», 16, № 1, 1963.
9. Боровик Е. С., Яковлева Н. Г. «Физика металлов и металловедение», 15, № 4, 1963.

Поступила в редакцию
3. 1 1964 г.

Кафедра
общей физики для биологов