

УДК 537.622.4

Д. Д. Полюко, инженер (БарГУ);

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);

С. В. Труханов, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);Л. С. Лобановский, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ , $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ (Me – Zn, Co, Mn)

Петли гистерезиса ферритов  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ,  $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$  (Me – Zn, Co, Mn) ( $x \leq 0,5$ ) получены при температурах 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Т. Изучена зависимость намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от  $x$  при 6 и 300 К. Изготовлены изотропные керамические постоянные магниты на основе ферритов  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ,  $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$  (Me – Co, Mn) ( $x \leq 0,3$ ) и исследованы их магнитные характеристики.

Hysteresis loops of  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ,  $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$  (Me – Zn, Co, Mn) ( $x \leq 0,5$ ) are obtained at the temperatures 6 and 300 K in the magnetic fields up to 14 T. Dependence of saturation magnetization and coercive force, on  $x$  is studied at 6 and 300 K. Isotropic ceramic permanent magnets on the base of  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ,  $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$  (Me – Co, Mn) ( $x \leq 0,3$ ) ferrites are prepared and their magnetic characteristics are investigated.

**Введение.** С 90-х годов XX века и до настоящего времени перспективным направлением поиска новых магнитотвердых материалов является изучение твердых растворов на основе  $SrFe_{12}O_{19}$  состава  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}M_xO_{19}$  (где Ln – La, Nd, Pr, Sm и др. редкоземельные элементы, M – Zn, Co, Mn, Ni, Cu и др.), в которых катионы  $Sr^{2+}$  частично замещены ионами редкоземельного элемента  $Ln^{3+}$ , а эквивалентное количество  $Fe^{3+}$  замещено катионами  $M^{2+}$ . Так, в работе [1] установлено, что для твердых растворов  $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$  увеличение степени замещения  $x$  до 0,3 приводит к возрастанию намагниченности и незначительному уменьшению поля анизотропии. Анизотропный постоянный магнит из феррита  $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Zn_{0,3}O_{19}$  имеет величину энергетического произведения  $(BH)_{max}$ , равную 41 кДж/м<sup>3</sup>, что значительно больше, чем у анизотропных магнитов из феррита  $SrFe_{12}O_{19}$  ( $(BH)_{max} = 35$  кДж/м<sup>3</sup>). В работе [2] установлено, что для ферритов системы  $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  частичное замещение ионов стронция  $Sr^{2+}$  ионами  $La^{3+}$  и ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Co^{2+}$  до  $x = 0,2$  приводит к увеличению поля анизотропии и, следовательно, росту коэрцитивной силы, в значительной степени определяющей энергетическое произведение  $(BH)_{max}$  постоянных магнитов, что позволило во Франции освоить производство постоянных магнитов из твердого раствора  $Sr_{0,8}La_{0,2}Fe_{11,8}Co_{0,2}O_{19}$  со значением энергетического произведения  $(BH)_{max} = 38,4$  кДж/м<sup>3</sup>.

В последние годы опубликован ряд работ, в которых исследованы кристаллическая структура, спектры Мессбауэра и в меньшей степени магнитные свойства ферритов систем

$Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}^{3+}Fe_x^{2+}O_{19}$ ,  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  (Ln – Pr, Nd) [3–5].

Целью настоящей работы является изучение намагниченности насыщения, коэрцитивной силы ферритов  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$  (Ln – Nd, Pr; Me – Zn, Co, Mn) и характеристик изотропных керамических постоянных магнитов на их основе.

**Методика эксперимента.** Керамические образцы ферритов систем  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ , (Ln – Nd, Pr; Me – Zn, Co, Mn) ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) синтезированы твердофазным методом из оксидов празеодима ( $Pr_6O_{11}$ ), неодима ( $Nd_2O_3$ ), железа ( $Fe_2O_3$ ), кобальта ( $Co_3O_4$ ) и карбоната стронция. 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 (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали и обжигали при 1473 К в течение 8 ч. Образцы, используемые для изготовления изотропных постоянных магнитов, снова мололи.

На основе полученных порошков ферритов  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}M_xO_{19}$  (M – Zn, Co, Mn; Ln – Nd, Pr) ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) были изготовлены две партии изотропных постоянных магнитов. Образцы первой партии содержали только широко используемую комплексную добавку (1%

CaCO<sub>3</sub>, 0,25% SiO<sub>2</sub>, 0,3% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> от массы Sr<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>19</sub>), в другую, кроме этой добавки, вносилась также 0,75% добавка порошка SrFe<sub>9,5</sub>Al<sub>2,5</sub>O<sub>19</sub>. Образцы в форме цилиндра ( $d = 13$  мм,  $h = 10$  мм) обжигались на воздухе при 1433 К в течение 2 ч. Для сравнения, были изготовлены аналогичные постоянные магниты на основе Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>.

Намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0–5,4 мм и диаметром 1,0–1,2 мм были измерены вибрационным методом при температурах 6 и 300 К в магнитном поле до 14 Т на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S) Института физики твердого тела и полупроводников «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению». Магнитные характеристики постоянных изотропных магнитов определены индукционно-импульсным методом на установке УИ-200-М

**Результаты и их обсуждение.** Рентгенофазовый анализ исследуемых систем показал,

что при  $x \leq 0,3$  образцы были однофазными, а при  $x \geq 0,4$  содержали фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ферритов со структурой шпинели. Измерения удельной намагниченности  $\sigma$  при 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Т, показывают, что намагниченность насыщения исследуемых ферритов достигается в поле около 3 Т, выше которого наблюдается небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности. По петлям гистерезиса определяли удельную намагниченность насыщения  $\sigma_s$  и коэрцитивную силу  $\sigma H_c$ . Для однофазных образцов рассчитана намагниченность насыщения  $n_s$ , в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ) на одну формульную единицу феррита по формуле

$$n_s = \frac{\sigma_s \cdot M}{5585}, \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса соответствующего феррита; 5585 – величина, равная произведению магнетона Бора ( $\mu_B$ ) на число Авогадро. Магнитные свойства исследуемых ферритов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

**Намагниченность насыщения формульной единицы ( $n_s$ ) и коэрцитивная сила ( $\sigma H_c$ ) исследованных ферритов при температурах 6 и 300 К**

Состав	$T = 6$ К		$T = 300$ К	
	$n_s, \mu_B$	$\sigma H_c, \text{Э}$	$n_s, \mu_B$	$\sigma H_c, \text{Э}$
Sr <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>19</sub>				
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	19,79	2700	15,79	3700
Sr <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> Fe <sub>11,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>19</sub>	20,16	3090	16,23	4240
Sr <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> Fe <sub>11,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>	20,31	3200	16,31	4320
Sr <sub>0,7</sub> Pr <sub>0,3</sub> Fe <sub>11,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>19</sub>	20,10	2990	15,20	4120
Sr <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>19</sub>				
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	19,77	2012	13,80	3022
Sr <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> Fe <sub>11,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>19</sub>	19,90	2542	15,09	3598
Sr <sub>0,8</sub> Nd <sub>0,2</sub> Fe <sub>11,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>	19,43	3021	15,20	4560
Sr <sub>0,7</sub> Nd <sub>0,3</sub> Fe <sub>11,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>19</sub>	19,10	2407	14,57	4239
Sr <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>19</sub>				
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	19,96	2730	15,81	3750
Sr <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> Fe <sub>11,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> O <sub>19</sub>	20,58	3120	16,24	4430
Sr <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> Fe <sub>11,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>	21,11	3520	16,92	4900
Sr <sub>0,7</sub> Pr <sub>0,3</sub> Fe <sub>11,7</sub> Mn <sub>0,3</sub> O <sub>19</sub>	20,85	3310	16,41	4610
Sr <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>19</sub>				
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	19,90	2710	15,78	3720
Sr <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> Fe <sub>11,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> O <sub>19</sub>	20,48	2910	16,01	3880
Sr <sub>0,8</sub> Nd <sub>0,2</sub> Fe <sub>11,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>	20,93	3380	16,34	4190
Sr <sub>0,7</sub> Nd <sub>0,3</sub> Fe <sub>11,7</sub> Mn <sub>0,3</sub> O <sub>19</sub>	20,75	3210	16,12	3870
Sr <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Zn <sub>x</sub> O <sub>19</sub>				
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	19,60	2060	13,84	3180
Sr <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> Fe <sub>11,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> O <sub>19</sub>	19,94	2340	15,94	3220
Sr <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> Fe <sub>11,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>	19,41	2720	14,89	3450
Sr <sub>0,7</sub> Pr <sub>0,3</sub> Fe <sub>11,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> O <sub>19</sub>	19,12	2390	13,36	3270
Sr <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Zn <sub>x</sub> O <sub>19</sub>				
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	19,67	2010	13,37	3070
Sr <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> Fe <sub>11,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> O <sub>19</sub>	19,68	2080	13,60	3150
Sr <sub>0,8</sub> Nd <sub>0,2</sub> Fe <sub>11,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>	19,65	2010	13,94	3110
Sr <sub>0,7</sub> Nd <sub>0,3</sub> Fe <sub>11,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> O <sub>19</sub>	19,16	1100	13,27	3040

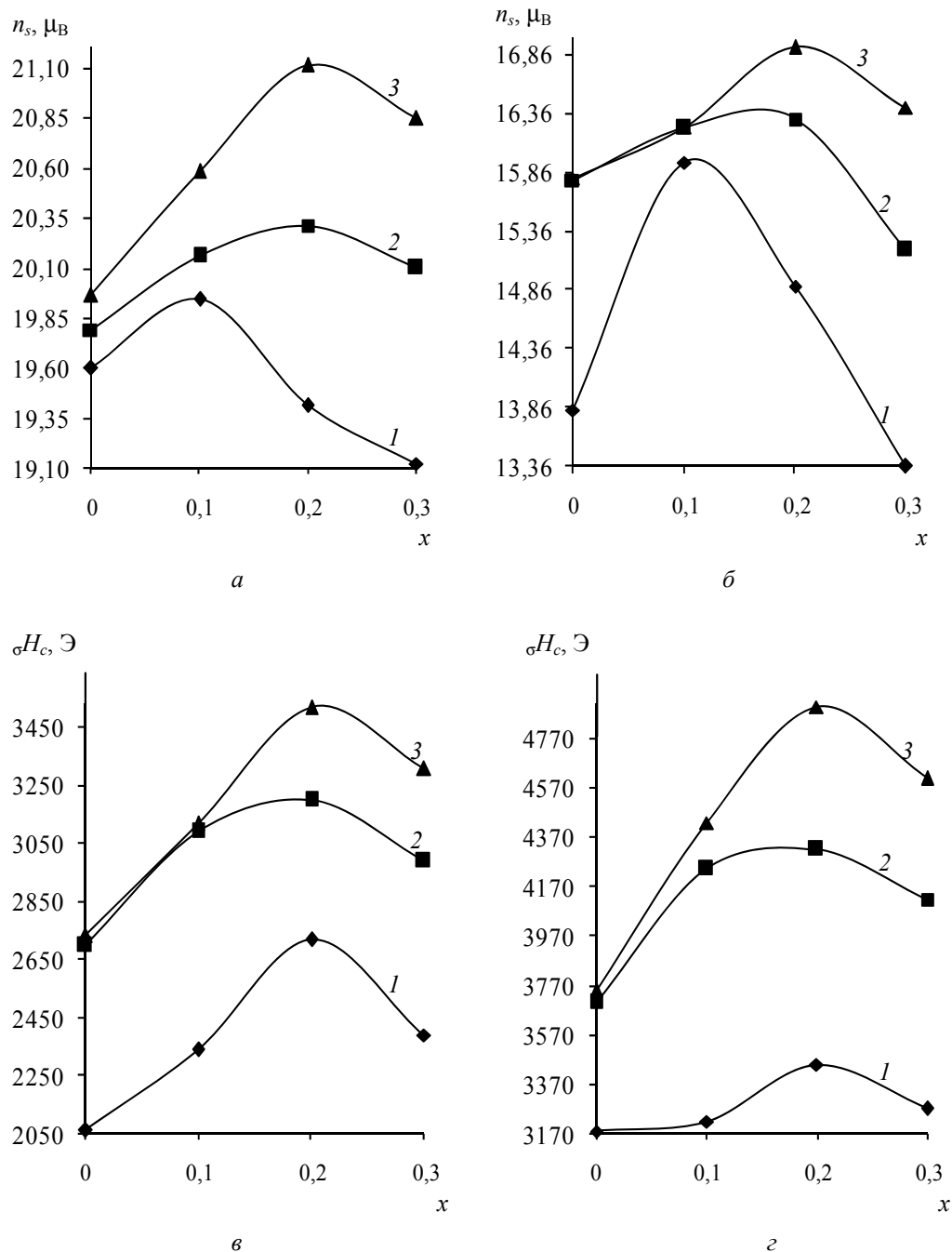


Рис. 1. Зависимость намагниченности насыщения формульной единицы  $n_s$  (а, б), коэрцитивной силы  $\sigma H_c$  (в, г) ферритов  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}M_xO_{19}$  (M – Zn (1), Co (2), Mn (3)) от степени замещения  $x$  при температурах 6 К (а, в) и 300 К (б, г)

В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [6] намагниченность насыщения феррита стронция  $SrFe_{12}O_{19}$  при 0 К теоретически равна  $20 \mu_B$  и определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A, в которых расположены 8 и 4 ионов  $Fe^{3+}$  соответственно (магнитный момент  $Fe^{3+}$  равен  $5 \mu_B$ ). В подрешетке B семь ионов  $Fe^{3+}$  находятся в октаэдрических позициях  $12k$ ,  $2a$  и один ион  $Fe^{3+}$  окружен пятью ионами кислорода (позиция  $2b$ ).

В подрешетке A два иона  $Fe^{3+}$  находятся в тетраэдрических и два в октаэдрических позициях, которые обозначают как  $4f_1$  и  $4f_2$  соответственно. Учитывая предпочтение ионов  $Zn^{2+}$  занимать тетраэдрические позиции в структуре шпинели можно ожидать, что в системе  $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$  будет наблюдаться повышение  $n_s$ . Однако данные, полученные для этой системы (табл. 1) показывают, что замещение до 20% ионов  $Sr^{2+}$  не приводит к заметному увеличению значения  $n_s$ .

Для феррита  $\text{Sr}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{19}$  значение намагниченности  $n_s$  при 6 К больше, чем для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  на  $0,34 \mu_B$  (табл. 1). Если предположить, что все ионы  $\text{Zn}^{2+}$  расположены в подрешетке  $A$ , то намагниченность насыщения феррита с  $x = 0,1$  при 0 К определяется выражением  $n_s = (8 \cdot 5) - (3,9 \cdot 5 + 0,1 \cdot 0) = 20,50 \mu_B$ . Значит, величина  $n_s$  для данного феррита должна увеличиваться на  $0,5 \mu_B$  по сравнению с намагниченностью  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Экспериментальное значение разности  $0,34 \mu_B$  подтверждает предположение о размещении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в подрешетке  $A$  (позиции  $4f_1$ ).

Намагниченность насыщения  $n_s$  феррита  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$  при 6 К больше, чем для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  на  $0,13 \mu_B$ . Если предположить, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  в высокоспиновом состоянии, магнитный момент которых равен  $3 \mu_B$ , преимущественно располагаются в позициях подрешетки  $A$ , то  $n_s$  феррита  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$  при температуре 0 К определяется выражением  $n_s = (8 \cdot 5) - (3,9 \cdot 5 + 0,1 \cdot 3) = 20,20 \mu_B$ , которое показывает, что при  $x = 0,1$   $n_s$  увеличивается на  $0,20 \mu_B$ . Для намагниченности феррита  $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  аналогичные рассуждения приводят при 0 К к следующему выражению  $n_s = (8 \cdot 5) - (3,8 \cdot 5 + 0,2 \cdot 3) = 20,40 \mu_B$ . То есть при температуре, близкой к абсолютному нулю, намагниченность насыщения данного феррита на  $0,40 \mu_B$  больше, чем для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Экспериментально полученная разность значений  $n_s$   $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , равная  $0,52 \mu_B$  (табл. 1; рис. 1, *a*, кривая 2), подтверждает предположение о размещении ионов  $\text{Co}^{2+}$  в позициях подрешетки  $A$  (позиции  $4f_2$ ).

Если предположить, что в твердых растворах ферритов систем  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$ ) ионы  $\text{Mn}^{2+}$  находятся в высокоспиновом состоянии с магнитным моментом  $5 \mu_B$ , то за-

мещение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Mn}^{2+}$  не должно приводить к возрастанию значения  $n_s$ . Однако, если предположить, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в низкоспиновом состоянии с магнитным моментом  $1 \mu_B$  располагаются в подрешетке  $A$  антипараллельно ионам  $\text{Fe}^{3+}$  этой подрешетки, то при  $x = 0,2$   $n_s = (8 \cdot 5) - (3,8 \cdot 5 - 0,2 \cdot 1) = 21,20 \mu_B$ . Значит, при температуре, близкой к 0 К,  $n_s$  ферритов  $\text{Sr}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Pr}$ ) на  $1,2 \mu_B$  больше намагниченности  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Экспериментальные данные (табл. 1; рис. 1, *a*, кривая 3) показывают, что для  $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$  при 6 К  $n_s$  больше намагниченности  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  на  $1,15 \mu_B$ ,  $1,03 \mu_B$  соответственно, что подтверждает сделанное предположение о размещении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в низкоспиновом состоянии в позициях ( $4f_1$ ,  $4f_2$ ) подрешетки  $A$ .

Для всех исследуемых ферритов коэрцитивная сила  $\sigma H_c$ , намагниченность насыщения  $n_s$  при температурах 6 и 300 К достигают максимального значения при  $x = 0,1-0,2$  (табл. 1; рис. 1, *b*, *c*). Возрастание  $\sigma H_c$  и  $n_s$  при увеличении  $x$  до  $0,2$  указывает на перспективность ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Pr}$ ;  $\text{Me} - \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) при  $x = 0,1-0,2$  для изготовления постоянных магнитов с характеристиками лучшими, чем у магнитов из  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Сравнительный анализ результатов изучения магнитных свойств исследуемых ферритов (табл. 1; рис. 1) показывает, что наиболее перспективны кобальт и марганецсодержащие ферриты. Поэтому ферриты  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Me} - \text{Co}, \text{Mn}$ ) ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) были выбраны в качестве основы для изготовления постоянных магнитов. Характеристики изотропных постоянных магнитов из ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Me} - \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Pr}$ ) ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) представлены на рис. 2 и в табл. 2.

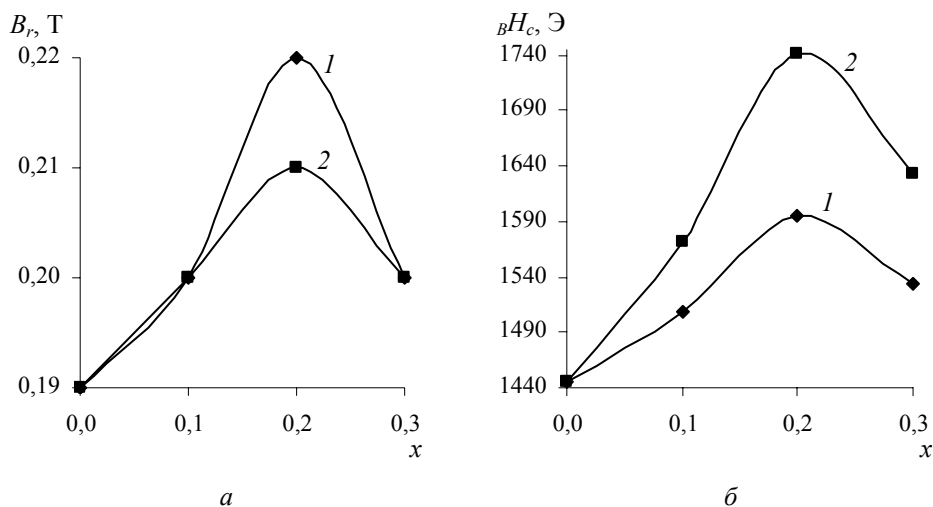


Рис. 2. Зависимость остаточной индукции  $B_r$  (*a*) и коэрцитивной силы  $BH_c$  (*б*) изотропных постоянных магнитов из ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Me} - \text{Co}$  (1),  $\text{Mn}$  (2)), содержащих добавку  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$ , от степени замещения  $x$

Таблица 2

Кажущаяся плотность  $\rho_{\text{каж}}$ , остаточная магнитная индукция  $B_r$ , коэрцитивная сила  $BH_c$  и энергетическое произведение  $(BH)_{\text{max}}$  постоянных изотропных магнитов из исследованных ферритов

Состав	Без добавки $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$				С добавкой $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$			
	$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$B_r$ , Т	$BH_c$ , Э	$(BH)_{\text{max}}$ , кДж/м <sup>3</sup>	$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$B_r$ , Т	$BH_c$ , Э	$(BH)_{\text{max}}$ , кДж/м <sup>3</sup>
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$								
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	4,70	0,18	1194	4,80	4,91	0,19	1445	5,11
$\text{Sr}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,64	0,180	1319	5,11	5,03	0,20	1508	5,35
$\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$	4,56	0,175	1495	5,35	5,01	0,22	1596	6,01
$\text{Sr}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$	4,61	0,180	1269	5,10	5,14	0,20	1533	5,85
$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$								
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	4,70	0,18	1194	4,80	4,89	0,19	1458	5,12
$\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,77	0,19	1282	5,08	5,07	0,20	1483	5,30
$\text{Sr}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$	4,81	0,19	1395	5,20	5,11	0,20	1521	5,67
$\text{Sr}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$	4,73	0,18	1269	5,12	5,17	0,20	1495	5,48
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$								
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	4,71	0,18	1194	4,80	4,90	0,19	1445	5,11
$\text{Sr}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,90	0,19	1508	5,52	5,13	0,20	1571	6,02
$\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$	4,89	0,20	1596	6,10	5,10	0,21	1741	7,01
$\text{Sr}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{19}$	4,87	0,20	1558	5,92	5,06	0,20	1634	6,39
$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$								
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	4,71	0,18	1219	4,81	4,88	0,19	1470	5,14
$\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,84	0,19	1470	5,36	5,10	0,20	1571	5,97
$\text{Sr}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$	4,87	0,20	1571	6,00	5,12	0,20	1671	6,77
$\text{Sr}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{19}$	4,89	0,20	1508	5,70	5,09	0,20	1596	6,03
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$								
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	4,69	0,18	1194	4,79	4,89	0,19	1445	5,12
$\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,76	0,18	1269	5,01	5,04	0,19	1483	5,25
$\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$	4,80	0,18	1345	5,13	5,10	0,18	1508	5,35
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$	4,83	0,18	1307	5,10	5,10	0,18	1495	5,29
Ферриты систем $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11-x}\text{Co}_x\text{O}_{17,5}$ , $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{11-x}\text{Mn}_x\text{O}_{17,5}$								
$\text{SrFe}_{11}\text{O}_{17,5}$	4,90	0,19	1596	5,93	5,03	0,19	1634	6,21
$\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{10,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{17,5}$	5,04	0,19	1696	6,42	5,12	0,19	1747	6,53
$\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{10,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{17,5}$	5,07	0,20	1759	6,64	5,14	0,20	1847	7,31

При изготовлении постоянных магнитов в качестве дополнительной изоморфной добавки использовался феррит-алюминат стронция  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$ . Как было впервые установлено нами, применение  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$ , наряду с традиционными добавками ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), приводит к повышению коэрцитивной силы и энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  постоянного анизотропного магнита из феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  на 10% [7].

Анализ результатов измерения характеристик постоянных изотропных магнитов из ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ;  $\text{M} - \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) показывает, что для образцов ферритов данных систем зависимость энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  и коэрцитивной силы  $BH_c$  от степени замещения  $x$  достигает наибольшего значения при  $x = 0,2$ , как для магнитов, содержащих добавку  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$ , так и без нее (табл. 2). При этом в ряду ферритов:  $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ ,

$\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$  наблюдалось увеличение значений энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  и коэрцитивной силы  $BH_c$  изотропных магнитов на их основе. Так, значения энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  и коэрцитивной силы  $BH_c$  изотропного магнита на основе  $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$ , не содержащего добавку  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$ , больше, чем для аналогичного магнита из  $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  на 18,9% и 18,7% соответственно, а при использовании добавки  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$  такое увеличение этих характеристик составляет 31,0 и 15,8% соответственно (табл. 2). Использование добавки феррита-алюмината стронция  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$  приводит к увеличению значений коэрцитивной силы  $BH_c$ , энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$ , остаточной намагниченности  $B_r$  для всех исследованных изотропных постоянных магнитов из ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{La}$ ;  $\text{M} - \text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ) по сравнению с величинами этих

параметров для магнитов, полученных без использования добавки феррита-алюмината. Например, использование добавки  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$  увеличивает значения энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  и коэрцитивной силы  $BH_c$  изотропного постоянного магнита из феррита  $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$  на 14,9 и 9,4% соответственно (табл. 2). Образцы магнитов, содержащие в качестве добавки феррит-алюминат  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$ , имели более высокие значения кажущейся плотности  $\rho_{\text{каж}}$ , чем образцы, не содержащие эту добавку, что указывает на более интенсивное протекание процессов спекания при их изготовлении, так как кристаллическая структура добавки  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$  изоморфна структуре ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  (Ln – Nd, Pr, La; M – Co, Mn).

Известно, что магниты, изготовленные из феррита стронция, содержащего некоторый недостаток оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе  $(\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3; n < 6)$ , имеют более высокие характеристики, чем у магнитов на основе феррита стехиометрического состава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [8]. Поэтому с целью изучения влияния соотношения оксидов  $\text{SrO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , нами были изготовлены изотропные постоянные магниты из нестехиометрических ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{11-x}\text{Mn}_x\text{O}_{17,5}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11-x}\text{Co}_x\text{O}_{17,5}$  ( $x = 0, 0,2$ ). Данные ферриты можно рассматривать как системы на основе феррита  $\text{SrO} \cdot 5,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в котором часть ионов стронция замещена ионами  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и эквивалентное количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  замещено ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

Установлено, что максимальные значения энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  и коэрцитивной силы  $BH_c$ , достигнутые для изотропных магнитов из нестехиометрических ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{11-x}\text{Mn}_x\text{O}_{17,5}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11-x}\text{Co}_x\text{O}_{17,5}$  выше, чем для аналогичных магнитов из стехиометрических ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  (табл. 2). Так, энергетическое произведение  $(BH)_{\text{max}}$  и коэрцитивная сила  $BH_c$  изотропного постоянного магнита на основе феррита  $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{10,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{17,5}$ , изготовленного с использованием добавки феррита-алюмината стронция  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$ , больше, чем для аналогичного магнита на основе феррита  $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{12}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{19}$  на 4,3 и 5,7% соответственно.

Сравнение зависимостей  $n_s$  и  $B_r$ ,  $\sigma H_c$  и  $BH_c$  для ферритов систем  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  (M – Co, Mn) (рис. 1, б, г, кривые 2, 3; рис. 2) от степени замещения  $x$  подтверждает предположение о том, что гетеровалентное замещение приводит к возрастанию значения энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  в данных системах.

**Заключение.** Исследование намагниченности насыщения  $n_s$  ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$

(Ln – Nd, Pr, La; M – Co, Mn) при температуре 6 К позволило установить закономерности распределения ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в магнитных подрешетках при гетеровалентном замещении.

Результаты изучения изотропных керамических постоянных магнитов из ферритов  $\text{Sr}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{19}$  (где Ln – Nd, Pr; M – Co, Mn) показали, что они имеют лучшие характеристики, чем изотропные магниты, изготовленные из феррита  $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ . Это указывает на перспективность практического применения ферритов  $\text{Sr}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{19}$  для производства постоянных магнитов. Использование добавки  $\text{SrFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$  позволяет повысить энергетическое произведение  $(BH)_{\text{max}}$  и коэрцитивную силу изотропных постоянных магнитов из данных ферритов.

### Литература

1. High energy ferrite magnets / H. Taguchi [et al.] // 7th International conference on ferrites, bordeaux, 3–6 september, 1996 / Bordeaux Convention Center France. Bordeaux, 1996. – P. 3–4.
2. Yamamoto, H. Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr–La–Co system powders by mechanical compounding method / H. Yamamoto, G. Obara // J. of the japan society of powder and powder metallurgy. – 2000. – Vol. 47. – P. 796–800.
3. Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesised  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrites / H. Mocuca [et al.] // J. of alloys and compounds. – 2004. – Vol. 364, Iss. 2. – P. 48–52.
4. Influence of the presence of Co on the rare earth solubility in M-type hexaferrite powders / L. Lechevallier [et al.] // J. of magnetism and magnetic materials. – 2007. – Vol. 316, Iss. 2. – P. e109–e111.
5. On the solubility of rare earths in M-type  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite compounds / L. Lechevallier [et al.] // J. of Phys: condens. matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 175203–175212.
6. Гортер, Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферритмагнитных оксидов / Е. В. Гортер // Успехи физ. наук. – 1955. – Т. 57, № 2. – С. 273–346.
7. О возможном механизме влияния изоморфных добавок  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Al}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$  на коэрцитивную силу гексагональных ферритов М-типа / Л. А. Башкиров [и др.] // Материалы электронной техники. – 2006. – № 4. – С. 39–42.
8. Технология производства материалов магнитоэлектроники. / Л. М. Летюк [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.

Поступила 01.03.2011