

Р. КУБО

О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ДОСТИЖЕНИЯХ В ОБЛАСТИ
МАГНЕТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ТОКИО

Я хочу доложить здесь о некоторых последних экспериментальных результатах, полученных моими коллегами в Токио. Я выделю четыре темы из двух различных областей.

1. Магнитная восприимчивость переходных металлов
вблизи точки плавления

Первая тема — это изменение магнитной восприимчивости χ переходных металлов и их сплавов в точке плавления. Эти исследования были проведены Накагава [1] в лаборатории физического факультета нашего Университета. Накагава провел тщательные измерения восприимчивости переходных металлов, таких, как Ni, Co, Fe, Mn, и их сплавов вплоть до 1600° в атмосфере аргона.

Результаты сведены в таблицу (см. ниже). Они разделены на несколько групп. Группа 1 содержит те материалы, в которых нет железа, группа 2 включает железо и сплавы, богатые железом, и группа 3 — это сплавы, бедные железом.

Каждая группа в свою очередь разбита на подгруппы. У материалов из подгруппы «а» величина χ (восприимчивость единицы массы) уменьшается, когда они плавятся. Подгруппа «б» включает те материалы, у которых величина χ возрастает при плавлении. Наконец, у материалов подгруппы «в» величина χ остается неизменной.

Величина $\Delta\chi$ в таблице представляет собой разность значений χ в твердом и жидком состоянии в точке плавления, так что

$$\Delta\chi = \chi_{\text{ж}} - \chi_{\text{т}} \quad (\text{в точке плавления}).$$

Соседняя графа $\Delta\chi/\chi_{\text{т}}$ показывает процентное изменение χ относительно твердого состояния. В последней графе приведены значения отношения постоянных Кюри C в жидком и твердом состоянии. Постоянная Кюри C для каждого состояния определяется соотношением

$$C = \frac{d(1/\chi)}{dT}.$$

Группа 1а, по-видимому, представляет собой простейший случай. Магнитная восприимчивость этой группы подчиняется обычному закону Кюри—Вейсса, т. е.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}.$$

Опыт показывает, что величина C у материалов группы 1а при плавлении остается неизменной, как это видно из таблицы, а парамагнитная точка Кюри θ определенно уменьшается, что означает уменьшение χ при плавлении.

Для групп 1б, и 1б' и 1в восприимчивость χ лучше описывается модифицированным законом Кюри—Вейсса:

$$\chi = \alpha + \frac{C}{T - \theta}.$$

где α , вероятно, не зависит от температуры, но возрастает при плавлении во всех случаях.

В группе 1б первый член α преобладает, так что χ почти не зависит от температуры. Но в других случаях уменьшение второго члена может при

Результаты измерений магнитной восприимчивости переходных металлов и их сплавов (по данным Накагава [1])

Группа	Материал	$\Delta\chi,$ 10^{-6} г^{-1}	$\Delta\chi/\chi_T$ %	$C_{\text{ж}}/C_T$	
1а	{	Co	-1,5	-3	1,0
		Ni—Co (1:3)	-1,9	-6	1,0
		Ni—Co (1:1)	-1,4	-8	1,0
		Ni—Co (3:1)	-0,3	-3	1,0
1б	{	Mn	0,3	2	1,0
		Mn (γ)*	1,0	9	1,0
		Ni—Cr (3:1)	0,8	18	1,0
1б'	{	Ni—Cu (3:1)	0,16	5	1,3
		Ni—Mn (3:1)	1,2	10	1,0
		Co—Mn (3:1)	4,1	14	0,8
		Co—Cr (3:1)	1,1	10	0,6
1в	{	Ni	0,0	0	1,0
2а	{	Fe	-6,2	-20	1,5
		Fe—Cr (3:1)	-2,4	-14	2,3
		Fe—V (3:1)	-2,3	-15	3,4
2б	{	Fe (γ)*	1,6	7	0,4
		Fe—Ni (3:1)	2,0	8	0,8
		Fe—Co (3:1)	2,3	8	0,6
		Fe—Mn (3:1)	1,9	9	0,6
3а	{	Fe—Ni (1:3)	-0,5	-3	1,0
3б	{	Fe—Ni (1:1)	1,2	5	1,0
		Fe—Co (1:3)	1,9	4	0,9
		Fe—Co (1:1)	3,8	10	0,8

определенных условиях компенсировать увеличение первого члена. Это действительно имеет место для никеля, восприимчивость которого не меняется при плавлении.

Группа 2а, включающая чистое железо, ниже точки плавления имеет объемно-центрированную кубическую структуру (о. ц. к.). Значительное уменьшение χ в этой группе связано с этим фактом. Можно видеть вообще, что для восприимчивости железа имеет место следующее неравенство:

$$\chi_{\text{г.-ц. к.}} < \chi_{\text{ж}} < \chi_{\text{о.-ц. к.}}$$

Действительно, если мы экстраполируем кривую зависимости восприимчивости железа от температуры в области г.-ц. к. структурой (γ -фаза) до точки плавления, то найдем значение, которое меньше, чем восприимчивость жидкого состояния $\chi_{\text{ж}}$. Экстраполированные значения отме-

* Для γ -фазы даны экстраполированные значения.

ченны в таблице звездочкой. То же самое наблюдается в сплавах, богатых железом. Расположение атомов в расплавленном металле, по-видимому, более похоже на г.-ц. к., чем на о.-ц. к. структуру.

Наконец приведем интересное замечание, которое Накагава сделал на основании своих экспериментальных результатов. Измеренное изменение восприимчивости может быть хорошо интерпретировано в понятиях так называемой кривой Бете—Слейтера (рис. 1). На приведенном графике точка для чистого железа отлична от общепринятой, так как она соответствует здесь г.-ц. к. структуре. Кривая показывает изменение константы обменного взаимодействия, а значит, и точки Кюри θ , которая может уменьшаться или увеличиваться при росте объема в точке плавления в зависимости от того справа или слева от максимума находится на кривой точка, соответствующая данному материалу.

Изменению константы Кюри C и α значительно труднее дать удовлетворительное объяснение. Оно может быть дано при помощи некоторых соображений зонной теории.

2. Отжиг в магнитном поле и направленное упорядочение

Другие темы настоящего доклада связаны с механизмом отжига в магнитном поле и направленным упорядочением.

Влияние отжига в магнитном поле на монокристалл Ni_3Fe

Этот эксперимент был проведен Чикацуми, и предварительные его результаты уже были доложены в 1952 г. Кайя на конференции в Мериленде [2].

Влияние отжига в магнитном поле на железо-никелевый сплав хорошо известно. Если этот сплав охлаждается в магнитном поле, то в направлении приложенного при охлаждении поля получается большая восприимчивость, а в перпендикулярном направлении восприимчивость уменьшается. Таким образом, при отжиге в магнитном поле появляется анизотропия, минимум которой лежит в направлении этого поля.

Механизм этого эффекта был предложен Неелем [3] и независимо от него Ямамото и Танигуши [4]. Эффект приписывается направленному упорядочению, создаваемому при отжиге. Если псевдодипольное взаимодействие различно для разных пар атомов $A - A$, $B - B$ и $A - B$ (A и B — компоненты рассматриваемого сплава), то отжиг в магнитном поле создаст анизотропное расположение атомов. Это и есть направленное упорядочение, которое «замораживается» во время охлаждения и создает одноосную магнитную анизотропию.

Чикацуми [5] провел недавно тщательные измерения этого эффекта на монокристаллах Ni_3Fe . Магнитное поле во время отжига накладывалось в различных кристаллографических направлениях в плоскости (110), и анизотропия измерялась при комнатной температуре. Анализ данных позволяет легко отделить одноосную анизотропию от остальной ее части.

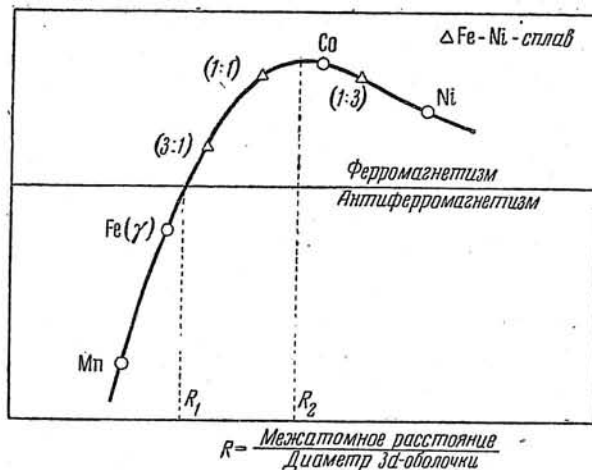


Рис. 1. Кривая Бете—Слейтера для переходных металлов. R — отношение межатомного расстояния к диаметру $3d$ -оболочки. По оси ординат отложена энергия обменного взаимодействия

Таким образом была определена зависимость константы одноосной анизотропии $K_{\text{одн}}$ от направления поля, приложенного при отжиге.

Теоретическое выражение энергии одноосной анизотропии $E_{\text{одн}}$, согласно Неелю и Ямамото и Танигуши, таково:

$$E_{\text{одн}} = K_1 \sum \beta_i^2 \gamma_i^2 + K_2 \sum_{i>j} \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j, \quad (1)$$

где β_i — направляющие косинусы намагниченности насыщения, а γ_i — направляющие косинусы магнитного поля, приложенного при отжиге. Теория дает

$$K_2/K_1 = 4$$

для гранецентрированной кубической решетки, но Чикацуми получил 8,5 вместо 4. На рис. 2 кривая A построена на основе теории Нееля—Яма-

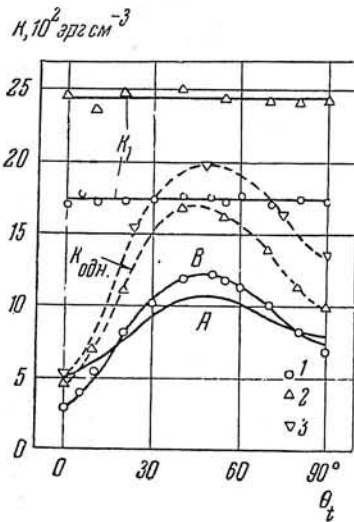


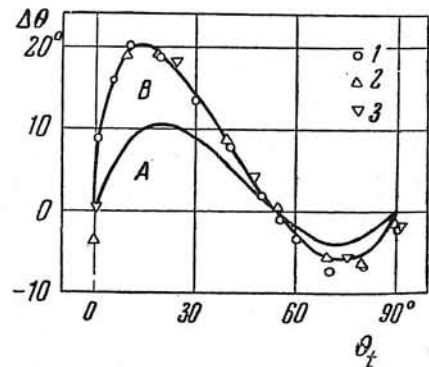
Рис. 2. Зависимость коэффициента кристаллографической анизотропии K_1 и коэффициента одноосной анизотропии $K_{\text{одн}}$ от θ_l (угла между направлением поля при отжиге и кристаллографическим направлением $[100]$): A — $K_{\text{одн}}$, вычисленное по формуле Нееля—Танигуши—Ямамото, B — $K_{\text{одн}}$ по эмпирической формуле с $\frac{K_2}{K_1} = 8,5$. Экспериментальные точки для скорости охлаждения: 1 — 14° , 2 — 5° , 3 — 1° в мин

мото—Танигуши, кривая B — по эмпирической формуле Чикацуми, которая дает значение $K_2/K_1 = 8,5$ и очень хорошо совпадает с экспериментальными данными.

На рис. 2 через θ_l обозначен угол между направлением поля, приложенного при отжиге, и кристаллографическим направлением $[100]$.

Направление минимума одноосной анизотропии в общем не совпадает с направлением поля при отжиге. Угол $\Delta\theta$ между этими двумя направле-

Рис. 3. Зависимость $\Delta\theta$ (отклонения направления минимума от θ_l) от θ_l : A — по теории Нееля—Танигуши—Ямамото, B — по эмпирической формуле с $\frac{K_2}{K_1} = 8,5$ (экспериментальные точки: 1 — 14° , 2 — 5° , 3 — 1° в мин)



ниями может быть легко рассчитан по формуле (1), принимая значение $K_2/K_1 = 8,5$. Результаты находятся в хорошем согласии с опытом (рис. 3).

Согласно Чикацуми различие значений 8,5 и 4 для отношения K_2/K_1 приписывается существованию треугольника ближайших соседей, что характерно для гранецентрированной структуры. Это не было учтено

в теории Нееля—Ямамото—Танигуши и, по всей вероятности, привело к увеличению значения K_2 .

Опыт с анизотропией прокатки в монокристалле Ni_3Fe

Другая интересная работа Чикацуми связана с эффектом анизотропии прокатки.

Этот эффект хорошо известен на «изоперме», сплаве приблизительного состава 50% Fe + 50% Ni. Механизм эффекта также был обсужден Не-

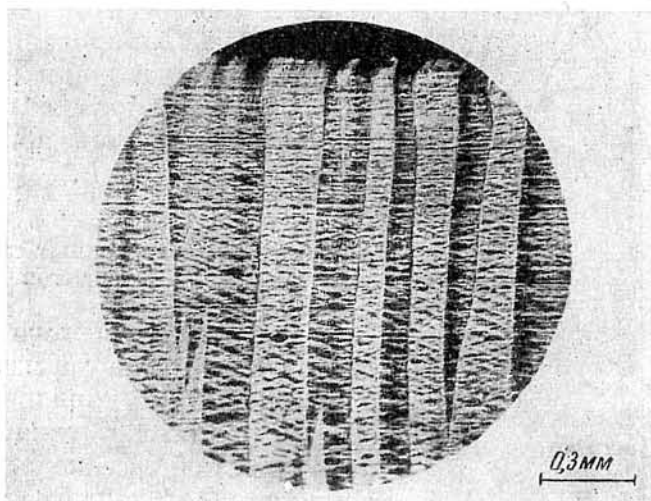


Рис. 4. Порошковые фигуры, наблюдаемые на плоскости прокатки (110) монокристалла Ni_3Fe при прокатке в направлении [100]. Обжатие 55,2%

елем [3] и независимо Ямамото и Танигуши [4]. Они отнесли его к направленному упорядочению, созданному миграцией атомов под сильным влиянием напряжений при прокатке. Чтобы выяснить природу этого эффекта, Чикацуми и Сузуки [6] провели эксперименты на монокристаллах Ni_3Fe .

Прежде всего они получили порошковые фигуры доменной структуры на плоскости (110) монокристаллов Ni_3Fe , прокатанных в направлении [100]. На рис. 4 показаны порошковые фигуры для 55,2% обжатия. Нематничивание производилось перпендикулярно направлению прокатки. Наблюдались также полосы скольжения.

Чикацуми предложил новый механизм эффекта прокатки. Если прокатка ведется в плоскости (110) вдоль направления [100], то мы имеем только две группы плоскостей (111), из общего числа четырех, которые будут участвовать в деформации в качестве плоскостей скольжения. Теперь предположим, что существует определенная степень ближнего порядка перед тем, как начался процесс прокатки. Скольжение будет разрушать порядок между атомными плоскостями по обе стороны от плоскости скольжения, тогда как порядок в плоскости скольжения будет оставаться нарушенным. Так как скольжение во время прокатки имеет место только в двух группах плоскостей (111), то оно оставляет ближний порядок в направлении [110] неизменным. Но оно разрушает порядок в других направлениях. Следовательно, при прокатке будет создаваться анизотропия упорядочения.

Была детально исследована зависимость анизотропии прокатки от степени упорядочения перед прокаткой. Ожидалось, что анизотропия прокатки будет возрастать с ростом упорядочения. Если, однако, перед прокаткой кристалл был почти полностью упорядоченным, то эффект анизо-

тропии, вызванный прокаткой, уменьшается (рис. 5). Это кажется противоречивым, но на самом деле это не так. В полностью упорядоченном кристалле дислокации будут перемещаться парами, так, чтобы сохранить упорядочение. Поэтому в этом случае пластическая деформация будет оказывать лишь небольшое влияние на направленное упорядочение.

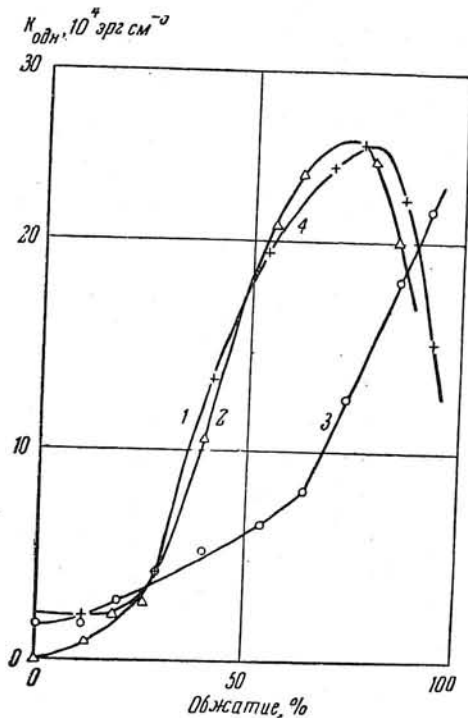


Рис. 5. Зависимость одноосной анизотропии, созданной прокаткой в плоскости (110) параллельно направлению [100] в монокристалле Ni_3Fe от величины обжатия для различных предварительных термообработок: 1 — охлаждение на воздухе, 2 — отжиг при 490 в течение 1 час, 3 — полное упорядочение, 4 — закалка от 700°

Эти исследователи тщательно изучили фазовую диаграмму шпинель + гематит [9]. Они исследовали окисление и восстановление $\text{Fe}_{1-r}\text{Co}_r\text{O}_4$ в температурной области 900–1400°. Было показано, что шпинельная фаза стабилизируется при добавлении Co. Давление кислорода, необходимое для осаждения гематита, возрастает с ростом концентрации кобальта r . Из этих результатов можно вывести заключения, что кобальт-железные ферриты могут быть охлаждены от 1400° без какого-либо выпадения гематитовой фазы, если давление кислорода поддерживается все время несколько ниже уровня критического давления перехода гематит—магнетит.

Таким путем они приготовили серии образцов кобальт-железных ферритов и провели рентгенографическое исследование и измерения проводимости. Не обнаружено доказательств наличия осадков около 300° эффективной температуры для отжига в магнитном поле для этого материала. Наблюдалось слабое изменение энергии активации проводимости. Но это не может быть отнесено к влиянию осадков, так как происходит также в магнетите.

Иида и др. нашли, что эффект отжига в магнитном поле очень сильно зависит от степени окисления образцов. Если нагревание проводилось в высоком вакууме при высокой температуре, то эффект отжига в магнитном поле совершенно исчезал. Он появлялся, если образцы окислялись снова.

Рис. 6 показывает зависимость анизотропии, которая получена путем отжига в магнитном поле и выражена через вращательный момент, от кон-

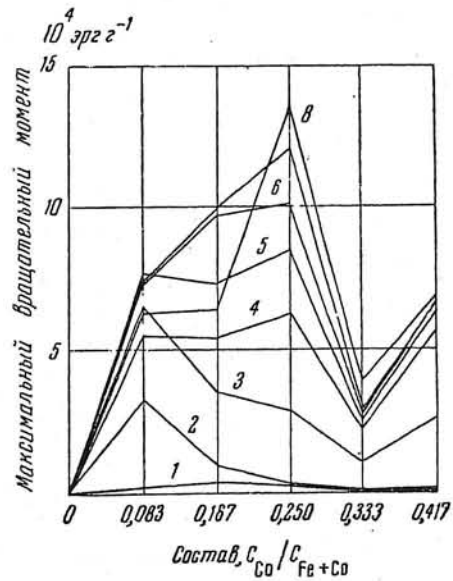
В случае сплава «изоперм» прокатка ведется в плоскости (100) и в направлении [100]. Скольжение происходит одинаково по четырем плоскостям скольжения (111). Идея Чикацуми будет приложима и здесь и показывает, что направленное упорядочение будет создаваться в направлении [110] плоскости (100). Таким образом проблема «изоперма» может быть понята из тех же самых соображений.

Анизотропия отожженных кобальт-железных ферритов

Последняя тема этого доклада также относится к отжигу в магнитном поле и направленному упорядочению. Она посвящена влиянию отжига в магнитном поле на кобальт-железные ферриты. Вильямс, Хейденрайх и Несбитт [7] пришли к выводу, что эффект отжига в магнитном поле этих ферритов обусловлен преимущественным выделением осадков. Иида, Секизава и Аийяма [8] в лаборатории Кайя показали, однако, что это не так и что эффект может быть связан с наличием вакантных мест в кристалле и, возможно, с направленным упорядочением катионов вокруг вакансий.

центрации кобальта в образцах. Различные кривые относятся к различным условиям окисления, которые характеризуются давлением кислорода, при котором образцы были отожжены при 400°.

Рис. 6. Зависимость максимального вращательного момента от состава для железо-кобальтовых ферритов, отожженных в магнитном поле, для различных степеней окисления: 1 — после отжига в течение нескольких часов при 1000° в высоком вакууме; 2, 3, 4, 5, 6, 7 — после добавочных последовательных отжига по 4 час в кислороде при 400°, соответственно при 0,7, 1,7, 6,5, 28, 160 и 765 мм рт. ст.; 8 — после дальнейшего отжига при 500° в кислороде при 763 мм рт. ст.



Результаты ясно показывают, что отжиг в магнитном поле тем более эффективен, чем более окислены образцы. В этих кристаллах должны быть вакансии катионов. Поэтому можно заключить о тесной связи между наличием вакансий и эффективностью отжига в магнитном поле.

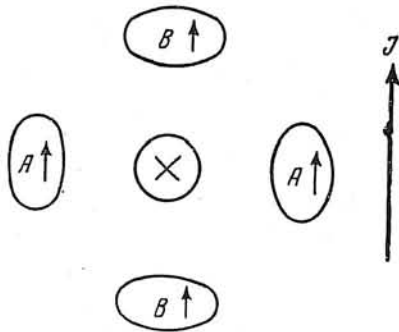


Рис. 7. Схематическая иллюстрация расположения и симметрии кристаллических полей вокруг вакансии катиона в кристалле феррита

Видимое на рис. 6 случайное уменьшение анизотропии для высоких давлений кислорода при концентрациях кобальта $x = 0,083$ и $0,167$ приписывается выделению фазы гематита.

Эти авторы провели также исследование процесса релаксации. Образец в форме диска был охлажден от 500° до определенной температуры в магнитном поле и выдержан при этой температуре. Затем образец был повернут на 45° и измерялся вращательный момент, необходимый для того, чтобы удержать его ориентированным в этом направлении. Уменьшение

вращательного момента характеризует релаксацию. Энергия активации этого процесса релаксации оказалась равной 1,4 eV и относится к процессу миграции атомов. Из этих опытов вытекает следующий вывод. Присутствие вакансий и наличие двух компонентов катионов является существенным фактором для отжига ферритов в магнитном поле. На распределение атомов вокруг вакансий будет влиять приложенное поле, так как вакансии будут создавать анизотропное кристаллическое поле в каждом из соседних узлов. Это кристаллическое поле путем спин-орбитального взаимодействия будет влиять на катионы A и B, обладающие спинами, ориентированными в направлении приложенного магнитного поля. Энергия будет различна для различных расположений двух типов катионов.

Таким образом, атомы одной из компонент будут стремиться расположиться в положениях, соседних с вакансией, вдоль направления магнитного поля, приложенного при отжиге. Это схематически иллюстрировано на рис. 7.

Настоящее обсуждение показывает, что ионы кобальта должны быть более чувствительны к отжигу в магнитном поле, хотя их основное состояние орбитально вырождено.

Физический факультет
Токийского университета

Цитированная литература

1. Nakagawa J., J. Phys. Soc. Japan, 11, No. 8 (1956).
2. Kaya S., Rev. Mod. Phys., 25, 49 (1953).
3. Néel L., C. R., 237, 1613 (1953); J. Phys. et Rad., 15, 225 (1954).
4. Taniguchi S., Yamamoto M., Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A6, 330 (1954); Taniguchi S., Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7, 269 (1955).
5. Chikazumi S., J. Phys. Soc. Japan, 11, 552 (1956).
6. Chikazumi S., Suzuki K., Phys. Rev., 98, 1130 (1955).
7. Williams H. J., Heidenreich R. D., Nesbitt R. A., Appl. Phys., 27, 885 (1956).
8. Iida S., Sekizawa H., Aiyama Y., J. Phys. Soc. Japan, 10, 907 (1955).
9. Iida S., J. Phys. Soc. Japan, 11, № 8 (1956).