

УДК 538.245

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. С. ПОДВАЛЬНЫХ, П. П. КИРИЧОК, Н. Д. ФОМИНЫХ, Д. Е. БОНДАРЕВ

СТРУКТУРНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СКАНДИЙСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРИТОВ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 26 V 1971)

Развитие электронной вычислительной техники стимулирует выяснение физико-структурных параметров, лежащих в основе быстродействия ферри-магнетиков с прямоугольной петлей гистерезиса. В частности, управление уровнем магнитной индукции и коэрцитивной силой осуществляется при помощи структурно-спектральных данных, например, эффектов уширения и интенсивности дифракционных линий (¹⁻³). Эти данные послужили основанием для исследования взаимосвязи микронапряжений с коэрцитивной силой в ферритовой матрице, например $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{MgO} - \text{Me}$ при введении ионов-активаторов Sc^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Sc}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$, $\text{Sc}^{3+} + \text{In}^{3+}$, Nd^{3+} , In^{3+} ; при этом имеется в виду эффективность микронапряжений (^{4, 5}). Поэтому изучение физической природы изменения полезных магнитных параметров ферритов, а соответственно и управление ими (⁶⁻⁹) представляет научный и практический интерес не только для устройств ЭЦВМ, но и для элементов современной электроники.

Т а б л и ц а 1

Изменение параметра решетки, интенсивности, ширины линии (553) и коэрцитивной силы марганцево-железного феррита от содержания ионов скандия

Химическая композиция феррита	Параметр решетки, А	Относительная интенсивность линии (553) $\frac{I_{\text{MnFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4}}{I_{\text{MnFe}_2\text{O}_4}}$	Относительная ширина $\frac{b_{\text{MnFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4}}{b_{\text{MnFe}_2\text{O}_4}}$	Магнит- ная индукция B_M , гс	Коэрци- тивная сила H_C , э
MnFe_2O_4	8,510	1	1	4000	0,8
$\text{MnFe}_{1,96}\text{Sc}_{0,04}\text{O}_4$	8,117	0,81	1,04	3700	1,2
$\text{MnFe}_{1,92}\text{Sc}_{0,08}\text{O}_4$	8,524	0,73	1,08	2600	1,5
$\text{MnFe}_{1,83}\text{Sc}_{0,17}\text{O}_4$	8,530	0,55	1,15	2250	1,9
$\text{MnFe}_{1,83}\text{Sc}_{0,17}\text{O}_4$	8,538	0,48	1,19	1700	2,1
$\text{MnFe}_{1,78}\text{Sc}_{0,22}\text{O}_4$	8,549	0,45	1,23	1300	2,4

Нами были исследованы скандийсодержащие ферриты сравнительно-простых композиций, например $\text{MnFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$, $\text{MgFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$, и более сложных скандийсодержащих ферритов $(\text{Mn} + \text{Mg})_{1+a}\text{Fe}_{2-(a+b+x)}(\text{Sc}_b\text{Cr}_x)\text{O}_4$. В табл. 1, 2, 3 приведены данные химического состава, относительные уширения и интенсивности линий (553), магнитной индукции и коэрцитивной силы в зависимости от содержания ионов скандия. На рис. 1 приведены пики отражений (553) и значения величины коэрцитивной силы. На рис. 2 приведено семейство характеристик уровня магнитной индукции в зависимости от добавки окиси скандия в высокоиндукционную ферритовую матрицу. Из данных видно, что в соответствии с теорией ферримагнетизма Нееля присутствие иона Sc^{3+} в количестве 2—10 мол. % резко снижает уровень индукции. Известно, что указанное изменение магнитной индукции при введении окиси скандия связано с уменьшением намагниченности

Таблица 2

Изменение параметра решетки относительной интенсивности и ширины линий (553) скандийсодержащего феррита магний-железной системы

Химическая композиция феррита	Параметр решетки, Å	Относительная интенсивность линии (553)	Относительная ширина линии (553)
		$\frac{I_{\text{MgFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4}}{I_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}}$	$\frac{b_{\text{MgFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4}}{b_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}}$
MgFe ₂ O ₄	8,372	1	1
MgFe _{1,97} Sc _{0,03} O ₄	8,396	0,63	1,07
MgFe _{1,92} Sc _{0,08} O ₄	8,408	0,55	1,14
MgFe _{1,88} Sc _{0,12} O ₄	8,416	0,51	1,19
MgFe _{1,83} Sc _{0,17} O ₄	8,427	0,46	1,24
MgFe _{1,75} Sc _{0,25} O ₄	8,436	0,40	1,32

Таблица 3

Химический состав скандий-хромсодержащих ферритов системы (Mn + Mg)_{1+a}Fe_{2-(a+b+x)}(Sc_bCr_x)O₄

Марка феррита	Химический состав, мол. %					Магнитные характеристики	
	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	B _M , Гс	H _c , э
HS-0	45,6	45,3	9,1	—	—	1950	2,20
HC-1	42,5	45,4	9,1	3,0	—	1500	2,30
HC-2	41,0	45,4	9,1	4,5	—	1340	2,58
HC-3	39,5	45,4	9,1	6,0	—	1276	2,94
HC-4	37,9	45,4	9,1	7,6	—	1026	2,77
HC-5	36,4	45,4	9,1	9,1	—	780	2,56
HC-6	34,9	45,4	9,1	10,6	—	660	2,40
HC-7	33,3	45,4	9,1	12,2	—	510	2,17
HS-2M	39,4	45,4	9,1	0,0	6,1	1100	1,6
HSC-1	36,8	45,4	9,1	2,6	6,1	935	2,7
HSC-2	34,1	45,4	9,1	5,3	6,1	1000	2,8
HSC-3	31,5	45,4	9,1	7,9	6,1	1050	2,6
HSC-4	28,9	45,4	9,1	10,5	6,1	1100	0,72
HSC-5	26,2	45,4	9,1	13,2	6,1	969	2,3
HSC-6	24,2	45,4	9,1	15,2	6,1	789	2,4

Таблица 4

Энергетическое положение K-края поглощения, K_β-линии железа, K_{α₁α₂}-линий скандия, индекс асимметрии, удельное электросопротивление скандийсодержащего магнетита

Вещество	K-край поглощения Fe, эВ	Fe — K _β , эВ	Sc — K _α , эВ	Sc — K _{α₂} , эВ	Индекс асимметрии K _{α₁α₂}	Удельное электросопротивление ом·м
Sc ₂ O ₃					1	
Fe ₃ O ₄	0	0,9	0	0		0,7·10
Fe ₂ O ₃	2,2	0				
FeFe _{1,8} Sc _{0,1} O ₄	0,4	—0,5	1,2	1,2	1,3	1·10 ³
FeFe _{1,8} Sc _{0,2} O ₄	1,0	—0,2	0,8	0,9	1,2	8·10 ³
FeFe _{1,6} Sc _{0,4} O ₄	1,2	—0,1	0,5	0,6	1,1	5·10 ⁴
Ошибка	±0,3	±0,2	±0,2	±0,2	3%	3%

октаэдрической составляющей (¹⁰⁻¹²). Характеристики быстрогодействия промышленных скандийсодержащих ферритов подробно освещены в (⁸⁻¹³). Все указанные ферриты изготовлялись по обычной керамической технологии из смеси стандартных окислов Fe₂O₃ марки ч.д.а., окиси Sc₂O₃ квалификации ОС-99, карбоната MnCO₃ и окиси MgO, обычно используемых для фер-

ритовой керамики. Фазовый анализ и изучение постоянной решетки, характера изменения ширины и интенсивности дифракционных линий (553, 800) в зависимости от содержания Sc в образцах производились на аппаратах УРС-50ИМ и УРС-50 с использованием K_{α} -излучения железа при комнатной температуре.

Соответственно с методикой, изложенной в (¹⁴, ¹⁵), нами исследованы K -спектры поглощения и излучения понов железа и скандия в системе простого феррита $\text{FeFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ (табл. 4). Из приведенных данных следует, что энергетическое положение краев поглощения Fe в системе $\text{FeFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ смещается в коротковолновую сторону в зависимости от концентрации Sc по отношению к краю Fe в исходной матрице Fe_3O_4 . В свою очередь и положение максимума K_{β_5} -линии железа также смещается в сторону коротких волн, стремясь к положению, характерному для нее в Fe_2O_3 .

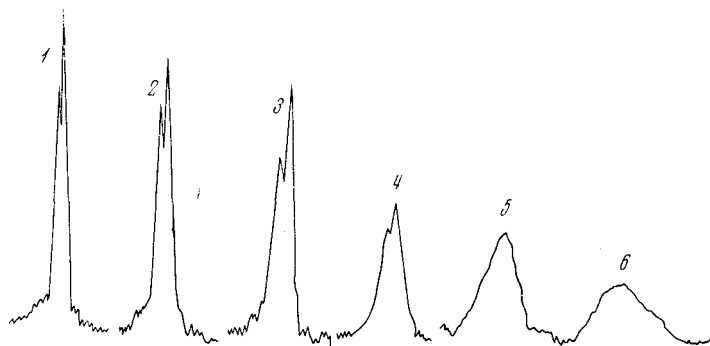


Рис. 1. Сравнительные дифрактограммы уширения линии (553) во взаимосвязи с коэрцитивной силой феррита $\text{MnFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$: 1 — $H_c = 0,8$ э; 2 — 1,2; 3 — 1,5; 4 — 1,9; 5 — 2,1; 6 — $H_c = 2,4$ э

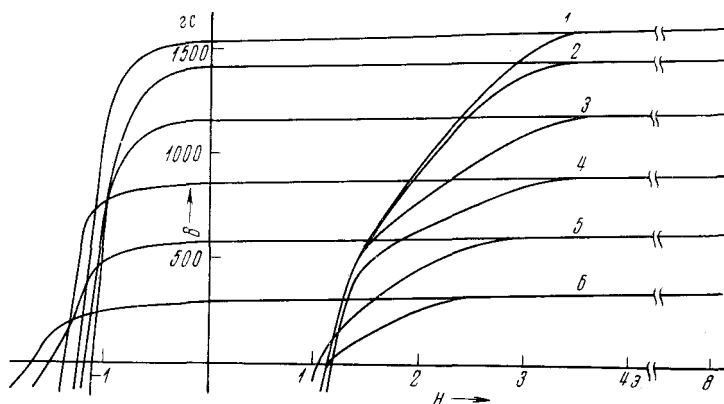
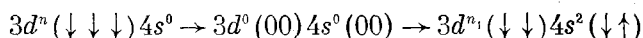


Рис. 2. Статические уровни магнитной индукции в зависимости от содержания Sc_2O_3 : 1 — 0; 2 — 2 мол.%; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 8; 6 — 10 мол.%. Размер ферритовых сердечников $10 \times 6 \times 3$ мм

Энергетическое положение $K_{\alpha_1\alpha_2}$ -линий излучений скандия в Sc_2O_3 и $\text{FeFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ различное. В образцах ферритов с малым содержанием скандия линии $K_{\alpha_1\alpha_2}$ более сдвинуты в коротковолновую сторону, чем в Sc_2O_3 . При увеличении концентрации ионов скандия в магнетите положение $K_{\alpha_1\alpha_2}$ -линий скандия стремится к положению в Sc_2O_3 . Наблюдается изменение асимметрии $K_{\alpha_1\alpha_2}$ -линии скандия от 1,3 для $\text{FeFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ до 1,0 в Sc_2O_3 . Из анализа спектральных данных на основании положений (¹⁶, ¹⁷) можно сделать вывод, что увеличение содержания Sc в феррите

$\text{FeFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ приводит к возрастанию заряда ионов Fe^{3+} за счет реакции вида $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ и средняя валентность Fe увеличивается. Подтверждением этому служит значительный рост электросопротивления при увеличении Sc в образцах. Увеличение удельного электросопротивления вызвано уменьшением числа двухвалентных ионов Fe в исследуемых ферритах. Изменение энергетического положения $K_{\alpha_1\alpha_2}$ -линий излучения скандия свидетельствует о том, что электронное состояние ионов Sc в магнетите $\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ отличается от Sc_2O_3 , где ион скандия имеет электронную конфигурацию вида $3d^04s^0$. Об изменении состояния указанных свободных орбиталей может свидетельствовать и изменение индекса асимметрии линий $K_{\alpha_1\alpha_2}$ (¹⁸). Для трехвалентного иона скандия в Sc_2O_3 индекс асимметрии равен 1, тогда как для ионов скандия в феррите $\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ индекс асимметрии больше единицы и находится в интервале 1,2—1,3. Такая величина индекса асимметрии K_{α} -линий скандия объясняется появлением на $3d^0$ -орбиталях ионов скандия неспаренного электрона. При наличии такой обменной ситуации между оболочечными электронами ионов основной окисной матрицы с конфигурацией $3d^n(\downarrow\downarrow\downarrow)$ и свободными положительно заряженными орбиталями $3d^04s^0$ ионов-активаторов можно допустить, что свободная орбиталь $4s^0$ иона Sc^{3+} заполняется до полной своей емкости соответственно направленности взаимодействий



согласно запрету принципа Паули по спину. Реализация этих взаимодействий приводит к резкому снижению магнитной индукции в системе ферри-магнетика. Изменение коэрцитивной силы ферритовой матрицы связано как с наличием немагнитных макровключений, так и микронапряжениями слабомангнитных включений кластерного происхождения, эффективность которых требует специальных исследований.

Ивано-Фраековский государственный
педагогический институт

Поступило
26 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Давиденков, Сборн. Рентгенография в применении к исследованию металлов, Л., 1936. ² В. А. Ильина, Э. З. Каминский и др., Сборн. Пробл. матер. и физики металлов, М., 3, 1952, стр. 178. ³ И. А. Бильдзюкевич, Я. М. Головчинер, Сборн. Пробл. матер. и физики металлов, М., 3, 1952, стр. 281. ⁴ И. Е. Кондорский, ЖЭТФ, 7, 1117 (1937). ⁵ Л. Неель, Сборн. Физика ферромагнитных областей, под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1951. ⁶ Д. Е. Бондарев, О. А. Соловьев, Порошковая металлургия, 4 (22), 97 (1964). ⁷ Б. С. Андреев, Д. Е. Бондарев, Порошковая металлургия, 4 (26), 50 (1965). ⁸ О. А. Соловьев, Сборн. Редкие элементы, в. 4, 147 (1970). ⁹ Д. Е. Бондарев, ДАН, 154, 83 (1964). ¹⁰ Д. Е. Бондарев, ДАН, 169, 81 (1966). ¹¹ Д. Е. Бондарев, Изв. АН СССР, сер. физ., 30, 1076 (1966). ¹² Д. Е. Бондарев, Ю. А. Хомяков, ДАН, 175, 553 (1967). ¹³ A. R. Greifer, IEEE Trans. Mag., 5, 774 (1969). ¹⁴ Е. А. Жураковский, А. А. Владимирова, В. П. Дзегановский, ДАН, 170, 548 (1966). ¹⁵ П. П. Киричок, С. М. Каральник, Укр. физ. журн., 13, 95 (1968). ¹⁶ С. М. Каральник, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 1445 (1957). ¹⁷ А. Т. Шуваев, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 422 (1960). ¹⁸ А. М. Блохин, Физика рентгеновских лучей, «Наука», 1967.