

УДК 538.214:669

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. П. ДОВГОПОЛ, И. З. РАДОВСКИИ,
член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД

ВЛИЯНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Изучению разнообразных физических свойств, а также электронной структуре железа, кобальта и никеля посвящено огромное число работ (см., например, (1)). Однако несмотря на это, информация об их особенностях в парамагнитном состоянии, особенно выше точки плавления, до сих пор остается достаточно ограниченной и неоднозначной.

В настоящей публикации приводятся результаты исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ карбонильного железа (>99,98% Fe), а также электролитических кобальта (>99,98% Co) и никеля (>99,97% Ni) между 800 и 2100° К, выполненного методом Фарадея. Ошибки в определении χ не превышали 1%. Полученные при этом данные приведены на рис. 1, из которого видно, что в точках плавления χ железа испытывает резкий скачок, в то время как у никеля он отсутствует. Кобальт занимает промежуточное положение: при его плавлении имеет место относительно небольшое уменьшение магнитной восприимчивости. Кроме того, выяснилось, что температурные зависимости магнитной восприимчивости твердых и жидких железа и кобальта удовлетворительно описываются законом Кюри — Вейсса. Что касается никеля, то политерма $\chi^{-1}(T)$ на всем исследованном температурном интервале является нелинейной, причем отклонение от линейности усиливается с ростом температуры. Однако в первом приближении для интервала температур примерно от 800 до 1600° К экспериментальные данные можно аппроксимировать кюри-вейссовской зависимостью. Это позволило рассчитать для этих металлов значения эффективных магнитных моментов $\mu_{\text{эфф}}$ и постоянной Вейсса θ , сведения о которых обобщены в табл. 1.

Причина существования незначительной аномалии на зависимости $\chi(T)$ для жидкого железа при 1890—1970° К обсуждалась нами ранее (2).

При рассмотрении полученных результатов будем исходить из модели, согласно которой магнитные свойства твердых 3d-переходных металлов

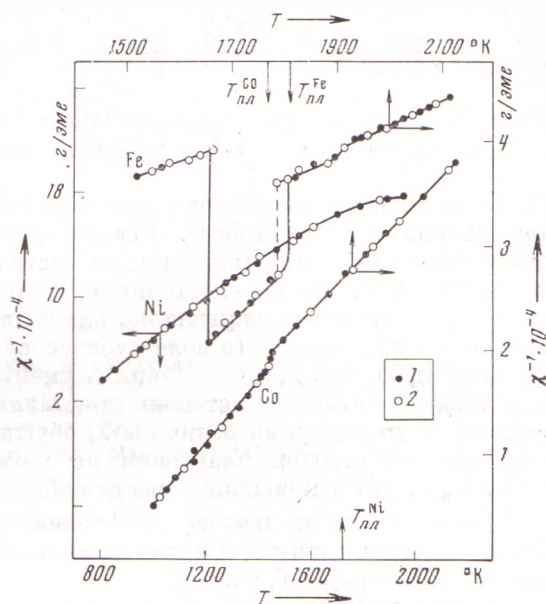


Рис. 1. Политермы магнитной восприимчивости железа, кобальта и никеля. 1 — нагрев; 2 — охлаждение

формируются в результате суперпозиции вкладов локализованных (связанных) магнитных моментов ионов и коллективизированных «магнитных» электронов. Далее, примем, что вклад локализованных магнитных моментов (³⁻⁵) возрастает в ряду Ni → Co → Fe. Кроме того, учтем, что теоретическое и экспериментальное изучение явлений переноса в металлах показывает (^{6, 7}), что при плавлении их электронный спектр существенно не меняется. Поэтому в модели «коллективизированного» магнетика нет физических причин для скачкообразного изменения χ при плавлении.

Как отмечалось выше, наиболее близок к модели «коллективизированного» магнетика никель, для которого при плавлении χ действительно не меняется. Если же существует вклад локализованных состояний, то при плавлении может, во-первых, измениться параметр Вейсса θ вследствие теплового усреднения межионного обменного взаимодействия и, во-вторых, тепловое движение, эффективно повышающее симметрию ближайшего окружения каждого иона, должно приводить к «размораживанию» орбиталь-

Таблица 1

Парамагнитные характеристики железа, кобальта и никеля в твердом и жидком состояниях

Металл	$\mu_{эфф}^{ТВ} \cdot \mu_B$	$\theta^{ТВ}, ^\circ K$	$\mu_{эфф}^{ж} \cdot \mu_B$	$\theta^{ж}, ^\circ K$
Fe	3,0	1245	4,3	-303
Co	2,9	1467	3,1	1354
Ni	1,8	523	—	—

ной составляющей локализованных моментов, в значительной степени «замороженной» в твердой фазе. В самом деле, ее вклад в g -тензор $3d$ -ионов, характеризующий его отклонение от чисто спинового значения $g = 2$, имеет порядок λ / Δ , где λ — постоянная спин-орбитального взаимодействия иона, а Δ — величина внутрикристаллического расщепления $3d$ -состояния иона на e_g - и t_{2g} -уровни (в поле кубической симметрии). При этом естественно ожидать, что при плавлении Δ уменьшается до некоторого значения $\Delta_{ост}$, характеризующего «степень кристалличности» в структуре ближнего порядка. В то же время величина λ , обусловленная только внутриионным взаимодействием, при плавлении не меняется. В силу этого $(\lambda / \Delta) < (\lambda / \Delta_{ост})$, что и приводит к росту орбитальной составляющей магнитного момента на атом железа на величину $\Delta\mu_{орб} = \mu_{эфф}^{ж} - \mu_{эфф}^{ТВ} \simeq 1,3\mu_B$. Именно в связи с этим при плавлении железа наблюдается скачкообразное изменение как $\mu_{эфф}$ и θ , так и χ .

Следует заметить, что относительно малое значение $\Delta\mu_{орб}$ указывает, по-видимому, на то, что при плавлении имеет место лишь частичное «размораживание» орбитальной составляющей и структура ближнего порядка в расплаве остается еще достаточно четко выраженной (что согласуется, например, с результатами высокотемпературных рентгеновских и нейтронографических исследований (^{8, 9})). Кроме того, в силу теплового усреднения структуры железа, при плавлении имеет место существенное уменьшение межатомных взаимодействий и усиление роли прямого «ковалентного» перекрытия d -орбиталей (¹⁰). Это, естественно, усиливает тенденцию к антипараллельной ориентации локализованных моментов и снижению (и даже изменению знака) постоянной Вейсса.

Существенно иные закономерности наблюдаются для никеля. Как отмечалось выше, в нем роль локализованных состояний невелика, в связи с чем его плавление не вызывает сколь-нибудь существенного изменения магнитной восприимчивости. Кроме того, для никеля характерна весьма своеобразная температурная зависимость χ , причину которой, по-видимому, можно объяснить следующими обстоятельствами.

Как известно, и модель локализованных состояний, и модель коллективизированных «магнитных» электронов (например, в варианте ^(5, 11)) при $T \gg T_c$ предсказывает линейную зависимость χ^{-1} от T . Однако при высоких температурах для никеля обнаруживается более сложный закон изменения χ^{-1} от T . Причина этого различия, возможно, связана с тем, что в работе ⁽⁵⁾ не учитывался вклад паулиевского парамагнетизма. Между тем такой подход оправдан лишь тогда, когда велик вклад обменных взаимодействий. Однако уже из соотношения значений температур Кюри рассматриваемых металлов ($T_c^{\text{Fe}} = 1043^\circ \text{K}$, $T_c^{\text{Co}} = 1393^\circ \text{K}$, $T_c^{\text{Ni}} = 631^\circ \text{K}$) и приведенных в табл. 1 величин $\theta_{\text{Me}}^{\text{тв}}$ видно, что подобное допущение для никеля неправомерно. В связи с этим, а также с учетом квадратичной зависимости паулиевской восприимчивости от температуры ⁽¹⁾ становится понятной причина нелинейной зависимости $\chi^{-1}(T)$: величина «паулиевского» вклада определяется отношением тепловой энергии к обменной и возрастает с увеличением температуры. Наконец, в кобальте, для которого вклад локализованных состояний заметно меньше, чем у железа, при плавлении наблюдается лишь незначительное изменение $\mu_{\text{эф}}$ и χ . Небольшое изменение θ при плавлении кобальта также указывает на то, что обменное взаимодействие в нем в основном обусловлено «коллективизированными» электронами. Величина этого взаимодействия, как видно из сопоставления температур Кюри, существенно выше, чем у никеля. Это приводит к тому, что при плавлении кобальта вклад паулиевского парамагнетизма все еще мал, вследствие чего имеет место удовлетворительное выполнение закона Кюри — Вейсса.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Ю. П. Ирхина за знакомство с материалами исследования и ценную дискуссию.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
22 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Вонсовский, Магнетизм, М., «Наука», 1971. ² Э. Г. Невзорова, Б. П. Гольяков и др., Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 9, 108 (1972). ³ P. Rhodes, E. P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. A, 273, 247 (1963). ⁴ J. B. Goodenough, Phys. Rev., 120, 67 (1960). ⁵ E. S. Stoner, Proc. Roy. Soc. A, 165, 372 (1938). ⁶ J. M. Ziman, Phil. Mag., 6, 1013 (1961). ⁷ T. E. Faber, Adv. Phys., 15, 547 (1966). ⁸ Е. З. Спектор, ДАН, 190, 1322 (1970). ⁹ L. Waseda, K. Suzuki, Phys. Stat. Sol., 39, 669 (1970). ¹⁰ В. К. Григорович, Электронное строение и термодинамика сплавов железа, М., 1965. ¹¹ E. S. Stoner, Proc. Roy. Soc. A, 169, 339 (1939).