

УДК 541.124+546.431

У Цзэ, аспирант (БГТУ); 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); А. И. Галяс, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ( $x = 0-0,5$ )

Твердофазным методом из оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и карбоната  $\text{SrCO}_3$  получены образцы высококоэрцитивных ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0-0,5$ ) со структурой магнетоплюмбита, определена зависимость параметров кристаллической ячейки  $a$  и  $c$  от величины  $x$ . Установлено, что образцы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  были однофазными до  $x = 0,2$ , а при  $x \geq 0,3$  содержали также фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , количество которой постепенно увеличивалось при повышении  $x$  до 0,5, а в образцах с  $x = 0,4$  и 0,5 в небольшом количестве присутствовали фазы  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{SmFeO}_3$ . Изучены магнитные, электрические свойства и тепловое расширение этих ферритов, по магнитным петлям гистерезиса которых при 5 и 300 К определены величины удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ). Установлено, что твердый раствор  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{19}$  при 300 К имеет удельную намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) и коэрцитивную силу ( $\sigma H_c$ ) на 0,4 и 9,7% соответственно больше, чем для базового феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

High-coercivity ferrite samples  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0-0.5$ ) with magnetoplumbite structure were prepared from oxides  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and carbonate  $\text{SrCO}_3$  by solid-state ceramic method, the dependence of the unit cell parameters  $a$  and  $c$  on the value of  $x$  was determined. It was determined that samples of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  were single-phased up to  $x = 0.2$ , and also contained  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  for  $x \geq 0.3$  phase, quantity of which gradually increased with increasing  $x$  up to 0.5, and small quantities of phases  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{SmFeO}_3$  were present in the samples with  $x = 0.4$  and 0.5. The magnetic, electrical properties and thermal expansion of these ferrite samples were studied, the values of specific saturation magnetization ( $\sigma_s$ ) were determined by magnetic hysteresis loops at 5 and 300 K. It was found that the solid solution  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{19}$  at 300 K has specific saturation magnetization ( $\sigma_s$ ) and coercive force ( $\sigma H_c$ ) respectively by 0.4 and 9.7% higher than the base ferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

**Введение.** Феррит стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  со структурой магнетоплюмбита является магнитотвердым материалом, который применяется для изготовления керамических постоянных магнитов, широко используемых в различных областях науки и техники [1]. С 90-х гг. XX в. и до настоящего времени перспективным направлением поиска новых магнитотвердых материалов считается изучение твердых растворов на основе  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , в котором ионы  $\text{Sr}^{2+}$  частично замещены ионами редкоземельного элемента  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ), а эквивалентное количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  замещено ионами  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} - \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ). В работе [2] установлено, что в системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  повышение степени замещения  $x$  до 0,3 приводит к постепенному увеличению намагниченности и уменьшению коэрцитивной силы, и постоянный анизотропный магнит, изготовленный из твердого раствора  $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$ , имеет величину энергетического произведения  $(BH)_{\max} = 41$  кДж/м<sup>3</sup>. В работе [3] показано, что в системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  частичное замещение ионов стронция  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{2+}$  до  $x = 0,2$  вызывает снижение на-

магниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии, что позволяет из твердого раствора  $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  изготавливать анизотропные постоянные магниты с величиной  $(BH)_{\max} = 38,4$  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  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ;  $\text{M} - \text{Zn}, \text{Co}$ ) [4–6]. В настоящей работе проведен синтез ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) со структурой магнетоплюмбита, изучены их кристаллическая структура, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, электропроводность на постоянном токе и тепловое расширение.

**Методика эксперимента.** Керамические образцы ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) синтезированы твердофазным методом из оксидов самария ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), цинка ( $\text{ZnO}$ ) и карбоната стронция ( $\text{SrCO}_3$ ). Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. Оксид самария перед взвешиванием прокаливали при температуре

1273 К в течение 3 ч. 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 мм и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали 4 ч на подложках из оксида алюминия при температуре 1523 К на воздухе. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали таблетки диаметром 9 мм, высотой 2–3 мм и бруски размером 5×5×30 мм<sup>3</sup>, которые обжигали при 1523 К в течение 4 ч на воздухе.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов были записаны на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (излучение CuK $\alpha$ ) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки ( $a$  и  $c$ ) гексагональной структуры магнетоплюмбита были рассчитаны с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда (программа FullProf). Зависимости удельной намагниченности от температуры и величины магнитного поля ферритов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> были получены в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению. Удельную намагниченность ( $\sigma_{уд}$ ) порошков ферритов в магнитном поле 8,6 кЭ измеряли методом Фарадея в интервале температур 77–900 К. Удельную намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса удельной намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0–5,4 мм и диаметром 1,0–1,2 мм определяли вибрационным методом в магнитном поле до 14 Тл при температурах 5 и 300 К. Электропроводность образцов измеряли при постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Тепловое расширение керамических образцов исследовали дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре с индикатором часового типа в интервале температур 300–1100 К.

**Результаты и их обсуждение.** Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что полученные образцы ферритов

Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> с  $x \leq 0,2$  были однофазными. На рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов с  $x \geq 0,3$ , кроме рентгеновских линий, принадлежащих гексагональной структуре магнетоплюмбита, присутствовали также самые интенсивные линии  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SmFeO<sub>3</sub>. На рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов с  $x = 0,4; 0,5$ , наряду с линиями примесных фаз  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SmFeO<sub>3</sub>, присутствовала линия ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а в образце с  $x = 0,5$  – едва заметная линия Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

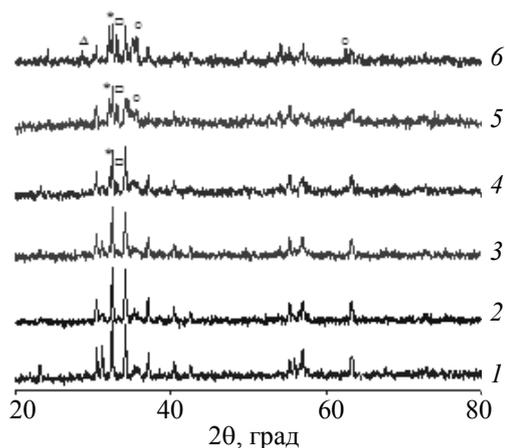


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> при  $x$ : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5;  $\Delta$  – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; \* – SmFeO<sub>3</sub>;  $\square$  –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\circ$  – ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

В табл. 1 приведены значения параметров кристаллической решетки  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки образцов ферритов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>. Видно, что повышение степени замещения  $x$  до 0,3 приводит к постепенному увеличению параметра кристаллической решетки  $a$  от величины 5,8791 Å для SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> до 5,8823 Å для образца с  $x = 0,3$  (рис. 2, кривая 1). Параметр кристаллической решетки  $c$  при повышении степени замещения  $x$  от 0 до 0,3 постепенно уменьшается от величины 23,070 Å для SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> до 22,997 Å для образца с  $x = 0,3$ , а при дальнейшем увеличении степени замещения  $x$  до 0,5 возрастает (рис. 2, кривая 2).

Таблица 1

**Значения параметров  $a$ ,  $c$  и  $V$  кристаллической решетки ферритов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) со структурой магнетоплюмбита. Рентгеноструктурная ( $\rho_{рен}$ ), кажущаяся ( $\rho_{каж}$ ) и относительная плотность ( $\rho_{отн}$ ) твердых растворов ферритов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $0 \leq x \leq 0,2$ )**

$x$	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho_{рен}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{отн}$ , %
0	5,8791	23,070	690,544	5,103	4,093	80,21
0,1	5,8805	23,055	690,431	5,142	4,028	78,34
0,2	5,8814	23,029	689,873	5,186	3,901	75,23
0,3	5,8823	22,997	689,128	–	–	–
0,4	5,8773	23,057	689,738	–	–	–
0,5	5,8749	23,048	688,915	–	–	–

Анализ данных, представленных в табл. 1 и на рис. 2, показывает, что предельная степень замещения ионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в феррите  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ионами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  при температуре 1523 К с образованием твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  соответствует значению  $x \approx 0,3$ . Для базового феррита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  параметры  $a$  и  $c$ , определенные в настоящей работе (табл. 1), согласуются с величинами  $a$  и  $c$  (5,8844 и 23,05 Å) для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , приведенными в работе [2].

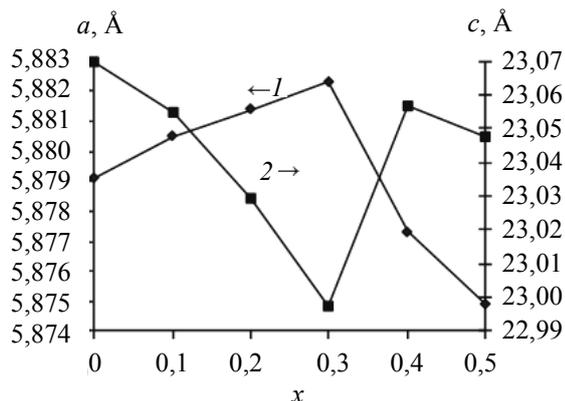


Рис. 2. Зависимости параметров кристаллической решетки  $a$  (1) и  $c$  (2) твердых растворов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0-0,5$ ) от степени замещения  $x$

В табл. 1 указаны величины рентгеноструктурной плотности, найденной по формуле

$$\rho_{\text{рен}} = \frac{2M}{N_A V}, \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса феррита;  $N_A$  – число Авогадро;  $a$  также кажущейся плотности, рассчитанной по массе и объему образцов, и относительной плотности, вычисленной по следующей формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{рен}}}, \quad (2)$$

для образцов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  со степенью замещения  $x \leq 0,2$ . Видно, что в области однофазности рентгеноструктурная плотность при повышении степени замещения  $x$  увеличивается, а кажущаяся и относительная плотность уменьшаются. Это показывает на ухудшение спекаемости образцов при увеличении степени замещения  $x$ .

Из рис. 3 видно, что большинство кристаллитов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $0 < x \leq 0,5$ ) не имеют четкой огранки, и их размер составляет 2–5 мкм. Однако фотография феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (рис. 3,  $a$ ) показывает, что в нем присутствуют отдельные кристаллиты, размер которых больше 10 мкм.

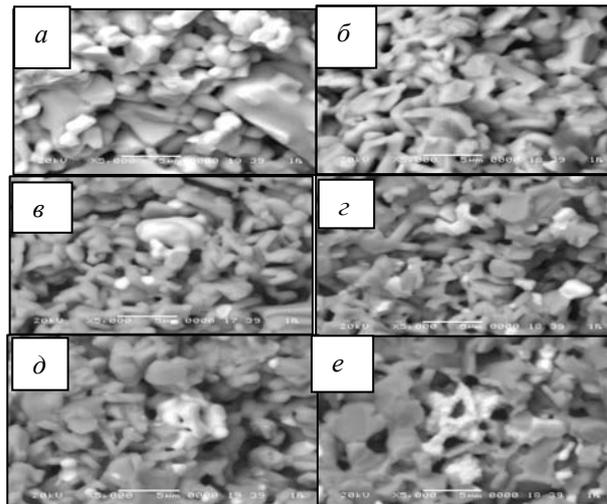


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при  $x$ :  $a - 0$ ;  $b - 0,1$ ;  $в - 0,2$ ;  $г - 0,3$ ;  $д - 0,4$ ;  $e - 0,5$  ( $\times 5000$  раз)

На рис. 4 представлены температурные зависимости удельной намагниченности, измеренной в магнитном поле 8,6 кЭ для ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ), по которым для этих ферритов определены температуры Кюри ( $T_c$ ), приведенные в табл. 2. В этой же таблице указаны значения удельной намагниченности при температурах 77 К ( $\sigma_{77}$ ) и 298 К ( $\sigma_{298}$ ). Следует отметить, что удельная намагниченность  $\sigma_{77}$ ,  $\sigma_{298}$  для твердого раствора с  $x = 0,1$  немного выше, чем для феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , но при дальнейшем увеличении  $x$  от 0,2 до 0,5 величины  $\sigma_{77}$ ,  $\sigma_{298}$  резко уменьшаются. Вероятно, это связано с тем, что образцы ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  с  $0,3 \leq x \leq 0,5$  содержат немагнитные фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и фазу слабомагнитного феррита самария  $\text{SmFeO}_3$ .

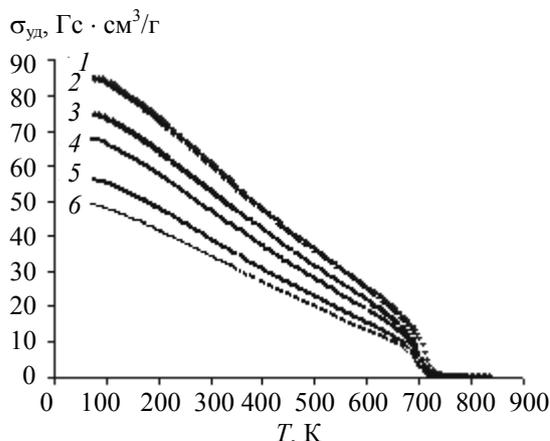


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma_{\text{уд}}$  образцов ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при  $x$ :  $1 - 0$ ;  $2 - 0,1$ ;  $3 - 0,2$ ;  $4 - 0,3$ ;  $5 - 0,4$ ;  $6 - 0,5$

Таблица 2  
Температура Кюри ( $T_c$ ), удельная намагниченность при температурах 77 и 298 К ( $\sigma_{77}$ ,  $\sigma_{298}$ ) образцов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

$x$	$T_c$ , К	$\sigma_{77}$ , Гс · см <sup>3</sup> /Г	$\sigma_{298}$ , Гс · см <sup>3</sup> /Г
0	729	84,79	61,30
0,1	724	84,84	62,06
0,2	720	75,04	55,16
0,3	718	67,46	49,11
0,4	715	56,31	41,00
0,5	712	48,76	33,89

Эти данные показывают, что повышение степени замещения  $x$  приводит к постепенному снижению температуры Кюри от 729 К для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  до 712 К для образца  $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$ .

На рис. 5 в качестве примера приведены петли гистерезиса намагниченности для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при температурах 5 и 300 К. Видно, что намагниченность насыщения этого феррита достигается в полях около 1 Тл (10 кЭ), выше которых происходит небольшое безгистерезисное возрастание намагничивания за счет парапроцесса.

Подобные петли гистерезиса намагничивания при температурах 5 и 300 К получены для всех исследованных ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $0 < x \leq 0,5$ ), по которым были определены удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), удельная остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ) и коэрцитивная сила ( $\sigma H_c$ ). Намагниченность насыщения ( $n_s$ ), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  с  $x \leq 0,2$  рассчитана:

$$n_s = \frac{\sigma_s M}{5585}, \quad (3)$$

где  $M$  – молярная масса соответствующего феррита; 5585 – величина, равная произведению магнетона Бора ( $\mu_B$ ) на число Авогадро. С использованием величин удельной остаточ-

ной намагниченности вычислены значения остаточной намагниченности ( $n_r$ ), выраженной в магнетонах Бора. Полученные значения  $n_s$ ,  $n_r$ ,  $\sigma H_c$  для ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при 5 и 300 К приведены в табл. 3.

Анализ полученных магнитных параметров ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  показывает, что при температуре 300 К увеличение степени замещения  $x$  до 0,2 приводит к возрастанию удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) от значения 64,71 Гс · см<sup>3</sup>/Г для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  до 66,75 Гс · см<sup>3</sup>/Г для твердого раствора с  $x = 0,2$ . Дальнейшее увеличение степени замещения  $x$  от 0,2 до 0,5 вызывает постепенное уменьшение удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) до 39,86 Гс · см<sup>3</sup>/Г для образца феррита с  $x = 0,5$ . Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) и коэрцитивная сила ( $\sigma H_c$ ) образца твердого раствора  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{19}$  при 300 К на 0,4 и 9,7% соответственно больше, чем величины этих параметров для базового феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

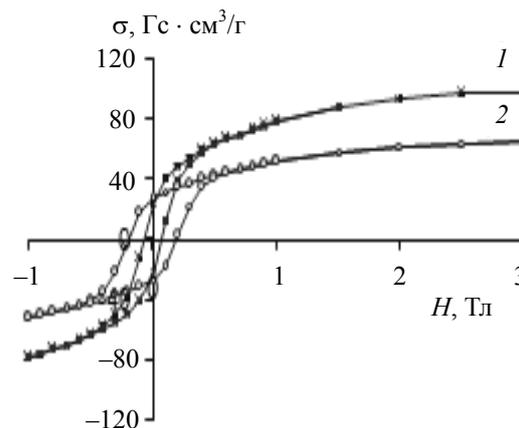


Рис. 5. Петли гистерезиса удельной намагниченности при температурах 5 К (1) и 300 К (2) для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Таблица 3

Удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), намагниченность насыщения одной формульной единицы ( $n_s$ ), удельная остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ), коэрцитивная сила ( $\sigma H_c$ ) образцов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при 5 и 300 К

$x$	$T = 5 \text{ K}$						$T = 300 \text{ K}$					
	$\sigma_s$ , Гс · см <sup>3</sup> /Г	$n_s$ , $\mu_B$	$\sigma_r$ , Гс · см <sup>3</sup> /Г	$n_r$ , $\mu_B$	$\sigma H_c$ , Э	$\sigma_r / \sigma_s$	$\sigma_s$ , Гс · см <sup>3</sup> /Г	$n_s$ , $\mu_B$	$\sigma_r$ , Гс · см <sup>3</sup> /Г	$n_r$ , $\mu_B$	$\sigma H_c$ , Э	$\sigma_r / \sigma_s$
0	97,93	18,62	24,36	4,63	653	0,25	64,71	12,30	27,31	5,19	1885	0,42
0,1	94,28	18,05	20,85	3,99	422	0,22	64,99	12,44	28,94	5,54	2068	0,45
0,2	97,62	18,81	20,20	3,89	414	0,21	66,75	12,86	27,61	5,32	1808	0,41
0,3	81,07	–	16,82	–	1418	0,21	54,69	–	21,81	–	2058	0,40
0,4	78,98	–	11,44	–	399	0,15	53,87	–	12,67	–	1000	0,29
0,5	59,49	–	12,99	–	560	0,22	39,86	–	15,19	–	2184	0,38

Показанные на рис. 6 зависимости удельной электропроводности ( $\alpha$ ) от температуры  $T$  и  $\ln \alpha$  от  $T^{-1}$  для образцов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  показывают, что электропроводность всех исследованных образцов ферритов с повышением температуры увеличивается и является полупроводниковой.

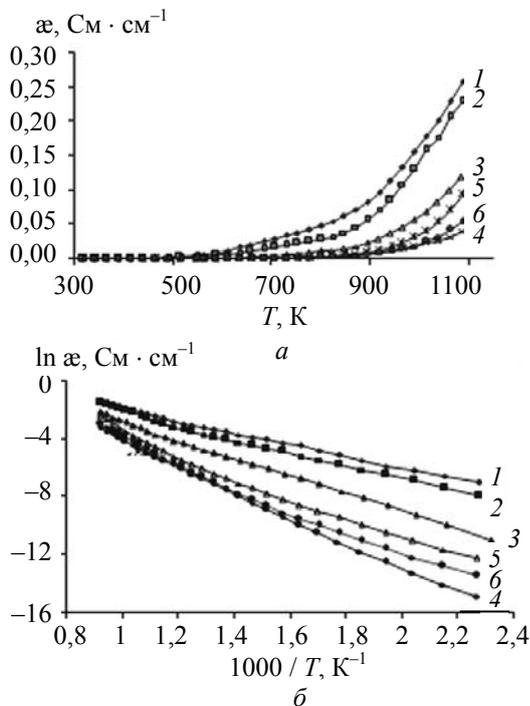


Рис. 6. Зависимости удельной электропроводности ( $\alpha$ ) от температуры  $T$  (а) и  $\ln \alpha$  от  $T^{-1}$  (б) ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при  $x$ :  
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

Повышение степени замещения  $x$  до 0,3 приводит к снижению удельной электропроводности при одинаковых температурах, а при дальнейшем увеличении  $x$  до 0,4; 0,5 наблюдается ее возрастание. На полученных для всех исследованных ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  прямолинейных зависимостях  $\ln \alpha$  от  $T^{-1}$  наблюдается излом при температуре  $T_{\text{изл}}$ , которая приблизительно на 100 К выше температуры Кюри для соответствующего феррита  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ . При этом, как и в системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  [7], наклон прямых зависимостей  $\ln \alpha$  от  $T^{-1}$  в области температур  $T > T_{\text{изл}}$  больше, чем для области температур  $T < T_{\text{изл}}$ . Это указывает на более высокое значение энергии активации электропроводности ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  для температур  $T > T_{\text{изл}}$  ( $E_{A2}$ ), чем для температур  $T < T_{\text{изл}}$  ( $E_{A1}$ ). Полученные результаты (табл. 4) показывают, что увеличение степени замещения  $x$  ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в феррите  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ионами  $\text{Sm}^{3+}$  и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  от 0 до 0,3 приводит к повышению энергии активации электропроводности  $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ :

от значений 0,32; 0,44 эВ соответственно для феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  до величин 0,76; 0,82 эВ для твердого раствора  $\text{Sr}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$ . Разница между  $E_{A2}$  и  $E_{A1}$  ( $\Delta E = E_{A2} - E_{A1}$ ) при увеличении  $x$  изменяется незначительно: от 0,12 эВ для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  до 0,17; 0,13 эВ для твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  с  $x = 0,1; 0,2$  соответственно.

Таблица 4

Энергия активации электропроводности ниже ( $E_{A1}$ ) и выше ( $E_{A2}$ ) температуры  $T_{\text{изл}}$  и величина  $\Delta E = E_{A2} - E_{A1}$  для ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

$x$	$T_{\text{изл}}$ , К	$E_{A1}$ , эВ	$E_{A2}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ
0	822	0,32	0,44	0,12
0,1	799	0,35	0,52	0,17
0,2	806	0,49	0,62	0,13
0,3	869	0,76	0,82	0,06
0,4	823	0,63	0,89	0,26
0,5	823	0,72	0,86	0,14

Зависимости относительного удлинения от температуры (рис. 7) для всех образцов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0,1-0,5$ ) практически линейны, что свидетельствует об отсутствии помимо магнитного перехода при  $T_c$  других фазовых переходов у данных образцов в исследуемом интервале температур. Проведенные расчеты показали, что линейный коэффициент теплового расширения ( $\alpha$ ) для ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при увеличении степени замещения  $x$  уменьшается незначительно: от  $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  до  $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$ .

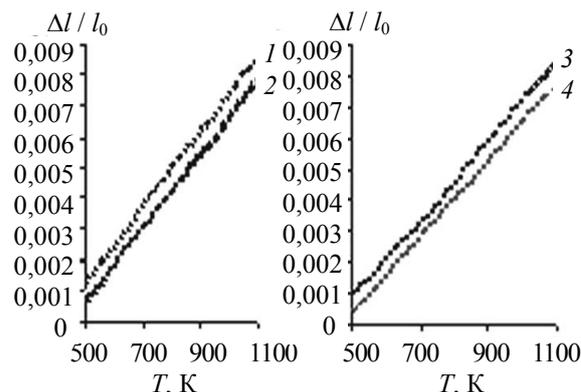


Рис. 7. Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l / l_0$  образцов ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при  $x$ :  
1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4

**Заключение.** Твердофазным методом на воздухе при температуре 1523 К синтезированы ферриты  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0-0,5$ ). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с  $x \leq 0,2$  были однофазными, а при  $x \geq 0,3$  содержали

также фазу  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, количество которой постепенно увеличивалось при росте  $x$  до 0,5, в образцах с  $x = 0,4; 0,5$  в небольшом количестве присутствовали фазы ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SmFeO<sub>3</sub>. Установлено, что повышение степени замещения  $x$  до 0,3 приводит к увеличению параметра кристаллической решетки  $a$  и к уменьшению параметра кристаллической решетки  $c$ .

Выявлено, что температура Кюри ферритов образцов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $x = 0-0,5$ ) постепенно снижается при увеличении степени замещения  $x$  от 729 К для SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> до 712 К для образца Sr<sub>0,5</sub>Sm<sub>0,5</sub>Fe<sub>11,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>O<sub>19</sub>. Измерения удельной намагниченности, проведенные при температурах 5 и 300 К в магнитном поле до 14 Тл, показали, что намагниченность насыщения ферритов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> достигается в поле около 1 Тл. Установлено, что удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) и коэрцитивная сила ( $H_c$ ) образца твердого раствора Sr<sub>0,9</sub>Sm<sub>0,1</sub>Fe<sub>11,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>O<sub>19</sub> при 300 К на 0,4 и 9,7% соответственно больше, чем величины этих параметров для базового феррита SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Это свидетельствует о перспективности использования феррита Sr<sub>0,9</sub>Sm<sub>0,1</sub>Fe<sub>11,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>O<sub>19</sub> для изготовления постоянных магнитов с высоким значением энергетического произведения  $(BH)_{\max}$ .

Показано, что зависимость удельной электропроводности от температуры для всех исследованных ферритов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $x = 0-0,5$ ) является полупроводниковой. Энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости  $\ln \sigma$  от  $1/T$ , в области температур выше температуры излома ( $T_{\text{изл}}$ ) на 0,06–0,26 эВ больше энергии активации электропроводности при температурах ниже температуры  $T_{\text{изл}}$ , которая приблизительно на 100 К больше температуры Кюри ( $T_c$ ).

Линейный коэффициент теплового расширения ( $\alpha$ ) для ферритов Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> при

увеличении степени замещения  $x$  уменьшается незначительно: от  $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> до  $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для Sr<sub>0,5</sub>Sm<sub>0,5</sub>Fe<sub>11,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>O<sub>19</sub>.

### Литература

1. Технология производства материалов магнитоэлектроники / Л. М. Летюк [и др.]; под общ. ред. Л. М. Летюка. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.
2. High Energy Ferrite Magnets / H. Taguchi [et al.] // 7<sup>th</sup> International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3–6 september 1996 / Bordeaux Convention Center France. – Bordeaux, 1996. – P. 3–4.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. On the solubility of rare earths in M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite compounds / L. Lechevallier [et al.] // J. of Phys: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 175203–175212.
7. Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства ферритов Sr<sub>0,75-3x/4</sub>Ca<sub>0,25-x/4</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> / Л. А. Башкиров [и др.] // Свиридовские чтения. – Минск: БГУ, 2008. – С. 100–106.

Поступила 26.02.2013