

**НЕОРГАЊІЧНАЯ ХІМІЯ**

УДК 541.124+546.431

У ЦЗЭ<sup>1</sup>, Л. А. БАШКИРОВ<sup>1</sup>, С. В. СЛОНСКАЯ<sup>2</sup>, С. В. ТРУХАНОВ<sup>3</sup>, Л. С. ЛОБАНОВСКИЙ<sup>3</sup>,  
А. И. ГАЛЯС<sup>3</sup>

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ**



<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет

<sup>3</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 14.02.2014)

**Введение.** Ферриты  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  со структурой минерала магнетоплюмбита являются одноосными ферритмагнетиками, имеют большую величину коэрцитивной силы ( $H_c$ ), хорошую химическую стабильность, низкую цену и широко используются для изготовления постоянных магнитов [1–4]. До середины 90-х годов XX века улучшение магнитных свойств постоянных магнитов из феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в основном достигалось за счет модификации технологии их изготовления (это направление почти исчерпано). В настоящее время перспективным направлением поиска новых магнитотвердых материалов для изготовления керамических постоянных магнитов с улучшенными магнитными характеристиками является изучение твердых растворов на основе феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , в котором часть ионов  $\text{Sr}^{2+}$  замещена ионами редкоземельного элемента  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и эквивалентное количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  замещено ионами  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} - \text{Zn}, \text{Co}$ ) [5–8]. В работе [9] приведены сведения о фазовом составе образцов ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ), а также результаты исследования их кристаллической структуры, электропроводности и теплового расширения.

В настоящей работе приведены результаты исследования магнитных свойств образцов ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ).

**Методика эксперимента.** Керамические образцы ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) синтезировали твердофазным методом из оксидов гадолиния ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) и карбоната стронция ( $\text{SrCO}_3$ ). Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Fritsch с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали в таблетки диаметром 9 мм, высотой 2–3 мм и бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм<sup>3</sup>, которые обжигали на воздухе при 1473 К в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) получены на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) при комнатной температуре. Удельная намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса удельной намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0–5,4 мм и диаметром 1–1,2 мм были измерены вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd London, 41S) в магнитном поле до 14 Тл при температурах 5 и 300 К. Температура

Кюри ( $T_c$ ) исследованных ферритов определена по температурным зависимостям удельной намагниченности ( $\sigma_{уд}$ ), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл (684,4 кА/м).

**Результаты и их обсуждение.** Рентгенофазовый анализ показал, что образцы ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x \geq 0,1$ , кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита, содержали

примесную фазу  $\alpha-Fe_2O_3$ , количество которой постепенно увеличивалось при повышении  $x$  от 0,1 до 0,5. В образцах с  $x \geq 0,2$  в небольшом количестве присутствовала также фаза феррита гадолиния  $Gd_3Fe_5O_{12}$  со структурой граната. В образцах с  $x \geq 0,3$  присутствовали фазы  $GdFeO_3$ ,  $CoFe_2O_4$ , а в образцах с  $x = 0,4; 0,5$  – фаза  $Gd_2O_3$ . Установлено [9], что предельная величина степени замещения  $x$  ионов  $Sr^{2+}$  ионами  $Gd^{3+}$  в феррите  $SrFe_{12}O_{19}$  чуть меньше 0,1.

На рис. 1 для образцов ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) приведены температурные зависимости удельной намагниченности ( $\sigma_{уд}$ ), измеренной методом Фарадея в интервале температур 77–900 К, позволившие определить температуру Кюри ( $T_c$ ) этих ферритов, значения которой приведены в таблице. Установлено, что увеличение параметра состава  $x$  образцов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  сначала приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 727 К для  $SrFe_{12}O_{19}$  до 725 К для феррита с  $x = 0,1$ , а при дальнейшем увеличении  $x$  до 0,5 она немного возрастает и для образцов с  $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  равна 729, 731, 737 и 745 К соответственно.

На рис. 2 в качестве примера приведена петля гистерезиса удельной намагниченности для  $SrFe_{12}O_{19}$ , измеренной при температуре 5 К в магнитных полях до 14 Тл (11 140,8 кА/м). Видно, что намагниченность насыщения феррита стронция  $SrFe_{12}O_{19}$  достигается в полях около 3 Тл (2387,3 кА/м), выше которых происходит небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности за счет парапроцесса. Подобные петли магнитного гистерезиса удельной намагниченности при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл получены и для других образцов ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  ( $0 < x \leq 0,5$ ). Однако на рис. 3 для лучшей наглядности они приведены для магнитных

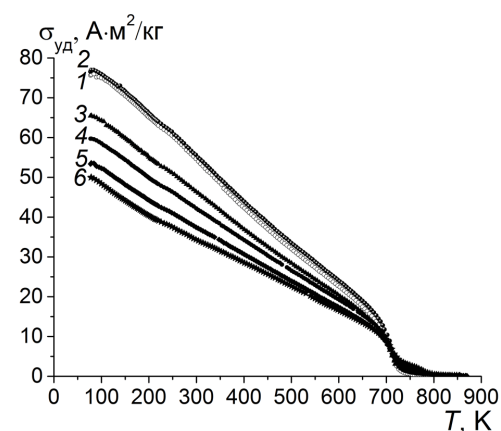


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma_{уд}$  образцов ферритов системы  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  при  $x=0$  (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

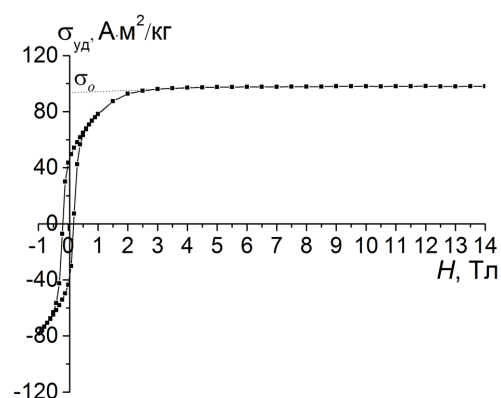


Рис. 2. Петля гистерезиса удельной намагниченности  $\sigma_{уд}$  при температуре 5 К для  $SrFe_{12}O_{19}$

**Температура Кюри ( $T_c$ ), удельная самопроизвольная намагниченность ( $\sigma_0$ ), удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), самопроизвольная намагниченность одной формульной единицы ( $n_0$ ), удельная остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ), коэрцитивная сила ( $\sigma_{H_c}$ ) образцов ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  при 5 и 300 К**

x	$T_c$ , К	T=5 К					T=300 К				
		$\sigma_0$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$n_0$ , $\mu B$	$\sigma_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$\sigma_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$\sigma_{H_c}$ , кА/м	$n_0$ , $\mu B$	$\sigma_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$\sigma_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$\sigma_{H_c}$ , кА/м	
0	727	97,05	18,45	96,13	43,55	143,64	12,69	66,21	32,33	259,14	
0,1	725	100,41	19,22	99,09	45,49	154,75	13,16	68,74	33,60	253,60	
0,2	729	94,74	–	93,15	42,68	154,36	–	62,34	30,29	219,84	
0,3	731	93,52	–	91,76	39,62	126,09	–	60,74	27,97	194,74	
0,4	737	76,73	–	75,73	33,37	140,18	–	56,65	24,63	196,40	
0,5	745	76,29	–	75,65	31,00	125,28	–	48,10	22,10	184,70	

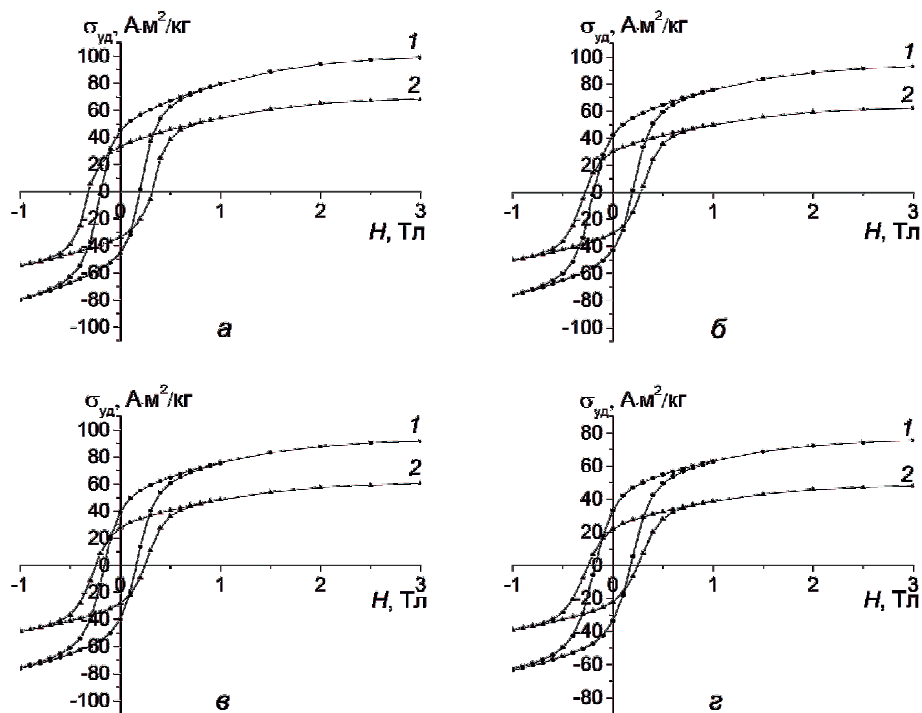


Рис. 3. Петли гистерезиса удельной намагниченности  $\sigma_{уд}$  при температурах 5 К (1) и 300 К (2) для  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  при  $x=0,1$  (а), 0,2 (б), 0,3 (в), 0,4 (г)

полей лишь до 3 Тл, т. е. без участка линейной зависимости  $\sigma_{уд}$  от  $H$ , но которые в интервале магнитных полей 3–14 Тл присутствуют на всех экспериментально полученных петлях магнитного гистерезиса исследованных ферритов. Путем экстраполяции линейного участка зависимости  $\sigma_{уд}$  от  $H$  до  $H=0$  для  $SrFe_{12}O_{19}$  (рис. 2) и для всех других исследованных ферритов при температурах 5 и 300 К определены значения удельной самопроизвольной намагниченности ( $\sigma_0$ ), значения которой приведены в таблице. Для однофазных образцов ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x = 0, 0,1$  по формуле

$$n_0 = \frac{\sigma_0 M}{5585},$$

где  $M$  – молярная масса соответствующего феррита, 5585 – величина, равная произведению величины магнетона Бора ( $\mu_B$ ) на число Авогадро, рассчитаны значения самопроизвольной намагниченности ( $n_0$ ), выраженной в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита (таблица). За величину удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) соответствующего феррита принялась величина удельной намагниченности, измеренной в магнитном поле 3 Тл.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что величины  $\sigma_s$  для ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  лишь незначительно меньше величин самопроизвольной намагниченности ( $\sigma_0$ ). Величины самопроизвольной намагниченности ( $n_0$ ) одной формульной единицы исследованных ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  со степенью замещения  $x=0,1$  при температурах 5 и 300 К на 4,2 и 3,7 % соответственно больше, чем для базового феррита  $SrFe_{12}O_{19}$  ( $x=0$ ). Увеличение самопроизвольной намагниченности ( $n_0$ ) для феррита  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0,1$  на  $0,77 \mu_B$  по сравнению с величиной  $n_0$  для  $SrFe_{12}O_{19}$  показывает, что ионы  $Co^{2+}$ , магнитный момент которых в высокоспиновом состоянии равен  $3 \mu_B$ , располагаются в  $A$ -подрешетке феррита со структурой магнетоплюмбита. В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [10] величина самопроизвольной намагниченности ( $n_0$ ) при температуре 0 К феррита  $SrFe_{12}O_{19}$  определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток  $B$  и  $A$ , в которых расположены соответственно 8 и 4 ионов  $Fe^{3+}$ , магнитный момент которого в высокоспиновом состоянии равен  $5 \mu_B$ . Для полученного нами феррита  $SrFe_{12}O_{19}$   $n_0 = 18,45 \mu_B$ , несколько меньше теоретиче-

ского значения  $n_0 = (8-4)5 = 20 \mu_B$ . Если предположить, что магнитные моменты ионов  $Co^{2+}$  в *A*-подрешетке направлены антипараллельно магнитным моментам ионов  $Fe^{3+}$  этой подрешетки, то величина  $n_0$  твердого раствора  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0,1$  определяется формулой:  $n_0 = (8 \cdot 5) - (3,9 \cdot 5 - 0,1 \cdot 3) = 20,8 \mu_B$ . Эта величина  $n_0$  для твердого раствора  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0,1$  на  $0,8 \mu_B$  больше, чем для феррита  $SrFe_{12}O_{19}$ . Экспериментально полученное значение  $n_0$  для твердого раствора с  $x=0,1$  на  $0,77 \mu_B$  больше, чем для феррита  $SrFe_{12}O_{19}$ , что практически совпадает с теоретической величиной. Это подтверждает сделанное нами предположение об антипараллельной ориентации магнитных моментов ионов  $Co^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , расположенных в *A*-подрешетке твердого раствора  $Sr_{0,9}Gd_{0,1}Fe_{11,9}Co_{0,1}O_{19}$ . Однако при дальнейшем увеличении степени замещения от  $x=0,2$  до  $x=0,5$  наблюдается уменьшение величины самопроизвольной удельной намагниченности  $\sigma_0$  и  $\sigma_s$ . Отметим, что твердый раствор феррита  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0,1$  при 300 К имеет значение самопроизвольной намагниченности ( $n_0$ ) больше, а коэрцитивной силы ( $\sigma H_c$ ) меньше, чем у феррита  $SrFe_{12}O_{19}$  на 3,7 и 2,1 % соответственно. При дальнейшем увеличении параметра состава  $x$  в образцах ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  от 0,1 до 0,5 наблюдается уменьшение величин коэрцитивной силы ( $\sigma H_c$ ) (таблица) при температурах 5 и 300 К. При этом для всех исследованных ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  повышение температуры от 5 до 300 К приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы (таблица). Ранее такое поведение  $\sigma H_c$  при повышении температуры от 5 до 300 К наблюдалось для феррита  $BaFe_{12}O_{19}$  [3] и для ферритов системы  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$  [7]. На рис. 4 видно, что увеличение температуры от 5 до 300 К приводит к постепенному повышению  $\sigma H_c$  для феррита  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0,1$  от величины 154,75 до 253,60 кА/м.

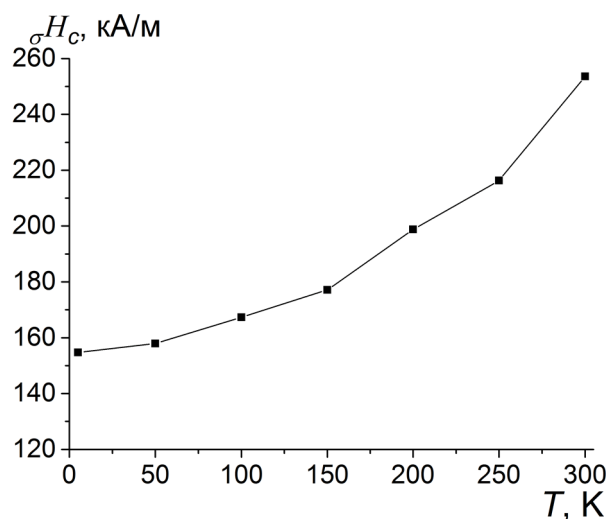


Рис. 4. Температурная зависимость коэрцитивной силы  $\sigma H_c$  для феррита  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0,1$

**Выводы.** Твердофазным методом получены образцы ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с  $x \geq 0,1$  были неоднородными. Образцы с  $x \geq 0,2$ , кроме основной фазы твердых растворов ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  со структурой магнетоплюмбита, содержали примесные фазы  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

Установлено, что увеличение параметра состава  $x$  образцов ферритов  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  сначала приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 727 К для  $SrFe_{12}O_{19}$  до 725 К для феррита с  $x=0,1$ , а при дальнейшем увеличении  $x$  до 0,5 она немного возрастает и для образцов с  $x=0,5$  составляет 745 К.

Показано, что самопроизвольная намагниченность ( $n_0$ ) для твердого раствора  $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0,1$  при 5 и 300 К на 4,2 и 3,7 % соответственно больше, чем для феррита  $SrFe_{12}O_{19}$  при этих температурах.

## Литература

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.:ИЛ, 1962.
2. Летюк Л. М. и др. Технология производства материалов магнитоэлектроники. М.: Металлургия, 1994.
3. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 2.
4. Pullar R. C. // Progress in Materials Science. 2012. Vol. 57. P. 1191–1334.
5. Taguchi H. et al. // 7<sup>th</sup> International Conference on Ferrites, Bordeaux, September 3–6 1996 / Bordeaux Convention Center France. Bordeaux, 1996. P. 3–4.
6. Obara J., Yamamoto H. // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47, N7. P. 796–800.
7. Полько Д. Д. и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 1. С. 81 – 86.
8. Wu Ze et al. // Inorganic Materials. 2014 Vol. 50, N3. P. 285–290.
9. УЦзэ и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. №2. С. 5–9.
10. Гортер Е. В. // УФН. 1955. Т. 57, №2. С. 279–346.

Wu ZE, L. A. BASHKIROV, S. V. SLONSKAYA, S. V. TRUHANOV, L. S. LOBANOVSKI, A. I. GALYAS

### MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) HEXAFERRITES

#### Summary

$\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5$ ) ferrites have been prepared by solid-state method under air at 1473 K. It has been found that increasing the value of  $x$  first leads to a slight decrease in the Curie temperature, from 727 K for the base ferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  to 725 K of solid solution  $\text{Sr}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ , but with  $x$  further increasing, the Curie temperature rises reaching 745 K at  $x=0.5$ . It has been found that at 5 K and 300 K, spontaneous magnetization ( $n_s$ ) values are respectively 4.2 and 3.7 % higher for solid solution  $\text{Sr}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$  than for the base ferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .