

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ АКАДЕМИЯ НАУК БССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

ПУШКАРЕВ НИКОЛАЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

УДК 549.731.1:548.734

КИНЕТИКА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ПО ПОДРЯЗРЕТКАМ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

(01.04.07 - физика твердого тела)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Минск 1987

Работа выполнена в Витебском государственном педагогическом институте им. С.М.Кирова и в Институте физики твердого тела и полупроводников АН БССР

Научный руководитель - заслуженный деятель науки и техники БССР, академик АН БССР, доктор физико-математических наук, профессор СИРОТА Н.Н.

Научный консультант - доктор химических наук БАШКИРОВ Л.А.

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор ЛЕГЮК Л.М.

кандидат физико-математических наук, доцент ПАВЛОВ В.И.

Ведущая организация - Институт металлургии УНЦ АН СССР

Защита состоится "27 " марта 1987 г. в 14.00 часов на заседании специализированного совета К 006.18.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте физики твердого тела и полупроводников АН БССР (220726 Минск ГСП, ул. Петруся Бровки, 17).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики твердого тела и полупроводников АН БССР

Автореферат разослан " " _____ 1987 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
канд. физ.-мат. наук

МАЗОВКО А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ферриты со структурой шпинели, составляющие основу многих элементов современной радиоэлектроники, используются в самых разнообразных физических условиях: при воздействии радиационного облучения и механических нагрузок, в электрических и магнитных полях различной напряженности и частоты, в различных температурных режимах. Все это предъявляет высокие требования к уровню эксплуатационной надежности и стабильности их электромагнитных характеристик.

Известно, что ферриты в той или иной степени получают неравновесными, а следовательно, кинетически активными, что приводит к дрейфу их параметров. В связи с этим особую значимость приобретают исследования временного развития тех физико-химических процессов, которые определяют изменение физико-химических свойств ферритов. Из всей совокупности таких процессов существенное влияние на изменение физических, и прежде всего магнитных, свойств оказывает изменение катионного распределения по кристаллографически неэквивалентным позициям шпинельной структуры. Таким образом, исследование кинетики степени обращенности и магнитных свойств ферритов-шпинелей представляет собой важную научную и практическую задачу. Кроме того, изучение кинетики и механизма перераспределения катионов по подрешеткам шпинельной системы открывает дополнительные возможности для решения технологической задачи получения ферритов с гарантированными, наперед заданными значениями их электромагнитных параметров.

В данной работе исследование кинетики катионного перераспределения, в отличие от известных работ, проведено в широких диапазонах составов и температур. Кроме того, параллельно изучались магнитные свойства, сопутствующие изменению катионного распределения.

В качестве объекта исследования были выбраны твердые растворы магний-цинковых ферритов. Выбор был продиктован тем, что, во-первых, компоненты этих растворов имеют обращенную, предрасположенную к изменению катионного распределения кристаллическую решетку ($MgFe_2O_4$) и кристаллическую решетку с нор-

мальным распределением катионов ($ZnFe_2O_4$), что обеспечивает широкие пределы варьирования кристаллохимических и магнитных свойств. Во-вторых, из-за дефицитности оксида никеля и отчасти оксида марганца в последнее время предпринимаются попытки замены никель-цинковых и марганец-цинковых ферритов на магний-цинковые, что требует более детального исследования физических свойств этих материалов.

Цель работы. Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния состава, температуры и времени изотермического отжига на катионное перераспределение и изменение магнитных свойств магний-цинковых ферритов. При этом решались следующие задачи:

1. Исследование зависимости степени обращенности, параметра кристаллической решетки, удельной намагниченности и температуры Кюри от времени и температуры изотермического отжига, а также от состава твердого раствора магний-цинковых ферритов.

2. Изучение природы фазового превращения, связанного с катионным перераспределением в твердых растворах магний-цинковых ферритов.

3. Описание кинетических кривых изотермического превращения кристаллохимических параметров и магнитных свойств магний-цинковых ферритов и оценка скоростей процессов, связанных с этим превращением.

Научная новизна. Впервые выполнены систематические исследования изотермической кинетики степени обращенности, параметра кристаллической решетки, удельной намагниченности и температуры Кюри магний-цинковых ферритов во всей области температур существования однофазной шпинельной структуры. Установлено, что изменения катионного распределения и магнитных свойств магний-цинковых ферритов, закаленных от 1370 К, следует классифицировать как фазовое превращение, которое осуществляется гетерогенным путем. Получены количественные соотношения между исследуемыми кристаллохимическими и магнитными параметрами. Проведен анализ результатов кинетических исследований интегральной интенсивности брегговских рефлексов рентгеновского излучения, степени обращенности, параметра решетки, удельной намагниченности и температуры Кюри. Установлено, что поведение кинетических

кривых всех исследуемых величин подчиняется общим закономерностям, связанным, прежде всего, с катионным перераспределением в процессе изотермического отжига. Показано, что диапазон применимости модели Нееля к магний-цинковым ферритам зависит не только от содержания феррита цинка, но и от условий термообработки, что, как показала оценка интегралов обменных взаимодействий, связано с ростом внутрислоевого взаимодействия при увеличении температуры отжига.

Научная и практическая ценность. Полученные результаты по влиянию температуры и времени изотермического отжига на кристаллохимические и магнитные свойства магний-цинковых ферритов представляют интерес для проверки и совершенствования теоретических моделей ферритмагнетизма. Обнаруженный гетерогенный характер изменения свойств при переходе из одного термодинамически равновесного состояния в другое в процессе изотермического отжига позволяет более глубоко изучить природу и механизм катионного перераспределения. Кроме того, результаты исследований могут быть использованы при усовершенствовании технологии производства этих и подобных ферритов на конечных этапах технологического процесса, содержанием которого является получение равновесных состояний изделий со стабильными во времени магнитными параметрами.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты систематических исследований изотермической кинетики степени обращенности, параметра кристаллической решетки, удельной намагнитченности и температуры Кюри в твердых растворах магний-цинковых ферритов в широкой области температур существования однофазной шпинельной структуры.

2. Экспериментальные результаты, позволяющие классифицировать процесс катионного перераспределения и изменения связанных с ним магнитных свойств при изотермическом отжиге закаленных магний-цинковых ферритов как фазовое превращение, которое осуществляется гетерогенным путем.

3. Результаты исследования скоростей процессов изменения кристаллохимических и магнитных параметров магний-цинковых ферритов.

4. Связь между кристаллохимическими и магнитными парамет-

рами магний-цинковых ферритов.

5. Изменение концентрационного диапазона применимости не-елевской модели ферромагнетизма к магний-цинковым ферритам в зависимости от термообработки.

6. Использование метода кластерных компонентов и статистической модели ферромагнетизма для изучения кинетики катионного перераспределения по подрешеткам ферритов-шпинелей.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

1. IV Республиканской конференции молодых ученых по физике (Минск, 1977).

2. V Республиканской конференции молодых ученых по физике (Минск, 1978).

3. V Всесоюзной конференции по термодинамике и технологии ферритов (Ивано-Франковск, 1981).

4. VI Республиканской конференции молодых ученых по физике (Минск, 1982).

5. Втором Всероссийском координационном совещании педвузов по физике магнитных материалов (Иркутск, 1982).

6. VII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них (Донецк, 1983).

7. XVI Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений (Тула, 1983).

8. X Всесоюзном семинаре по термодинамике и технологии ферритов (Ивано-Франковск, 1985).

9. Ежегодных научно-методических конференциях ВПИ им. С.М.Кирова (Витебск, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986).

По материалам выполненных исследований опубликовано 10 работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографии и приложения. Она изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков и II таблиц. Список цитированной литературы насчитывает 92 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы и выбора объекта исследования, сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы и обоснованию задачи исследования. Проведен анализ факторов, влияющих на катионное перераспределение по подрешеткам шпинельной структуры. Показана ограниченность возможностей теоретических методов расчета катионного распределения в ферритах-шпинелях. Приводятся экспериментальные литературные данные по кинетическим исследованиям степени обращенности.

Во второй главе описана технология получения ферритов исследуемой системы, изложены методы изучения катионного распределения и магнитных свойств твердых растворов магний-цинковых ферритов, приводится сравнительная оценка результатов по параметру катионного распределения, полученных разными методами.

Ферриты системы $Mg_{1-c}Zn_cFe_2O_4$ ($c = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) были изготовлены по керамической технологии. Для получения "развертки" свойств по температуре и времени спеченная керамика подвергалась специальной термообработке: сначала все исходные образцы отжигались при температуре 1370 К и закачивались в воде, а затем проходили отжиг при температурах 600, 740, 880, 1020, 1160, 1300 К в течение различного времени от 30 с до 32 часов и снова поочередно закачивались в воде. Рентгенофазовый анализ показал наличие однофазной шпинельной структуры всех образцов.

В качестве основного метода определения катионного распределения по подрешеткам исследуемых ферритов был избран метод, основанный на определении интенсивностей брегговских рефлексов рентгеновского излучения. В выражении для интегральной интенсивности рефлекса учитывались поляризационный фактор (с поляризационной поправкой монохроматора), фактор Лоренца, структурный фактор, фактор повторяемости и температурный фактор. Так как абсорбционный фактор в дифрактометрии плоских образцов не зависит от угла ψ , то для упрощения расчетов без потери в точности был выбран эталонный рефлекс 440 с независимой от катионного

распределения интегральной интенсивностью, по отношению к которой были рассмотрены интегральные интенсивности рефлексов III, 220, 311, 400 и 422. Измерения интегральных интенсивностей брегговских рефлексов проводились на рентгеновском дифрактометре в монохроматизированном CoK_α -излучении на мелкодисперсных порошках с размером частиц $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ см. Расчет был проведен с помощью обобщенного метода Стеффенсена с использованием банка программы ЭВМ ЕС-1022.

Для количественной оценки изменения степени обращенности исследуемых ферритов в зависимости от состава, условий термической обработки, времени отжига и интерпретации полученных результатов оказалось целесообразным и плодотворным применение метода кластерных компонентов (МКК). Матрица твердого раствора магний-цинковых ферритов однозначно разлагается на элементарные матрицы кластерных компонентов, что дает возможность представить какое-либо свойство $\{$ сложной системы, подчиняющееся правилу аддитивности, в виде суммы свойств $\{$; кластерных компонентов с соответствующими весовыми множителями, значения которых определяются коэффициентами разложения. Для исследуемой системы в качестве свойства $\{$ был выбран параметр кристаллической решетки, так как, во-первых, он в основном зависит от катионного распределения по подрешеткам, во-вторых, с достаточно высокой точностью определяется экспериментально и, в-третьих, известны параметры решеток кластерных компонентов, описывающих исследуемый твердый раствор. Параметры решеток определялись по положению центра тяжести брегговских рефлексов. Метод предварительно опробован на ферритах магния и меди, наиболее заметно предрасположенных к изменению катионного распределения в зависимости от условий термообработки. Погрешность в определении λ составляет $\Delta \lambda = \pm 0,01$.

Исследования магнитных свойств проводились на установке, изготовленной на базе вибрационного магнитометра, основные этапы измерений в которой в полях до $2 \cdot 10^6$ А/м и в температурном интервале от 77 до 1000 К были автоматизированы. Измерения намагниченности при температуре жидкого гелия проводились на вибрационном магнитометре в магнитных полях сверхпроводящего соленоида до $3,5 \cdot 10^8$ А/м. Относительная погрешность измерений со-

ставляла 3%. Данные определений магнитных моментов были также использованы для расчета параметра катионного распределения с привлечением статистической модели ферримагнетизма И.Новика.

Сравнение значений степени обращенности, полученных с помощью использованных в работе методов, показывает, что удовлетворительное совпадение результатов трех методов наблюдается в пределах изменения степени обращенности (0,5 - 0,9). Данные, полученные по интегральным интенсивностям и по МКК, хорошо согласуются друг с другом во всем диапазоне изменения параметра λ . Значения же степени обращенности, определенные из магнитных измерений в интервале изменения λ (0 - 0,4), отличаются, что связано с ограниченностью применения модели И.Новика и влиянием суперпарамагнетизма в образцах, обогащенных цинковым ферритом.

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования фазового превращения, зависимости интегральной интенсивности брегговских рефлексов, параметра кристаллической решетки, намагниченности насыщения и температуры Кюри от температуры и времени изотермического отжига исследуемых твердых растворов.

Известно, что каждую из подрешеток шпинели, если она занята катионами двух или более сортов, можно рассматривать как твердый раствор замещения, а параметр катионного распределения λ — как параметр, описывающий степень порядка в расположении катионов. Тогда переход из одного состояния в другое с различными значениями параметра λ можно классифицировать как фазовое превращение (т.е. переход от фазы с одной степенью упорядоченности к фазе с другой), поскольку движущей силой катионного перераспределения с термодинамической точки зрения является разность свободных энергий начального и конечного состояний. Представляет интерес выяснить, каким путем осуществляется это превращение: гетерогенным, т.е. путем образования зародышей новой фазы и ее ростом в процессе изотермического отжига или гомогенным, т.е. без зародышеобразования, одновременно во всех частях системы с плавным изменением степени обращенности.

Исследование температурной зависимости магнитной проницаемости показало (рис. I), что в процессе изотермического отжига происходит выделение новой фазы (с пной, по сравнению с ис-

ходной, температурой Кюри), содержание которой растет с увеличением времени отжига, и по достижении равновесного состояния при данной температуре фазовый переход завершается практически полностью.

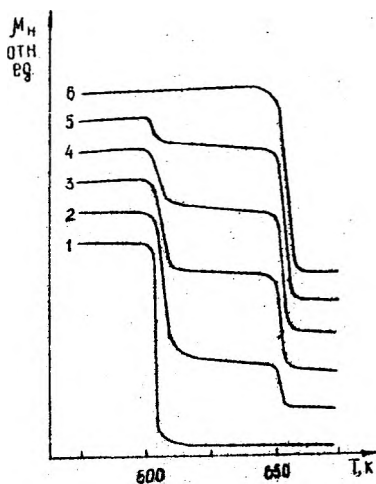


Рис. 1.
Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости феррита магния, прошедшего изотермический отжиг при температуре 880 К в течение различного времени: 0 час (1); 2 час (2); 4 час (3); 8 час (4); 16 час (5); 32 час (6)

Температуры Кюри двух фаз — возникающей и исходной почти не меняются на протяжении всего времени отжига, причем нижняя (600 К) соответствует температуре Кюри закаленного от 1370 К феррита, а верхняя (650 К) — температура Кюри феррита, достигшего равновесного состояния при 880 К. Мессбауэровские спектры этих же образцов представляют собой суперпозицию четырех зеемановских секстетов расщепления уровней энергии ядер Fe^{57} , два из которых относятся к октаэдрическим, а остальные — к тетраэдрическим позициям. С увеличением времени отжига спектр упрощается до суперпозиции всего лишь двух секстетов, соответствующих октаэдрическому и тетраэдрическому положениям железа.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что превращение, связанное с катионным перераспределением в магний-цинковых ферритах, осуществляется гетерогенным путем, т.е. путем возникновения новой фазы, количество которой в процессе отжига увеличивается. В связи с таким выводом необходимо сделать существенное замечание. Использоуе-

мые в работе методы изучения катионного распределения и магнитных свойств не позволяют разделить вклады каждой из фаз на промежуточных этапах изотермического отжига. Поэтому кинетические изменения интегральной интенсивности, параметра решетки, степени обращенности, намагниченности насыщения и температуры Кюри следует рассматривать как изменения усредненных (эффективных) величин.

Исследования интегральных интенсивностей брегговских рефлексов и постоянной решетки магний-цинковых ферритов показали, что в зависимости от состава и условий термообработки изменения этих величин находятся во взаимном соответствии друг с другом. Связь между интегральной интенсивностью и параметром решетки показывает, что для каждого из составов существуют области изменения интенсивности отражений, которые равномерно сужаются с увеличением содержания феррита цинка. В пределах одного состава между параметром решетки и интегральной интенсивностью наблюдается линейная связь. Это подтверждает справедливость постулата об аддитивности свойств твердых растворов, а следовательно, применения метода кластерных компонентов в рассматриваемом случае.

Полученные данные по влиянию термообработки — закалки и последующего отжига — на исследуемые магнитные свойства магний-цинковых ферритов свидетельствуют о том, что изменения температуры Кюри и намагниченности насыщения возрастают с увеличением концентрации феррита магния. Значительное влияние термообработки на температуру Кюри имеет место при содержании феррита магния более 60 мол.%, а на намагниченность насыщения — более 40 мол.%. Разность между равновесной температурой Кюри отожженного и закаленного феррита $T_{K\infty} - T_{K0}$, характеризующая возрастание T_K в результате изотермического отжига при данной температуре, снижается с увеличением содержания феррита цинка при каждой температуре отжига и с увеличением температуры отжига для каждого состава. Кроме того, разность между намагниченностью насыщения закаленного феррита $\sigma_{\text{мак}}$ и отожженного до равновесного значения σ_{∞} также снижается с увеличением содержания феррита цинка, а у каждого состава — с повышением температуры отжига.

Данные по кинетике намагниченности насыщения позволили определить пределы изменения магнитного момента магний-цинковых ферритов в зависимости от температуры и времени отжига. Установлено при этом, что концентрационный диапазон применимости теории Нееля уменьшается от $c = (0 + 0,3)$ (для 740 К) до $c = (0 + 0,1)$ (для 1370 К). Этот факт, по-видимому, можно объяснить изменением величин обменных взаимодействий при отжиге.

В четвертой главе рассматривается кинетика степени обращенности в процессе термообработки исследуемых твердых растворов ферритов и анализируется взаимосвязь кристаллохимических и магнитных параметров.

На рис. 2 представлены кинетические кривые степени обращенности λ . Из него видно, что в процессе изотермического отжига при температурах ниже температуры закалки степень обращенности возрастает ($\lambda_{отж} > \lambda_{зак}$). Разность между равновесным значением параметра λ отожженного и закаленного феррита $\Delta\lambda = \lambda_{\infty} - \lambda_0$, которая характеризует возрастание λ в результате изотермического отжига при данной температуре, умень-

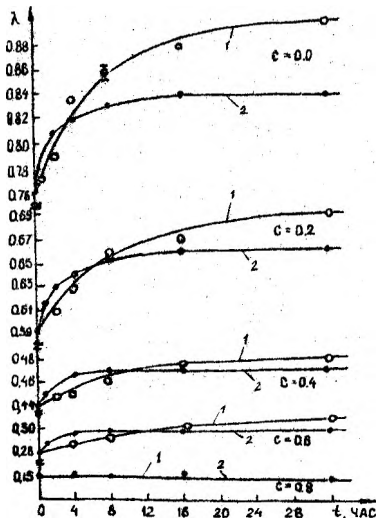


Рис. 2.
Зависимость степени обращенности $Mg_{1-c}Zn_cFe_2O_4$ от времени изотермического отжига при температурах 740 К (1) и 800 К (2)

шается с увеличением содержания феррита цинка при каждой температуре отжига и с уменьшением температуры отжига для каждого состава (таблица).

Таблица
Изменение степени обращенности λ магний-цинковых ферритов в зависимости от состава и температуры изотермического отжига

С, мол. % $ZnFe_2O_4$	Температура отжига, К				
	740	880	1020	1160	1300
00	0,14	0,08	0,06	0,04	0,03
20	0,10	0,06	0,05	0,035	0,025
40	0,06	0,04	0,03	0,02	0,015
60	0,035	0,02	0,015	0,01	0,01

Заметные изменения параметра катионного распределения в процессе термообработки наблюдаются у составов с содержанием феррита цинка < 80%. Для магниевого феррита при температуре отжига 740 К $\lambda_{\infty} = 0,90$, что соответствует данным, полученным для таких же незакаленных шпинелей. По-видимому, температура 740 К близка к нижней границе, при которой еще сохраняется достаточная подвижность катионов при их миграциях по подрешеткам феррита магния. Следует отметить, что у всех составов изотермический отжиг при температурах ниже 600 К практически не приводит к изменению λ . Это свидетельствует о существовании для всего ряда твердых растворов магний-цинковых ферритов общей температурной границы, при которой в пределах реально доступных времен отжига не наблюдаются процессы, приводящие к катионному перераспределению.

Изотермы равновесных значений степени обращенности в зависимости от содержания феррита цинка обнаруживают практически линейное снижение с ростом С, а пределы изменения степени обращенности в зависимости от термообработки, максимальные у феррита магния, в районе феррита цинка сужаются до нуля. Если сравнить поведение экспериментальных зависимостей $\lambda(c)$, построенных при разных температурах, и кривой $\lambda_{\text{ст}}(c)$, соответствующей статистическому распределению катионов по подрешеткам шпинель-

ной структуры, то обнаружатся некоторые особенности в поведении температурной зависимости степени обращенности, а именно: для составов с содержанием феррита цинка до 40% значение λ с ростом температуры приближается к λ_{cr} , для составов с содержанием феррита цинка 40-50% $\lambda(T)$ пересекает кривую $\lambda_{cr}(c)$, а для составов с концентрацией $Zn\text{Fe}_2O_4 > 50\%$ при возрастании температуры наблюдается удаление параметра λ от значений, соответствующих статистическому распределению. Такое поведение зависимости $\lambda(T)$ для разных составов можно объяснить, если учесть ближний порядок в подрешетках. Как показывает анализ, учет ближнего порядка уже только в одной (октаэдрической) подрешетке, содержащей два сорта катионов, приводит к зависимости $\lambda(T)$, имеющей экстремум при некоторой температуре.

Анализ характера поведения кинетических зависимостей всех изучаемых в работе кристаллохимических и магнитных параметров свидетельствует об общности закономерностей их изменения в процессе изотермического отжига для всех составов и условий термообработки.

Как видно из рисунка 3, кинетические зависимости всех рассматриваемых величин для феррита магния при 740 К сходны друг с другом (аналогичное сходство обнаруживается и для других температур и составов).

Для количественного описания поведения кривых $\alpha = f(t)$ оказалось достаточно плодотворным использование уравнения общего вида:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n),$$

где n - параметр, зависящий от механизма превращения и геометрии растущего центра новой фазы; k - коэффициент, характеризующий начальную скорость превращения; t - время изотермического отжига.

Результаты оценки показали, что для всех исследуемых в работе величин $n \approx 1$. Этот факт подтверждает вывод о том, что изотермическое превращение, связанное с катионным перераспределением, происходит через образование центров новой фазы в процессе изотермического отжига. Оценка показала также, что значения коэффициентов k всех исследуемых величин (при $n = 1$

численно совпадает с начальными скоростями превращений) для одних и тех же составов и температур отжига близки друг к другу. Их величина уменьшается с ростом концентрации феррита цинка и с понижением температуры отжига для каждого состава. Снижение скорости процессов, происходящих при отжиге, связано с возрастанием разности энергий предпочтения октаэдрическим позициям при увеличении содержания феррита цинка. В связи с этим процессы катионного перераспределения и связанные с ним изменения параметра решетки, удельной намагниченности и температуры Кюри должны с увеличением концентрации феррита цинка затухать, что на самом деле и наблюдается для всей области температур существования однофазной шпинельной структуры.

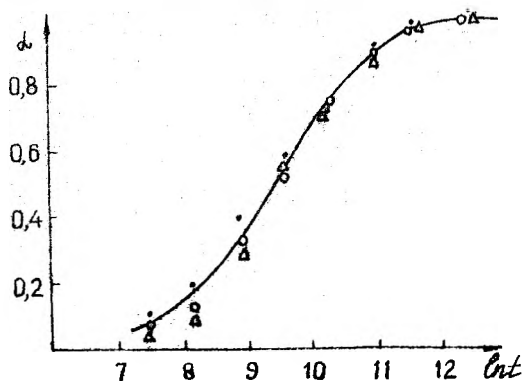


Рис. 3. Зависимость степени изотермического превращения

$$\left(d = \frac{a - a_{\infty}}{a_0 - a_{\infty}} ; \frac{\lambda - \lambda_{\infty}}{\lambda_0 - \lambda_{\infty}} ; \frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} ; \frac{T_{Km} - T_k}{T_{Km} - T_{K0}} \right)$$

от логарифма времени изотермического отжига феррита магния при 740 К (по данным: ● - T_k ; Δ - λ, a ; ○ - σ ; время в секундах)

Таким образом, результаты комплексного исследования показывают, что процессы перераспределения катионов в закаленных с 1370 К магний-цинковых ферритах существенно влияют на их физические свойства. Это обстоятельство обусловлено существованием определенной связи между кристаллохимическими и магнитными

ми параметрами. Так, например, степень обращенности, параметр решетки и температура Кюри обнаруживают взаимные линейные зависимости, для которых уравнениями соответствующих прямых являются следующие выражения

$$T_K(\lambda) = (453\lambda + 275)K;$$

$$\lambda(a) = -142,86a + 180,61;$$

$$T_K(a) = (-64286a + 54551)K.$$

Из них видно, в частности, что температура Кюри растет с возрастанием λ и уменьшается с увеличением параметра решетки. Этот факт можно объяснить тем, что с возрастанием степени обращенности увеличивается число магнитных катионов, участвующих в А-В-взаимодействии, и при одновременном уменьшении параметра решетки возрастает интенсивность этих взаимодействий. Последнее обстоятельство было подтверждено на примере феррита магния расчетами коэффициентов молекулярного поля и оценкой интегралов обменных взаимодействий. Было установлено, что в процессе изотермического отжига магниевого феррита при температуре 880 К α , β и ρ изменяются в пределах (-0,92; -0,47), (-0,48; -0,28) и (390; 230) соответственно, а интегралы обменных взаимодействий J_{AA} , J_{BB} и J_{AB} соответственно в пределах (-68; -20), (-45; -16) и (-49; -29) К. Из этих данных видно, что с возрастанием времени отжига роль А-В-взаимодействий действительно растет, чем и объясняется характер изменения температуры Кюри. Следует отметить, что для закаленных от высоких температур ферритов существенную роль играют также внутрислощечные взаимодействия, что, по-видимому, и является основной причиной изменения диапазона применимости модели Нееля к одним и тем же составам в зависимости от условий термообработки (см. гл. 3).

Немагнитность насыщения в зависимости от λ , a и T_K изменяется более сложным образом, что связано с нелинейным характером зависимости σ от содержания феррита цинка.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

I. Установлено, что при изотермическом отжиге закаленных магний-цинковых ферритов происходит изменение степени обращен-

ности, параметра решетки, удельной намагниченности и температуры Кюри по закону, близкому к $A(1 - e^{-kt^{\lambda}})$ с показателем степени $\lambda \approx 1$.

2. Показано, что начальная скорость изменения λ , a , σ и T_c с повышением температуры отжига растет, а с увеличением содержания феррита цинка — снижается.

3. С повышением температуры изотермического отжига степень обращенности ферритов каждого состава снижается: для составов с содержанием феррита цинка 0 - 40% приближается к значению, соответствующему статистическому распределению катионов по подрешеткам, а для составов с концентрацией $ZnFe_2O_4 > 50\%$ — удаляется от него. Такое поведение зависимости $\lambda(T)$ находит объяснение при учете ближнего порядка в подрешетках ферритов.

4. Установлено, что, согласно измерениям магнитной проницаемости $\mu(T)$, температуры Кюри исходной и возникающей фаз в процессе превращения практически не изменяются. Этот факт, а также результаты анализа кинетических кривых изменения исследуемых кристаллохимических (a , λ) и магнитных (σ , T_c , μ) свойств свидетельствуют о процессе превращения, происходящем, главным образом, путем возникновения областей со степенью обращенности, близкой к равновесному значению при данной температуре отжига.

5. Обнаружено, что концентрационный диапазон применимости модели Нееля зависит от термообработки и меняется в пределах 0-30% (для отжига при 740 К) и 0-10% (для отжига при 1370 К) содержания феррита цинка. Показано, что это изменение связано с возрастанием роли внутриподрешеточных обменных взаимодействий при увеличении температуры отжига.

6. Получены количественные соотношения между исследуемыми кристаллохимическими и магнитными параметрами. Установлено, что степень обращенности, постоянная решетки и температура Кюри обнаруживают взаимную линейную связь, что является свидетельством выполнения постулата об аддитивности свойств, а следовательно, и применимости по отношению к ним метода кластерных компонентов. Связь между удельной намагниченностью и температурой Кюри, постоянной решетки, степенью обращенности является нелинейной и в рамках МКК обработке не поддается.

7. Показана целесообразность использования метода кластерных компонентов при анализе экспериментальных данных по кинетике процесса перераспределения катионов по подрешеткам ферритов. Значения степени обращенности, рассчитанные методом кластерных компонентов по параметру решетки, практически совпадают со значениями, рассчитанными из интенсивностей брегговских рефлексов рентгеновского излучения и намагниченности образца.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Пушкарев Н.В. Кинетика изменения точки Кюри магниевого феррита // Тез. докл. IV Республиканской конференции молодых ученых по физике. Мн., 1977. С. 66.
2. Пушкарев Н.В. Магнитное превращение в магневом феррите // Тез. докл. V Республиканской конференции молодых ученых по физике. Мн., 1978. С. 50.
3. Пушкарев Н.В. Исследование кинетики степени обращенности некоторых ферритов-шпинелей в модели кластерных компонентов // Тез. докл. V Всесоюз. конф. "Термодинамика и технология ферритов". Ивано-Франковск, 1981. С. 136.
4. Сирота Н.Н., Пушкарев Н.В. Исследование кинетики процесса катионного перераспределения по подрешеткам ферритов магния и меди с использованием метода кластерных компонентов // Изв. АН БССР. 1982. № 6. С. 85-88.
5. Пушкарев Н.В., Дмитриева В.П., Митук М.В. Исследование обменных взаимодействий в феррите магния // Тез. докл. VII Республиканской конференции молодых ученых по физике. Мн., 1982. С. 194.
6. Пушкарев Н.В., Киричок П.П., Гармаш В.Я. Мессбауэровское исследование закаленного феррита магния. Томск, 1983. - Рукопись представлена редколлег. журнала Изв. вузов. Физика. Деп. в ВИНИТИ 14 июня 1983, № 3876-83.
7. Пушкарев Н.В. Влияние температуры закалки и времени отжига на кристаллохимические и магнитные свойства магний-цинковых ферритов // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. "Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резистивных

материалов и сырья для них. Донецк, 1983. С. 60.

8. Сирота Н.Н., Пушкарев Н.В. Изучение кинетики катионного перераспределения в магний-цинковых ферритах с использованием статистической модели локального молекулярного поля // Тез. докл. XVI Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Тула, 1983. С. 227-228.
9. Сирота Н.Н., Пушкарев Н.В. Кинетика изменения намагниченности насыщения и температуры Кюри закаленных магневых ферритов при отжиге // Доклады АН БССР. 1985. Т. 29, № 10. С. 893-894.
10. Сирота Н.Н., Башкиров Л.А., Пушкарев Н.В. Влияние состава на изменение намагниченности насыщения и температуры Кюри в зависимости от температуры и времени отжига закаленных магний-цинковых ферритов // Доклады АН БССР. 1985. Т. 28, № II. С. 982-984.

Пуш