

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ И ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ ФЕРРИТОВ

Бинарная система $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ является удобным объектом для изучения изменения магнитных свойств, обусловленного перераспределением катионов между тетраэдрическими A и октаэдрическими B позициями решетки шпинели при изменении температуры. Крайние компоненты этой системы — $NiFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$ — являются обращенными шпинелями. В равновесных условиях при низкой температуре катионы Ni^{2+} и Co^{2+} в этих ферритах занимают только B позиции, а катионы Fe^{3+} распределены поровну между A и B позициями. Энергия предпочтения ΔE_s к октаэдрическому окружению Ni^{2+} существенно больше ΔE_s ионов Co^{2+} (22,8 и 2,1 ккал/моль [1]), поэтому способность к статистическому распределению катионов по A и B позициям при высоких температурах, когда в свободной энергии $F=U-TS$ становится преобладающим энтропийный член, должна быть больше у феррита кобальта и в твердых растворах на его основе, по сравнению с ферритом никеля и твердыми растворами на его основе.

Распределение ионов по A и B позициям (или подрешеткам) шпинели характеризуется коэффициентом δ :

$$\frac{Fe_{1-\delta}^{3+} Me_{\delta}^{2+}}{A} \frac{[Fe_{1+\delta}^{3+} Me_{1-\delta}^{2+}] O_4}{B} \quad (1)$$

$\delta=1$ соответствует нормальной шпинели, $\delta=0$ — обращенной. У смешанной шпинели со статистическим распределением катионов $\delta=1/3$. Для феррита заданного состава δ зависит от температуры [1]:

$$\frac{\delta(1+\delta)}{(1-\delta)^2} = e^{-\frac{\Delta E_s}{RT}} \quad (2)$$

Используя (2), получаем, что в $CoFe_2O_4$ при $1100^\circ C$ $\delta=0,226$, или 67,8% статистического. Это дает, согласно (1), прирост спонтанного магнитного момента $m_0 = |m_{0A} - m_{0B}|$ на «молекулу» $CoFe_2O_4$ около 0,7 μ_B при закалке от $1100^\circ C$ на комнатную температуру. (Здесь m_{0A} — суммарный магнитный момент подрешетки A ; m_{0B} — то же для подрешетки B). Экспериментальное такое изменение m_0 можно получить при условии, что высокотемпературное распределение ионов при быстром охлаждении полностью сохраняется, а при медленном подвижность катионов при низких температурах достаточна для получения равновесного распределения за время охлаждения печи (около 10 ч).

Для $NiFe_2O_4$ при $1100^\circ C$ $\delta=0,00023$, что не дает достаточного для измерения обычным индукционным методом приращения m_0 при закалке.

Таковы оценочные результаты о влиянии состава в системе $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ на возможность изменения магнитного момента при закалке.

Для экспериментального изучения влияния состава и закалки на изменение магнитных свойств мы синтезировали 11 составов системы $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$). Образцы в форме параллелепипедов приготовлены спеканием (предварительно тщательно смешанных и спрессованных при давлении $3,92 \cdot 10^8$ Н/м²) окислов при $1250^\circ C$. Скорость закалки от 1100 до $600^\circ C$ составляла примерно $200^\circ C/c$. Намагниченность измерена по методу Штеблеяна в полях от 500 до 12000 Э; точки Кюри определены из температурной зависимости магнитной проницаемости; m_0 получали делением намагниченности насыщения на число «молекул» $MeFe_2O_4$ в единице объема, которое определяли по постоянной решетки и заданному химическому составу.

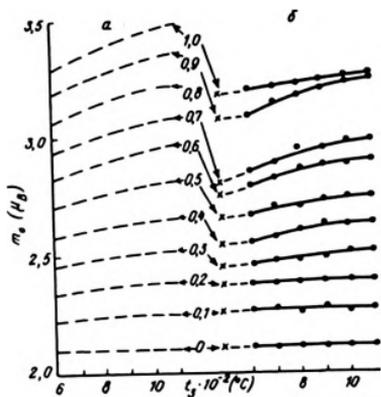


Рис. 1. Зависимость молярного магнитного момента m_0 системы $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ от температуры закалки T_3 :

а — расчет; б — эксперимент; x — незакаленный образец. Цифры у кривых — величина x

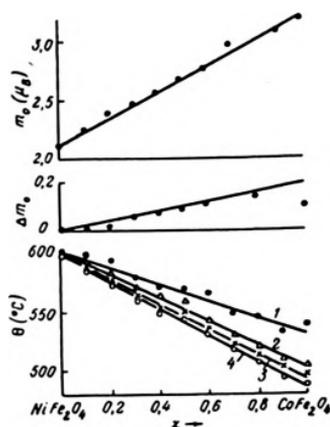


Рис. 2. Магнитный момент m_0 , изменение его при закалке Δm_0 и температура Кюри θ системы $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$:

прямая $\Delta m_0(x)$ — расчет; точки — эксперимент; 1 — незакаленные образцы; 2, 3, 4 — закаленные от 700, 900 и 1100°С

Пересчет m_0 на рентгеновски плотные образцы вели при аддитивном учете пористости.

На рис. 1 приведены рассчитанные по (1) и (2) и экспериментально измеренные зависимости m_0 от температуры нагрева под закалку T_3 . При расчете принималось $m_0(Fe^{3+}) = 5\mu_B$, $m_0(Co^{2+}) = 3\mu_B$, $m_0(Ni^{2+}) = 2,1\mu_B$ [2], т. е. значения магнитных моментов ионов при ОК. Результирующие m_0 ферритов измерялись при комнатной температуре, поэтому при сравнении с экспериментом вычисленные m_0 уменьшались на величину $m_0 \cdot (\Delta I/I_0)$, обусловленную температурным разупорядочением спонтанной намагниченности. Здесь ΔI — уменьшение спонтанной намагниченности феррита при увеличении температуры от ОК до комнатной, I_0 — спонтанная намагниченность при ОК. $\Delta I/I_0$ для ферритов никеля и кобальта известны [2], а для их твердых растворов определялись линейной интерполяцией. Вычисленная для $CoFe_2O_4$ δ в твердых растворах уменьшалась прямо пропорционально уменьшению доли ионов Co^{2+} в твердом растворе данного состава от их полного количества в феррите кобальта.

Подтверждаются ожидаемые результаты о влиянии энергии предпочтения на изменение m_0 при закалке. Феррит никеля и твердые растворы с $x \leq 0,1$ практически не изменяют m_0 в исследованном интервале T_3 . Это связано с большой, по сравнению с RT , величиной энергии предпочтения Ni^{2+} к B позициям и малым количеством ионов Co^{2+} в указанных ферритах. Феррит кобальта и твердые растворы с $x > 0,2$ увеличивают m_0 с ростом T_3 .

Для изменения $\Delta m_0(T_3) = m_0$ (закаленного) — m_0 (незакаленного) имеется не только качественное, но и удовлетворительное количественное согласие расчета и эксперимента (рис. 2). Однако согласно Δm_0 рассчитанного и экспериментального получается, если взять $\Delta m_0 = m_0(T_3) - m_0(600^\circ C)$. Это связано с тем, что ниже 500—600°С подвижность ионов в ферритах очень мала [1]. Температура 600°С для ферритов равна примерно 0,4 абсолютной температуры плавления. Известно, что, начиная именно с этой температуры, подвижность атомов в твердых телах становится достаточно большой, чтобы за время порядка 10^2 — 10^4 с получились заметные изменения структуры, связанные со смещениями атомов из положений равновесия. Для исследуемых ферритов, закаленных от 700, 800, 900, 1000 и 1100°С на комнатную температуру, характерно

почти такое же изменение магнитного момента, как и при закалке на 600 °С. Ниже этой температуры подвижность катионов становится недостаточной, чтобы за время охлаждения печи (в наших экспериментах примерно 10 ч) получить равновесное распределение катионов, соответствующее соотношению (2). Магнитный момент даже при таком медленном охлаждении получается завышенным и соответствует распределению при ~600 °С, поэтому, например, закалка CoFe_2O_4 от 1100 °С на комнатную температуру дает $\Delta m_0 = 0,2 \mu_B$, что соответствует, согласно (1) и (2), изменению перераспределения катионов при переходе от 1100 к 600 °С.

Концентрационная зависимость m_0 исследуемой системы (см. рис. 2) как медленно охлажденных, так и закаленных образцов в целом хорошо описывается аддитивной зависимостью

$$m_0(x) = m_0(\text{NiFe}_2\text{O}_4)(1-x) + m_0(\text{CoFe}_2\text{O}_4)x, \quad (3)$$

вытекающей из теории Нееля для антипараллельно ориентированных магнитных подрешеток A и B при линейном изменении или постоянстве $\delta(x)$ и малых изменениях количества магнитных ионов в подрешетках при изменении x (в нашей системе последняя величина постоянна).

Изменение температуры Кюри Θ при закалке (см. рис. 2) коррелирует с изменением m_0 . Наибольшее изменение Θ при закалке наблюдается в феррите кобальта и в твердых растворах, содержащих большое его количество. Минимальное изменение Θ имеют феррит никеля и твердые растворы на его основе. У всех составов закалка уменьшает Θ . Относительное уменьшение Θ CoFe_2O_4 при закалке от 1100 °С составляет $50 \text{ K}/813 \text{ K} = 0,062$. Расчетное изменение количества ионов Fe^{3+} в A подрешетке при такой же закалке $(0,827 - 0,744)/(0,827) = 0,064$. Хорошее соответствие между уменьшением количества ионов Fe^{3+} в A подрешетке и Θ отмечается и для других составов, заметно изменяющих Θ при закалке. Можно предположить поэтому, что изменение Θ при закалке вызвано в основном перераспределением катионов: обеднением A подрешетки ионами Fe^{3+} со значительно большим числом неспаренных спинов по сравнению с числом неспаренных спинов в замещающих их ионах Co^{2+} (5 и 3 соответственно). Относительный прирост количества нескомпенсированных спинов в B подрешетке при переходе туда равного количества ионов Fe^{3+} значительно меньше, так как в ней вдвое больше магнитных ионов по сравнению с A подрешеткой. Так как температура Кюри определяется в основном обменным взаимодействием между подрешетками, перераспределение катионов, имеющее место при закалке, должно снижать температуру Кюри, что и наблюдается в действительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов, т. 1.— М., 1976.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты.— М., 1962.

Поступила в редакцию
18.01.79.

Кафедра физики твердого тела

УДК 621.396.6.181.48

А. Д. АНДРЕЕВ, В. М. ДИТКОВСКИЯ, А. В. ТКАЧ

ВЫЯВЛЕНИЕ НАРУШЕНИЙ СТРУКТУРЫ ОКИСЛА КРЕМНИЯ ПРИ ЭКСПОНИРОВАНИИ ЕГО В ГАЗОВОЙ ПЛАЗМЕ

Оксид кремния находит широкое применение при изготовлении активных или пассивных элементов полупроводниковых приборов и интегральных схем, в качестве изолятора металлических электродов, маски