

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛОМБИТА

Полько Д.Д.¹, Башкиров Л.А.¹, Сирота И.М.³

¹ - Белорусский государственный технологический университет 220050, Минск, ул. Свердлова 13^а

² - Научно-практический центр НАН Белоруссии по материаловедению 220072, Минск, ул. П. Бровки 17

³ - Институт проблем управления Российской академии наук, Москва

Результаты работ [1, 2, 3] показали, что перспективными материалами для изготовления керамических постоянных магнитов с улучшенными характеристиками являются твердые растворы замещения на основе $SrFe_{12}O_{19}$, в которых часть ионов Sr^{2+} замещена ионами La^{3+} и для сохранения электронейтральности эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено ионами Zn^{2+} [1], Co^{2+} [2, 3]. Так в работе [1] показано, что анизотропный постоянный магнит из феррита $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Zn_{0.3}O_{19}$ имеет величину энергетического произведения $(BH)_{max} = 41$ кДж/м³. На основе результатов работ [2, 3] изготовлен анизотропный постоянный магнит из феррита $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{11.8}Co_{0.2}O_{19}$ имеющий величину энергетического произведения $(BH)_{max} = 38.4$ кДж/м³. В настоящее время опубликован ряд работ, в которых исследованы кристаллическая структура, спектры Мессбауэра и магнитные свойства ферритов $Sr_{1-x}Ln_xFe^{3+}_{12-x}Fe^{2+}_xO_{19}$, $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($Ln - Pr, Nd$ [4 - 6]). Однако, отсутствуют работы посвященные изучению подобных систем, но в которых ионы Fe^{3+} замещались бы ионами Zn^{2+} , как в системе $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, изученной в работе [1]. Поэтому целью данной работы является, исследование кристаллической структуры при комнатной температуре и при температурах 6 – 308 К намагниченности насыщения, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы ферритов $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$).

На основе данных рентгеновских дифрактограмм установлено, что однофазные образцы ферритов $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ имеющие структуру магнетопломбита образуются при степени замещения $x \leq 0.2$. Рентгеновская дифрактограмма образца со степенью замещения $x = 0.3$ показывает, что этот образец наряду с фазой магнетопломбита содержит в небольшом количестве $ZnFe_2O_4$, но рефлексы принадлежащие фазам $\alpha-Fe_2O_3$ и $PrFeO_3$ еще отсутствуют. На рентгеновской дифрактограмме образцов со степенью замещения $x = 0.4, 0.5$ присутствуют рефлексы принадлежащие фазам $ZnFe_2O_4$, $\alpha-Fe_2O_3$, $PrFeO_3$.

Параметры a , c , объем V элементарной кристаллической ячейки и рентгеноструктурная плотность $\rho_{рент}$ ферритов $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0.3 изменяются линейно по уравнениям: $a(\text{Å}) = 5.8879 - 0.0162x$; $c(\text{Å}) = 23.027 + 0.449x$; $V(\text{Å}^3) = 691.10 + 9.65x$, $\rho_{рент}(\text{г/см}^3) = 5.102 + 0.199x$. Параметры a , c и объем V элементарной ячейки ферритов при степенях замещения $x = 0.4, 0.5$ являются одинаковыми и их величины немного больше, чем для феррита со значением $x = 0.3$. Пересечение экстраполированных линейных зависимостей параметра c и объема V элементарной ячейки ферритов $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ от x наблюдается при значениях $x \approx 0.32$ и 0.36 соответственно.

Измерения удельной намагниченности (σ) проведенные в интервале температур 6-308 К в магнитных полях до 14 Т показывают, что намагниченность насыщения достигается в поле 3 Т, выше которого наблюдается небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности. По полученным петлям гистерезиса были определены

удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила (σH_C). По формуле:

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

где M – молярная масса соответствующего феррита $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, рассчитана намагниченность насыщения (n_s), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу соответствующего феррита. По этой же формуле (1) рассчитана остаточная намагниченность насыщения одной формульной единицы (n_r).

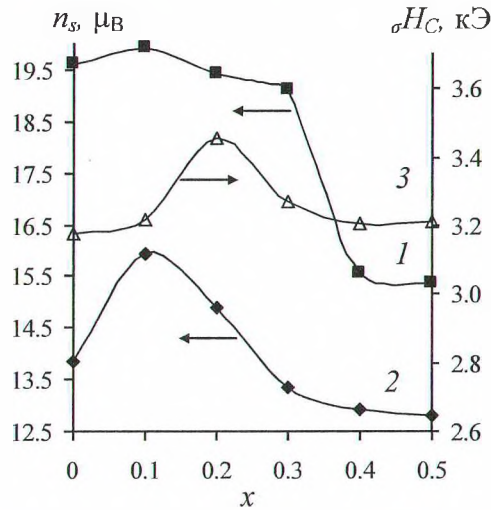


Рис. 1 Зависимость намагниченности насыщения n_s одной формульной единицы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6 (1) и 308 К (2), коэрцитивной силы σH_C при 308 К (3) от степени замещения x .

Зависимость намагниченности насыщения n_s от степени замещения x ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6 и 308 К приведена на рис. 1. (кривые 1, 2). В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [7] намагниченность насыщения n_s феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 0 К равна $20 \mu_B$ и определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A , в которых расположены соответственно 8 и 4 ионов Fe^{3+} , магнитный момент которых равен $5 \mu_B$ ($n_s = (8 - 4) \cdot 5 = 20 \mu_B$). Экспериментальное значение намагниченности одной формульной единицы феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 6 К в поле 3 Т равно $19.60 \mu_B$ (рис. 1, кривая 1), что меньше теоретической величины $20 \mu_B$ лишь на 2%. Для феррита при степени замещения $x = 0.1$ наблюдается увеличение n_s при 6 К до величины $19.94 \mu_B$, при дальнейшем увеличении x эта величина уменьшается и при $x = 0.2, 0.3$ равна $19.41, 19.12 \mu_B$ соответственно. Увеличение n_s при $x = 0.1$ указывает на то, что диамагнитные ионы Zn^{2+} преимущественно располагаются в тетраэдрических позициях $4f_I$ подрешетки A и уменьшают магнитный момент этой подрешетки, ориентированный антипараллельно магнитному моменту подрешетки B , что приводит к увеличению магнитного момента всей кристаллической решетки. Теоретическая величина намагниченности насыщения n_s для феррита $\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{19}$ согласно этой модели, определяется выражением $n_s = (8 \cdot 5 - 3.9 \cdot 5 - 0.1 \cdot 0) = 20.5 \mu_B$. Следовательно, согласно этой модели, величина намагниченности насыщения n_s должна увеличиваться на $0.5 \mu_B$ (2.5%) по сравнению с намагниченностью для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Согласно экспериментальным данным n_s для $\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{19}$ на $0.34 \mu_B$ (1.7%) больше, чем для

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. При температуре 308 К намагниченность насыщения n_s ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0, 0.1, 0.2$ равна 13.84, 15.94, 14.89 μ_B (рис 1, кривая 2), из этого следует, что величина n_s ферритов с $x = 0.1, 0.2$ на 15.2 и 7.6% соответственно больше этой величины для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

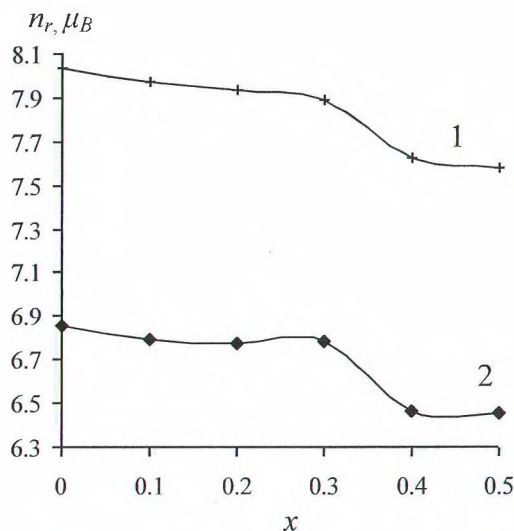


Рис. 2 Зависимость остаточной намагниченности ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x при температурах 6 (1) и 308 К (2).

В интервале температур 6 – 308 К для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ максимальную величину коэрцитивной силы σH_C имеет феррит при $x = 0.2$. При температуре 308 К она равна 3450 Э, что на 8.5% больше, чем для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис 1, кривая 3). Следует отметить, что по данным работы [1] намагниченность n_s при комнатной температуре в магнитном поле 12 кЭ для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при $x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$ равна 13.8; 14.05; 14.2; 14.3 μ_B соответственно. Намагниченность n_s для феррита $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{19}$, из которого в работе [1] был изготовлен анизотропный постоянный магнит с величиной $(BH)_{max} = 41$ кДж/м³, лишь на 3.6% больше, а коэрцитивная сила σH_C на 3.4% меньше, чем для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Остаточная намагниченность n_r изотропных образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0.3 уменьшается незначительно (рис. 2). Так при 308 К для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ $n_r = 6.86 \mu_B$, а для феррита с $x = 0.3$ $n_r = 6.78 \mu_B$.

Литература:

1. Taguchi H., Takeishi T., Suwa K. Journal de Physique IV: JP. 7, 1, C1-311 (1997).
2. Obara J., Yamamoto H., J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 47, 7, 796 (2000).
3. Yamamoto H., Obara J., J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 47, 2, 160 (2000).
4. Mocuta H., Morel A. J. of Alloys and Compounds. 364, 1, 48 (2004).
5. Lechevallier L., Le Breton J.M. J. of Magnetism and Magnetic Materials 316, 2, e109 (2007).
6. Lechevallier L., Le Breton J.M. J. of Phys: Condens. Matter. 20, 175203 (2008).
7. Гортреп Е.В. УФН. 57, 2, 279 (1955).