

Magnetfeldinduzierte Anisotropie in Kobalt-Substituiertem Nickelferrit*

R. PERTHEL

*Institut für Magnetische Werkstoffe der Deutschen Akademie
der Wissenschaften, Jena, Deutsche
Demokratische Republik*

Es wurde der Einfluß einer Magnetfeld-Temperatur auf kobalt-substituierte Nickelferrite der Zusammensetzung $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.30$) untersucht. Die Temperatur wurde im Gebiet zwischen 350° und 500°C ausgeführt; die Proben lagen als polykristalline Scheiben und Einkristallkugeln vor. Mit Ausnahme von NiFe_2O_4 zeigten alle Zusammensetzungen nach der Magnetfeld-Temperatur eine einachsige Anisotropie. Die Zeiten und Temperaturen, die notwendig sind, um den Gleichgewichtswert der Anisotropie zu erreichen, sind wesentlich höher als bei kobalt-substituiertem Magnetit. Die einachsige Anisotropie nimmt annähernd linear mit dem Kobaltgehalt zu.

Einleitung

Die durch eine Magnetfeld-Temperatur hervorgerufene einachsige Anisotropie in Eisen-Kobalt-Ferriten der Zusammensetzung $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ist von mehreren Autoren untersucht worden^{1)–5)}. Es ergibt sich aus diesen Arbeiten, daß die induzierte Anisotropie von den anwesenden Kobaltionen herrührt, und daß der zeitliche Aufbau bzw. Abbau der Anisotropie sehr vom Oxydationsgrad der Proben abhängt. So beobachteten z.B. Penoyer und Bickford²⁾, daß der Aufbau der Anisotropie in leicht oxydierten Proben bei 100°C schon nach 30 min beendet ist. Demgegenüber fanden Iida und Mitarbeiter¹⁾ nur eine sehr geringe Anisotropie bei reduzierten Proben, die 4 h lang bei 400°C im Vakuum im Magnetfeld getempert wurden. Da die Oxydation von Fe^{++} zu Fe^{+++} in den Kobalt-Eisen-Ferriten mit der Erzeugung von Kationenleerstellen verbunden ist, kann man dieses Verhalten durch Wanderung von Leerstellen erklären, die die zur Erzeugung der induzierten Anisotropie notwendige Kationendiffusion erleichtert.

Untersuchungen an Einkristallen^{2), 5)} zeigten, daß die Richtungsabhängigkeit der magnetfeldinduzierten Anisotropie in folgender Weise dargestellt werden kann:

$$W_u = -F \sum_i \alpha_i^2 \beta_i^2 - G \sum_{i>j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j \quad (1)$$

wobei die α_i und β_i die Richtungskosinus der Magnetisierung in bezug auf die Kristallachsen während der Messung und der Magnet-

feld-Temperatur bedeuten. F und G sind positive Konstanten. Sie hängen vom Kobalt-Gehalt ab, und zwar ändert sich F annähernd quadratisch, G nahezu linear mit x bei geringen Kobaltgehalten ($x \leq 0.10$).

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse an Eisen-Kobalt-Ferriten erschien es interessant zu untersuchen, ob bei solchen kobalthaltigen Ferriten, die keine oder nur sehr wenig Leerstellen enthalten, eine durch Magnetfeld-Temperatur induzierte Anisotropie erzeugt werden kann. Geeignet erschien dazu der stöchiometrische Nickelferrit, in dem ein Teil des Nickels durch Kobalt ersetzt wurde. Nach PALADINO⁶⁾ ist das Ni^{++} im Nickelferrit nicht oxydierbar; da auch Co^{++} wesentlich stabiler als Fe^{++} ist, dürfte bei diesen Ferriten höchstens eine sehr geringe Oxydation, und damit nur sehr wenige Kationenleerstellen, auftreten.

Probenherstellung und Messmethoden

Untersucht wurden polykristalline Scheiben und Einkristallkugeln der Zusammensetzung $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $x=0.02, 0.10, 0.20$ und 0.30 bei den polykristallinen Proben und $x=0.05$ und 0.10 bei den Einkristallen. Die polykristallinen Proben wurden nach dem üblichen keramischen Verfahren, die Einkristalle nach dem Verneuil-Verfahren hergestellt. Alle Proben wurden anschließend so getempert, daß sie ausscheidungsfrei waren. Die Magnetfeld-Temperatur wurde so durchgeführt, daß die Proben bei verschiedenen Temperaturen eine bestimmte Zeit lang in einem Feld von 5.6 kOe gegläht und anschließend

* This paper was not read at the Conference.

sehr schnell abgekühlt wurden. Die Anisotropien wurden in einem einfachen Drehmomentenmesser bei Zimmertemperatur in Feldern bis max. 10 kOe bestimmt. Bei den Einkristallkugeln mußte der Anteil der induzierten einachsigen Anisotropie von der Kristallanisotropie durch Fourieranalyse

abgetrennt werden.

Ergebnisse*

1. Nach der Magnetfeld-Temperung im Bereich zwischen 350°C und 500°C zeigten alle Ni-Co-Ferrite eine induzierte einachsige Anisotropie. Die Zeiten und Temperaturen,

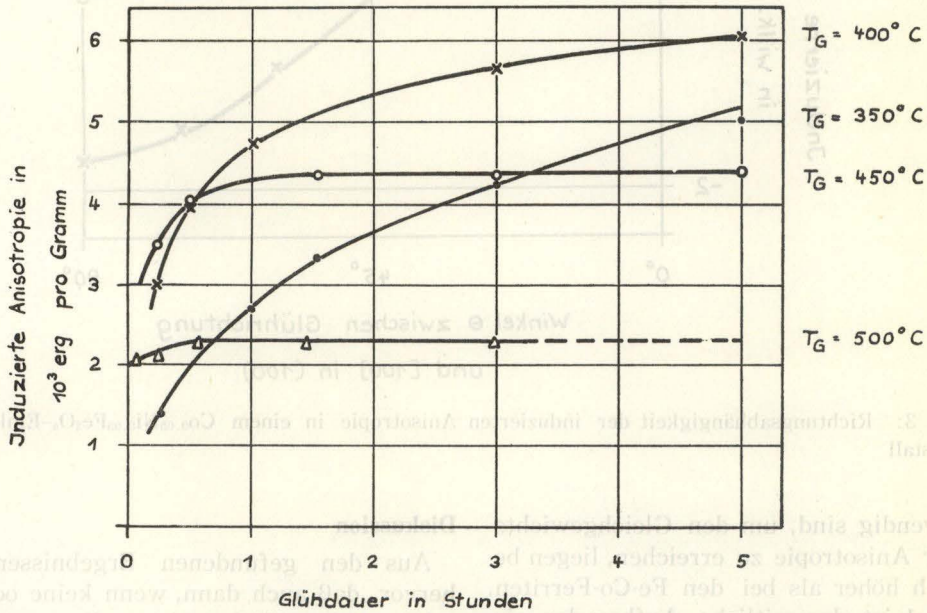


Abb. 1: Abhängigkeit der induzierten einachsigen Anisotropie von der Glühdauer bei polykristallinem $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$, T_G = Glüh Temperatur.

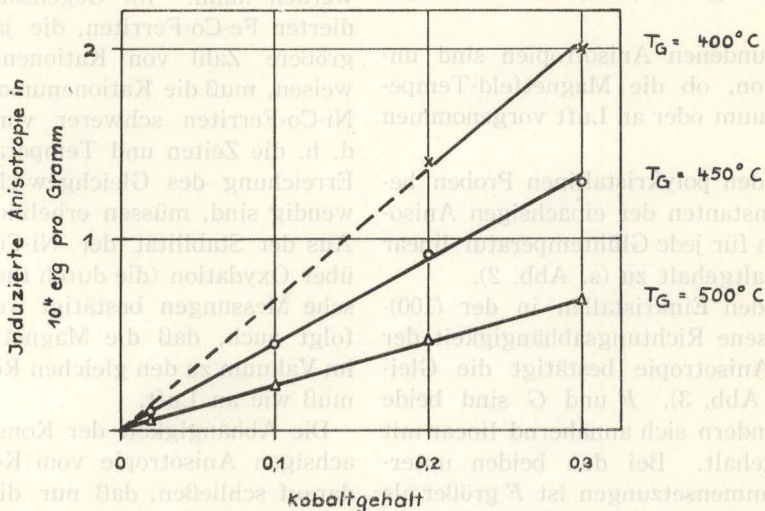


Abb. 2: Abhängigkeit der induzierten einachsigen Anisotropie vom Kobaltgehalt x . T_G = Glüh Temperatur.

* Die Untersuchungen an den polykristallinen Proben wurden gemeinsam mit Herrn R. Winkler durchgeführt. Ein ausführlicher Bericht darüber ist in Vorbereitung⁷⁾

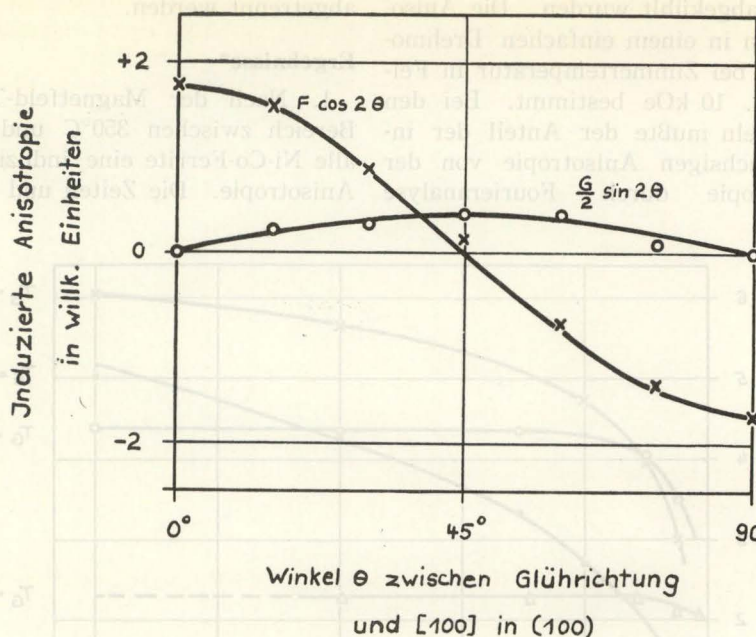


Abb. 3: Richtungsabhängigkeit der induzierten Anisotropie in einem $\text{Co}_{0.06}\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Einkristall

die notwendig sind, um den Gleichgewichtswert der Anisotropie zu erreichen, liegen beträchtlich höher als bei den Fe-Co-Ferriten. In Abb. 1 ist der zeitliche Aufbau der einachsigen Anisotropie bei verschiedenen Temperaturen für eine polykristalline Probe der Zusammensetzung $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ wiedergegeben.

2. Die gefundenen Anisotropien sind unabhängig davon, ob die Magnetfeld-Temperung im Vakuum oder an Luft vorgenommen wurde.

3. Die an den polykristallinen Proben bestimmten Konstanten der einachsigen Anisotropie nehmen für jede Glüh-Temperatur linear mit dem Kobaltgehalt zu (s. Abb. 2).

4. Die an den Einkristallen in der (100)-Ebene gemessene Richtungsabhängigkeit der induzierten Anisotropie bestätigt die Gleichung (1) (s. Abb. 3). F und G sind beide positiv und ändern sich annähernd linear mit dem Kobaltgehalt. Bei den beiden untersuchten Zusammensetzungen ist F größer als G . Die aus F und G für polykristalline Proben berechnete Konstante der einachsigen Anisotropie stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentell gefundenen Werten überein.

Diskussion

Aus den gefundenen Ergebnissen geht hervor, daß auch dann, wenn keine oder nur sehr wenige Kationenleerstellen vorhanden sind, durch Temperung im Magnetfeld eine induzierte einachsige Anisotropie erzeugt werden kann. Im Gegensatz zu den oxydierten Fe-Co-Ferriten, die ja eine erheblich größere Zahl von Kationenleerstellen aufweisen, muß die Kationenumordnung bei den Ni-Co-Ferriten schwerer vonstatten gehen, d. h. die Zeiten und Temperaturen, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustands notwendig sind, müssen erheblich größer sein. Aus der Stabilität der Ni-Co-Ferrite gegenüber Oxydation (die durch thermogravimetrische Messungen bestätigt werden konnte⁷⁾), folgt auch, daß die Magnetfeld-Temperung im Vakuum zu den gleichen Resultaten führen muß wie an Luft.

Die Abhängigkeit der Konstanten der einachsigen Anisotropie vom Kobaltgehalt läßt darauf schließen, daß nur die Co-Ionen beitragen. Im Gegensatz zu den Fe-Co-Ferriten gehen hier beide Terme F und G annähernd linear mit dem Co-Gehalt. Obwohl die Bestimmung von F und G wegen der hohen Kristallanisotropie nicht sehr genau ist,

scheint doch eine Orientierungsüberstruktur, beruhend auf Pärchenbildung, nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Vielmehr dürfte der Hauptteil der induzierten Anisotropie in den Ni-Co-Ferriten durch einzelne Co-Ionen, wie sie Palmer⁵⁾ diskutiert, bedingt sein.

Literaturen

1) S. Iida, H. Sekizawa and Y. Aiyama: J. Phys.

Soc. Japan **10** (1955) 907; **13** (1958) 58.

2) R. F. Penoyer and L. R. Bickford, Jr.: Phys. Rev. **108** (1957) 271.

3) L. R. Bickford, Jr., J. M. Brownlow and R. F. Penoyer: J. Appl. Phys. **27** (1958) 441.

4) S. IIDA: J. Appl. Phys. **31** (1960) 251S.

5) W. Palmer: Phys. Rev. **120** (1960) 342.

6) A. E. Paladino: J. Amer. Ceramic Soc. **42** (1959) 168.

7) R. Winkler und R. Perthel: Veröffentlichung in Vorbereitung.

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN

VOL. 17, SUPPLEMENT B-I, 1962

PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. I

Induced Magnetic Anisotropy and Disaccommodation of Manganese-Zinc Ferrites

KEIZO OHTA

Kobayasi Institute of Physical Research
Kokubunji, Tokyo

AND

TOKIO YAMADAYA

Faculty of Science, Hokkaido University
Sapporo, Japan

The induced anisotropy was observed for sintered Mn-Zn ferrites with excess Fe_2O_3 after cooling down the specimen from room temperature to liquid oxygen temperature while applying magnetic field. The order of magnitude of uniaxial anisotropy constant K_u was 10-100 erg/cc. It was observed that K_u increased with an increase of the content of Fe_2O_3 . A preliminary annealing of the specimens in nitrogen atmosphere at 1250°C caused a remarkable decrease of K_u . At room temperature, we observed a rotation of easy axis, the relaxation time of which was in good agreement with that of disaccommodation. The origin of this anisotropy is supposed to be preferential occupation of vacancies in one of the octahedral sites.

1. Introduction

We have studied the *disaccommodation*, that is the time-decrease of magnetic permeability after magnetization, for some mixed ferrites such as Mn-Zn, Mg-Zn, Cu-Zn and Ni-Zn.¹⁾ A measure of disaccommodation D , or a fractional change in permeability from 0.1 to 10 minutes after demagnetization, is shown in Fig. 1 as a function of composition in Mn-Zn-Fe ferrites. It is common feature of mixed ferrites that the disaccommodation increases with an increase of excess Fe_2O_3 from the stoichiometric composition MFe_2O_4 .

Another important result was obtained

about the values of relaxation time and activation energy of disaccommodation. The relaxation time is larger than that of *high frequency loss* at every temperature. High frequency loss is thought to be due to electron diffusion between ferrous and ferric ions, because of the similarity of the values of activation energy between the high frequency loss and the electric conductivity. In contrast to this, the activation energy of disaccommodation is larger (0.5-0.8 eV) than that of electron diffusion (0.1 eV). Therefore, we expected that the mechanism of disaccommodation is entirely different from that of elec-