УДК 541.124+546.431

У Цзэ, аспирант (БГТУ);

- Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);
- С. В. Слонская, кандидат химических наук, доцент (БГАТУ);
- **С. В. Труханов**, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению); **Л. С. Лобановский**, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);
 - А. И. Галяс, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉

Твердофазным методом из оксидов Fe_2O_3 , Gd_2O_3 , ZnO и карбоната $SrCO_3$ получены образцы высококоэрцитивных ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) со структурой магнетоплюмбита, определена зависимость параметров кристаллической ячейки a и c от величины x. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с $x \ge 0,1$ были неоднофазными, а образцы с $x \ge 0,2$ кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита содержали примесные фазы α - Fe_2O_3 , $Gd_3Fe_3O_{12}$. Установлено, что увеличение параметра x приводит x незначительному уменьшению температуры Кюри (от 727 K для $SrFe_{12}O_{19}$ до 714 K для феррита с x=0,5). Установлено, что твердый раствор феррита $Sr_{0,9}Gd_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ при 300 K имеет значения самопроизвольной намагниченности (x0) и коэрцитивной силы (x0) больше, чем у феррита с x0 на 1,3 и 2,3% соответственно, а при значениях x0,1 величины этих магнитных свойств постепенно уменьшаются.

High-coercivity ferrite samples $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x=0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5) with magnetoplumbite structure were prepared from oxides Fe_2O_3 , Gd_2O_3 , ZnO and carbonate $SrCO_3$ by solid-state ceramic method, the dependence of the unit cell parameters a and c on the value of x was determined. XRD showed that the samples with $x \ge 0.1$ were not single-phase, and the samples with $x \ge 0.2$ contained not only bases phase with the structure of magnetplumbite, but also the α - Fe_2O_3 and $Gd_3Fe_5O_{12}$ phases. It was found that increase of the x value leads to a slight decrease in the Curie temperature (from 727 K for the basic ferrite $SrFe_{12}O_{19}$ to 714 K for $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ solid solution with x=0.5). It has been found that at 300 K values of spontaneous magnetization (n_0) and coercive force (${}_{\sigma}H_c$) of solid solution $Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O_{19}$ are respectively 1.3 and 2.3% higher than for the base ferrite $SrFe_{12}O_{19}$, and values of samples with x > 0.1 of these magnetic properties decreases gradually.

Введение. Ферриты $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ со структурой минерала магнетоплюмбита являются одноосными ферримагнетиками, большую величину коэрцитивной силы (H_c) , хорошую химическую стабильность, низкую цену и широко используются для изготовления постоянных магнитов [1–3]. До конца прошлого века улучшение магнитных свойств постоянных магнитов из ферритов BaFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉ в основном достигалось за счет модификации технологии их изготовления. Проведение таких работ позволило поднять энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ анизотропных постоянных керамических магнитов до величины 35 кДж/м3, но эта величина значительно меньше теоретически возможной. Очевидно, дальнейший прогресс в улучшении качества постоянных магнитов из ферритов бария и стронция можно ожидать не только за счет модификации технологии их получения (это направление почти исчерпано), но также и за счет целенаправленного, научнообоснованного изменения состава твердых растворов на основе ферритов бария и стронция со структурой магнетоплюмбита. До настоящего времени перспективным направлением поиска

новых магнитотвердых материалов является изучение твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$, в котором ионы Sr^{2+} частично замещены ионами редкоземельных элементов Ln^{3+} (Ln-La, Nd, Pr, Sm), а эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено ионами M^{2+} (M-Zn, Co, Mn) [4–10]. В настоящей работе проведен синтез ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x=0;0,1;0,2;0,3;0,4;0,5) со структурой магнетоплюмбита, изучены их кристаллическая структура, температура Кюри, намагниченность насыщения и коэрцитивная сила.

Методика эксперимента. Керамические образцы ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) синтезированы твердофазным методом из оксидов гадолиния (Gd_2O_3), железа (Fe_2O_3), цинка (ZnO) и карбоната стронция ($SrCO_3$). Все реактивы имели квалификацию (ч.д.а.). Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Puluerizette 6» фирмы Fritsch с добавлением этанола. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 мм 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 таблетки диаметром 9 мм, высотой 2–3 мм и бруски размера 5×5×30 мм³, которые обжигали при 1473 К в течение 4 ч на воздухе.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов были записаны на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (излучение CuK_α) при комнатной температуре. Параметры кристаллической решетки были рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP. Зависимости удельной намагниченности от температуры и величины магнитного поля ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ получены в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению. Удельную намагниченность (σ_{VII}) порошков ферритов в магнитном поле 8,6 кЭ измеряли методом Фарадея в интервале температур 77-900 К. 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 в магнитом поле до 14 Тл при температурах 5 и 300 К.

Результаты и их обсуждение Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что образец феррита $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0 был однофазным со структурой магнетоплюмбита; образцы с $x \ge 0,1$, кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита, содержали также фазу α -Fe₂O₃, количество которой постепенно увеличивалось при увеличении х до 0,5; в образцах с $x \ge 0.2$ присутствовала фаза феррита гадолиния $Gd_3Fe_5O_{12}$. В образцах с $x \ge 0.3$ присутствовали фазы ZnFe₂O₄ и GdFeO₃; в образцах с x = 0.4, $0.5 - \phi$ аза Gd_2O_3 . Можно было предположить, что присутствие в этих образцах примесных фаз обусловлено незавершенностью твердофазных реакций. В связи с этим неоднофазные образцы ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0,1, 0,2 дробили, мололи, прессовали в таблетки и обжигали дополнительно на воздухе при 1473 К в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ этих дополнительно обожженных образцов показал, что в образце феррита $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0,1 содержание фазы α-Fe₂O₃ уменьшилось, но полностью она не исчезла. Дифрактограмма образца с x = 0.2 практически не изменилась. Это показывает, что предельная величина степени замешения х ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} ионами Gd^{3+} , Zn^{2+} в феррите SrFe₁₂O₁₉ при 1473 К чуть меньше 0,1. В табл. 1 приведены значения параметров кристаллической решетки a, c и объема V элементарной ячейки образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$. Видно, что увеличение степени замещения x от 0 до 0,1 приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки a и c от величин 5,8838, 23,046 Å для $SrFe_{12}O_{19}$ до 5,8818, 23,033 Å, а при дальнейшем увеличении степени замещения x до 0,5 параметры кристаллической решетки a и c изменяются без определенной закономерности.

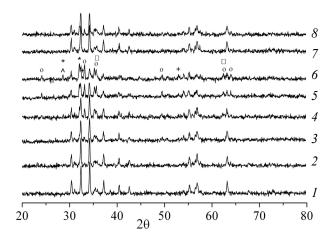


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$: x=0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6), и образцов с x=0,1 (7); 0,2 (8), дополнительно обожженных при 1473 K: $o-\alpha$ -Fe $_2O_3$, $*-Gd_3Fe_5O_{12}$, $*-GdFeO_3$, $\Box -ZnFe_2O_4$, $\land -Gd_2O_3$

Таблица 1 Значения параметров a, c и V кристаллической решетки ферритов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Gd}_x\mathrm{Fe}_{12-x}\mathrm{Zn}_x\mathrm{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита

x	a, Å	c, Å	V, Å ³
0	5,8838	23,046	689,957
0,1	5,8818	23,033	690,059
0,2	5,8849	23,058	691,563
0,3	5,8837	23,053	691,121
0,4	5,8833	23,093	692,223
0.5	5 8831	23 092	692 161

Полученные в настоящей работе значения параметров кристаллической решетки a, c и объема V для $SrFe_{12}O_{19}$ незначительно отличаются от литературных данных [11] для этого феррита (a=5,8844 Å, c=23,05 Å, V=691,20 ų).

Фотографии поверхности скола образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610V (Япония), представлены на рис. 2. На фотографиях видно, что большинство кристаллитов (зерен) не имеют хорошей огранки и их размер составляет 1,5—4,0 мкм.

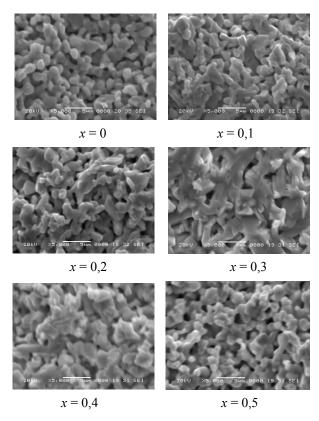


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ферритов системы $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, увеличение в 5000 раз

На рис. З для исследованных образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ приведены температурные зависимости удельной намагниченности (σ_{yx}), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77–900 К, позволившие определить температуру Кюри (T_c) этих ферритов, значения которой приведены в табл. 2.

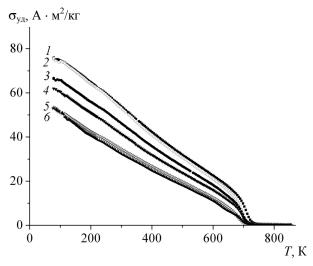


Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma_{yд}$ образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при x: I-0; 2-0,1; 3-0,2; 4-0,3; 5-0,4; 6-0,5

Установлено, что увеличение параметра состава x образцов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Gd}_x\mathrm{Fe}_{12-x}\mathrm{Zn}_x\mathrm{O}_{19}$ приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 727 К для $\mathrm{SrFe}_{12}\mathrm{O}_{19}$ до 714 К для феррита с x=0,5.

На рис. 4 в качестве примера приведена петля гистерезиса намагниченности для $SrFe_{12}O_{19}$ при температуре 5 К. Видно, что намагниченность насыщения этого феррита достигается в полях около 3 Тл, выше которых происходит небольшое безгистерезисное возрастание намагничивания за счет парапроцесса.

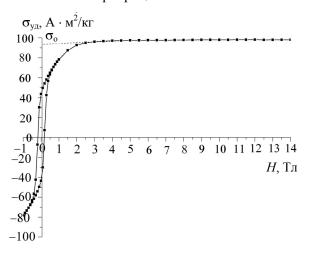


Рис. 4. Петля гистерезиса удельной намагниченности при температуре 5 К для $SrFe_{12}O_{19}$

Подобные петли магнитного гистерезиса удельной намагниченности при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл получены и для других образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (0 < $x \le 0.5$). Однако на рис. 5 для лучшей наглядности они приведены для магнитных полей лишь до 3 Тл, т. е. без участка линейной зависимости σ_{yA} 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 $\sigma_{v\pi}$ от H до H = 0 Тл для $SrFe_{12}O_{19}$ (рис. 4) и для всех других исследованных ферритов при температурах 5 и 300 К определены значения удельной самопроизвольной намагниченности (σ_0) , значения которой приведены в табл. 2. Для образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0; 0,1 по формуле

$$n_o = \frac{\sigma_o \cdot M}{5585},$$

где M – молярная масса соответствующего феррита, 5585 – величина, равная произведению величины магнетона Бора (μ_B) на число Авогад-

ро, рассчитаны значения самопроизвольной намагниченности (n_0), выраженной в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита (табл. 2). За величину удельной намагниченности насыщения (σ_s) соответствующего феррита принималась величина удельной намагниченности, измеренной в магнитном поле 3 Тл.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что величины σ_s для всех исследованных ферритов лишь незначительно меньше величин σ_0 . Величины n_0 одной формульной единицы феррита $Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O_{19}$ при температурах 5 и 300 К соответственно больше, чем для базового феррита SrFe₁₂O₁₉ на 1,7 и 1,3%. Однако при дальнейшем увеличении степени замещении от 0,2 до 0,5 наблюдается уменьшение величины самопроизвольной намагниченности n_0 и σ_s . Отметим, что твердый раствор феррита $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0,1при 300 К имеет значения самопроизвольной намагниченности n_0 и коэрцитивной силы $_{5}H_{c}$ больше, чем у феррита SrFe₁₂O₁₉, на 1,3 и 2,3% соответственно. Такое увеличение при 300 К самопроизвольной намагниченности и коэрцитивной силы при замещении ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} ионами Gd^{3+} , Zn^{2+} в феррите $SrFe_{12}O_{19}$ до x = 0.1 должно приводить к увеличению энергетического произведения (ВН)_{тах} постоянных магнитов при 300 К изготовления из твердого раствора $Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O_{19}$. Однако при увеличении х от 0,1 до 0,5 наблюдается постепенное уменьшение величин коэрцитивной силы $_{\sigma}H_{c}$ при температурах 5 и 300 К (табл. 2), и коэрцитивная сила $_{\sigma}H_{c}$ при 5 и 300 К для образца с x = 0.2 меньше, чем для $SrFe_{12}O_{19}$. При этом для всех исследованных ферритов повышение температуры от 5 до 300 К приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы (табл. 2).

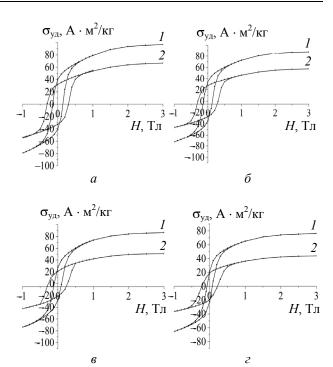


Рис. 5. Петли гистерезиса удельной намагниченности $\sigma_{yд}$ при температурах 5 К (*I*) и 300 К (*2*) для $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при x=0,1 (*a*), x=0,2 (*б*), x=0,3 (*в*), x=0,4 (*г*)

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

Установлено, что увеличение параметра состава x образцов ферритов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Gd}_x\mathrm{Fe}_{12-x}\mathrm{Zn}_x\mathrm{O}_{19}$ приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 727 К для $\mathrm{SrFe}_{12}\mathrm{O}_{19}$ до 714 К для феррита с x=0,5.

Таблица 2 Температура Кюри (T_c), удельная самопроизвольная намагниченность (σ_o), удельная намагниченность насыщения (σ_s), самопроизвольная намагниченность одной формульной единицы (n_o), удельная остаточная намагниченность (σ_r), коэрцитивная сила (σ_s) образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при 5 и 300 К

x T _c ,	Т	<i>T</i> = 5 K				T = 300 K				
		σ_{o} , $A \cdot m^2/\kappa\Gamma$	$n_{\rm o},\mu_{\rm B}$	σ_s , $A \cdot m^2/\kappa\Gamma$	σ_r , $A \cdot m^2/\kappa\Gamma$	$_{\sigma}H_{c},$ к $A/м$	$n_{\rm o},\mu_{\rm B}$	σ_s , $A \cdot m^2/\kappa\Gamma$	σ_r , $A \cdot m^2/\kappa\Gamma$	$_{\sigma}H_{c},$ к $A/м$
0	727	97,05	18,45	96,13	43,55	143,64	12,69	66,21	32,33	259,14
0,1	718	97,95	18,76	96,71	42,44	118,02	12,85	67,08	32,97	265,21
0,2	717	88,45	_	87,88	35,13	105,56	_	57,58	27,57	238,04
0,3	716	86,62	_	86,61	27,62	83,11	_	50,54	21,12	214,46
0,4	716	76,34	_	76,28	22,01	59,08	_	43,95	19,35	174,88
0,5	714	74,71	_	74,53	16,35	53,99	_	42,27	18,82	174,26

Установлено, что твердый раствор феррита $Sr_{0,9}Gd_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ при 300 К имеет значения самопроизвольной намагниченности n_0 и коэрцитивной силы $_{\sigma}H_c$ больше, чем у феррита $SrFe_{12}O_{19}$, на 1,3 и 2,3% соответственно. Такое увеличение при 300 К самопроизвольной намагниченности коэрцитивной силы твердого раствора $Sr_{0,9}Gd_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ должно приводить к увеличению энергетического произведения $(BH)_{max}$ постоянных магнитов изготовления из этого твердого раствора.

Литература

- 1. Смит Я., Вейн Ч., Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М., 1962. 504 с.
- 2. Технология производства материалов магнитоэлектроники / Л. М. Летюк [и др.]. М.: Металлургия, 1994. 416 с.
- 3. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. В 3 т. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.
- 4. 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.
- 5. Yamamoto H., Obara G. Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr La Co system powders by mechanical compounding

- method // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47. P. 796–800.
- 6. Substitution effects in M-type hexaferrite powders investigated by Mossbauer spectrometry / L. Lechevallier [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2005. Vol. 290–291. Iss. 2. P. e1237–e1239.
- 7. 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.
- 8. On the solubility of rare earths in M-type $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite compounds / L. Lechevllier [et al.] // J. of Phys: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 175203–175212.
- 9. Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных твердых растворов $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ / Д. Д. Полыко [и др.] // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 1. С. 81–86.
- 10. Crystal structure and magnetic properties of $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ solid solutions / Wu Ze [et al.] // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50, No. 3. P. 285–290.
- 11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard Card № 84–1531.

Поступила 03.03.2014