

Л. А. Башкиров, профессор; Т. А. Шичкова, доцент;
Г. Г. Эмелло, доцент; С. В. Смоленчук, ассистент

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТОВ $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$)

The $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) solid solutions were prepared by ceramic method and examined by X-ray analysis and IR spectroscopy. The temperature dependences of electroconductivity and relative lengthening value were studied.

Введение. Вещества, обладающие большой величиной константы магнитной анизотропии, имеют высокие значения коэрцитивной силы и из них изготавливаются постоянные магниты, которые широко используются в различных отраслях науки и техники. К ним относятся ферриты бария и стронция со структурой магнетопломбита [1–6]. Теоретически коэрцитивная сила этих магнитов может иметь величину порядка 19 кЭ. На практике по ряду причин она не превышает 3 кЭ. В связи с этим во многих научных центрах проводятся исследования, направленные на повышение коэрцитивной силы материалов на основе этих ферритов, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с высококоэрцитивными сплавами. Сюда в первую очередь следует отнести значительно более низкую стоимость постоянных магнитов из ферритов бария и стронция по сравнению с дорогими магнитами, содержащими кобальт и редкоземельные металлы.

Значительное влияние на значение коэрцитивной силы постоянных магнитов из ферритов бария и стронция оказывают различные добавки и величина частиц исходных порошков [7–8]. Недавно появилось сообщение о том, что частичное замещение стронция на лантан и эквивалентное замещение железа на цинк в феррите стронция позволяет повысить магнитную энергию феррита стронция [9], однако при этом происходит значительное уменьшение температуры Кюри, что отрицательно сказывается на других характеристиках постоянных магнитов, в том числе на их термостабильности, то есть на изменении магнитных свойств при изменении температуры.

В связи с этим целью работы являлся синтез твердых растворов на основе феррита стронция-кальция $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, в котором проведено частичное замещение ионов стронция и кальция ионами лантана, а эквивалентное количество ионов железа ионами цинка. При таком гетеровалентном замещении ионов состав феррита стронция выражается формулой $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$. Проведен рентгенофазовый анализ порошков синтезированных систем ферритов и получены ИК-спектры. Исследованы температурная зависимость электрической проводимости и линейного коэффициента термического расширения синтезированных ферритов.

Методика эксперимента. Синтез образцов изучаемых ферритов $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) на основе феррита стронция-кальция $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ осуществляли керамическим методом. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали оксиды La_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 и карбонаты CaCO_3 , SrCO_3 . Смеси исходных реагентов, взятых в соответствующем стехиометрическом соотношении, тщательно помоли с добавлением этилового спирта в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch, используя размольные стаканы и мелющие шары из оксида циркония. Из перетертых порошков прессовали таблетки диаметром 19 мм и толщиной 4–10 мм и после прессования таблетки высушивали в печи на воздухе в течение 0,5 ч при температуре 373 К для удаления спирта и отжигали 4 ч на воздухе при температуре 1493 К. Затем обожженные таблетки дробили в стальной ступке и помоли в планетарной мельнице в среде этилового спирта в течение 3 ч. Измельченные образцы прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм³, которые окончательно спекали на воздухе в течение 2 ч при температуре 1473 К. Охлаждение образцов проводили в выключенной печи в атмосфере воздуха.

Изучение фазового состава обожженных образцов проводили на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni фильтр, скорость записи 1 град/мин). Вычисление параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки твердых растворов было проведено с помощью соответствующего программного обеспечения.

Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале частот $300-1500$ см⁻¹ записывали в таблетированных смесях с KBr («х. ч.») на приборах Specord 75 IR, Specord M80 и Nexus фирмы Nicolet.

Электропроводность образцов измеряли при постоянном токе на воздухе в интервале температур 293–1100 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3 К/мин. Значение энергии активации электрической проводимости рассчитывали по линейным участкам зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$ в интервале температур 300–1000 К.

Термическое расширение керамических образцов исследовали dilatометрическим методом на кварцевом dilatометре с индикатором часо-

вого типа (точность шкалы индикатора $\pm 0,001$ мм). Для всех образцов измерение термического расширения проводили в температурном интервале 293–1100 К при постепенном повышении или понижении температуры со скоростью 3–5 К · мин⁻¹. Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе в печи сопротивления. Температуру контролировали откалиброванной хромель-алюмелевой термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца, при помощи потенциометра Р 363/3.

Результаты и их обсуждение. Анализ дифрактограмм показал, что синтезированные ферриты $Sr_{(0,5-x/2)}Ca_{(0,5-x/2)}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) имеют структуру магнетоплюмбита. Однако, как видно из рис. 1, кроме пиков (рефлексов), соответствующих фазе твердого раствора со структурой магнетоплюмбита, на дифрактограммах присутствует пик, который, вероятнее всего, относится к фазе оксида железа и ферритам кальция $2CaO \cdot Fe_2O_3$, $CaO \cdot Fe_2O_3$ и $CaO \cdot 2Fe_2O_3$, рефлексы которых накладываются друг на друга. Присутствие этих соединений связано с тем, что в двойной системе $CaO - Fe_2O_3$ отсутствует соединение $CaO \cdot 6Fe_2O_3$. Как показано в работе [10], по этой причине в квазидвойной системе $SrO \cdot 6Fe_2O_3 - CaO \cdot 6Fe_2O_3$ замещение Sr^{2+} ионами Ca^{2+} происходит при содержании Ca^{2+} не более 40 мол. %. Однако в присутствии 2,5 мол. % La_2O_3 и более в указанной двойной системе наблюдается полное взаимное растворение компонентов [11]. Поскольку в исследуемой нами системе присутствуют ионы La^{3+} , то логично было бы ожидать, что увеличение степени замещения x ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ионами La^{3+} будет приводить к увеличению содержания Ca^{2+} в твердом растворе $Sr_{(1-y-x)}Ca_yLa_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ и к уменьшению содержания примесных фаз не со структурой магнетоплюмбита. Это, как видно из рис. 1, и наблюдается в действительности.

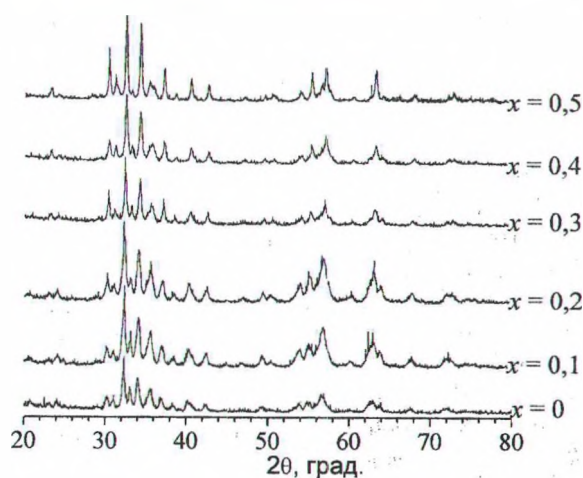


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ферритов системы $Sr_{(0,5-x/2)}Ca_{(0,5-x/2)}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при различном значении x

Полученные ИК-спектры образцов ферритов $Sr_{(0,5-x/2)}Ca_{(0,5-x/2)}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ со структурой магнетоплюмбита приведены на рис. 2. Сравнение полученных ИК-спектров ферритов изучаемой системы $Sr_{(0,5-x/2)}Ca_{(0,5-x/2)}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ и системы $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), синтезированной авторами [12], показывает, что в исследованном интервале волновых чисел 300–900 см⁻¹ они схожи между собой. При этом частичное замещение ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ионами La^{3+} , а ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} в феррите $Sr_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12}O_{19}$, а также наличие примесных фаз не приводит к существенному изменению частот и интенсивностей полос поглощения, как и аналогичное замещение ионов Sr^{2+} и Fe^{3+} в феррите $SrFe_{12}O_{19}$ ионами La^{3+} и Co^{2+} .

Частота 553 см⁻¹ полосы поглощения валентных колебаний и частота 338 см⁻¹ полосы поглощения деформационных колебаний феррита $Sr_{(0,5-x/2)}Ca_{(0,5-x/2)}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ не меняются при увеличении степени замещения x от 0 до 0,5. Частоты 450 и 362 см⁻¹ полос поглощения деформационных колебаний феррита $Sr_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12}O_{19}$ ($x = 0$) изменяются: первая уменьшается на 7 см⁻¹, а вторая возрастает на 6 см⁻¹. Наибольшие изменения наблюдаются у полосы поглощения деформационных колебаний феррита с частотой 398 см⁻¹, которая при увеличении степени замещения x до 0,5 увеличивается на 19 см⁻¹. Однако интенсивность этой полосы поглощения существенно уменьшается, и для составов с $x = 0,4-0,5$ она становится слабо выраженной.

Частота 307 см⁻¹ полосы поглощения деформационных колебаний при увеличении x до 0,2 постепенно увеличивается на 5 см⁻¹, а затем так же, как и в случае полосы с частотой 398 см⁻¹, сглаживается и становится незаметной. Следовательно, из шести полос поглощения деформационных колебаний (500–300 см⁻¹) лишь частота одной полосы поглощения феррита $Sr_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12}O_{19}$ ($\nu = 398$ см⁻¹) при увеличении степени замещения ионов стронция Sr^{2+} и кальция Ca^{2+} ионами лантана La^{3+} , а ионов железа Fe^{3+} ионами цинка Zn^{2+} заметно увеличивается соответственно от 398 ($x = 0$) до 417 см⁻¹ ($x = 0,5$), а интенсивность этой полосы поглощения постепенно уменьшается вплоть до полного сглаживания. Следует отметить хорошую корреляцию результатов спектрального анализа нашей системы и данных, полученных авторами [12] по ИК-спектрам систем $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ и $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

Измерение температурной зависимости электрической проводимости керамических образцов ферритов системы $Sr_{(0,5-x/2)}Ca_{(0,5-x/2)}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ позволило установить, что с ростом температуры удельная электропроводность α образцов увеличивается. Это свидетельствует о том, что электропроводность исследованных

образцов является полупроводниковой. Как видно из рис. 3, увеличение степени замещения x от 0 до 0,2 приводит к росту электропроводности при 1050 К, а при дальнейшем увеличении x до 0,5 электропроводность при этой температуре уменьшается, но остается несколько выше электропроводности базового феррита $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Максимальное увеличение электропроводности после 950 К наблюдается для образцов со степенью замещения ионами La^{3+} и Zn^{2+} базовой фазы $x = 0,2-0,3$, а сама величина α при этой и более высокой температуре имеет для данных образцов максимальное значение.

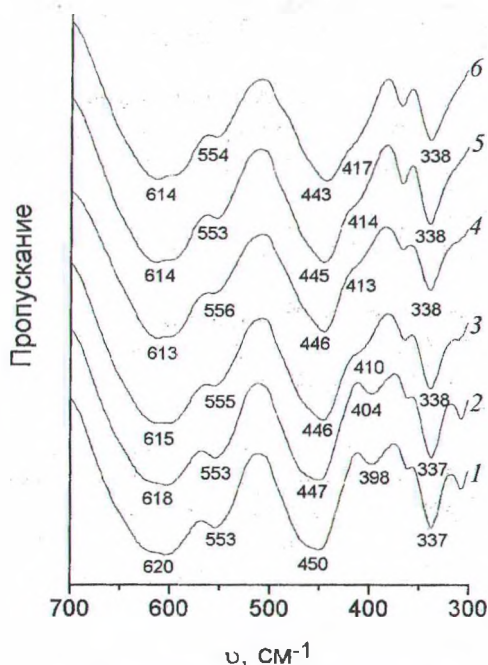


Рис. 2. ИК-спектры ферритов системы $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при значениях x , равных 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

Отметим, что для всех образцов наблюдается отсутствие гистерезиса на кривых температурной зависимости электрической проводимости при нагревании и охлаждении, что свидетельствует о равновесном состоянии образцов в ходе проводимого эксперимента.

Установлено, что практически на каждой кривой логарифмической зависимости электрической проводимости от обратной температуры можно выделить два прямолинейных участка. При этом точка перегиба лежит в области более высоких температур, чем температура перехода из пара- в ферромагнитное состояние. Для каждого из прямолинейных участков на кривых были рассчитаны значения энергии активации электропроводности E_a с использованием уравнения $\alpha = \alpha_0[\exp(E_a / RT)]$. Следует отметить, что

только для $\text{Sr}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{19}$ энергия активации в области 700–1100 К была меньше, чем в интервале 300–500 К, а для остальных образцов исследуемой системы $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ энергия активации E_a в парамагнитной фазе была больше, чем в ферромагнитной.

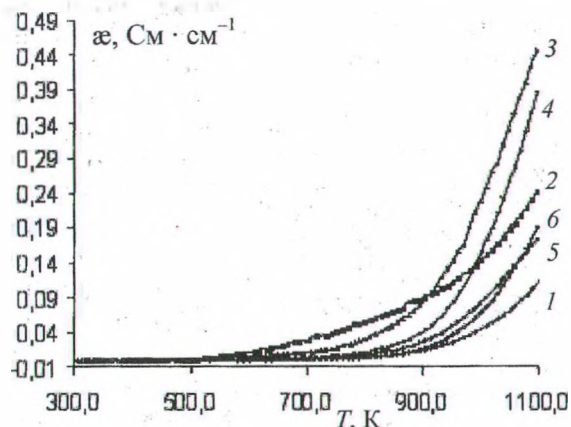


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности ферритов системы $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при значениях x , равных 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6).

Результаты дилатометрических исследований образцов составов $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$ представлены на рис. 4. Зависимость относительного удлинения от температуры для образцов указанного состава практически линейна, что говорит об отсутствии фазовых переходов у данных образцов в исследуемом интервале температур.

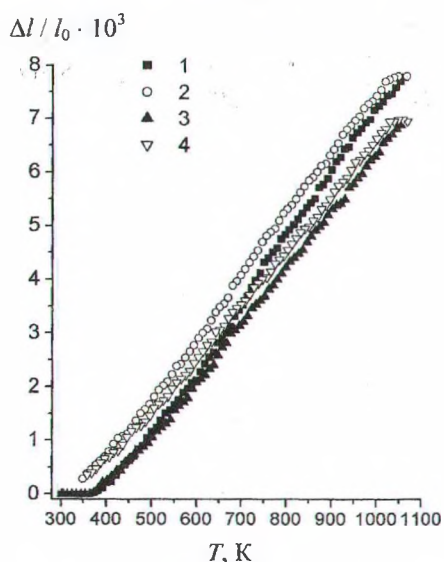


Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l / l_0$ образцов ферритов $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (1, 2) и $\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$ (3, 4); 1, 3 – нагрев; 2, 4 – охлаждение

Для обоих образцов на кривых «нагрев-охлаждение» в интервале температур 300–1100 К наблюдается незначительный гистерезис, что свидетельствует о низкой скорости установления термического равновесия в условиях динамического нагрева или охлаждения. Заметных аномалий на кривых не наблюдается.

Рассчитаны значения линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР) по линиям нагревания, которые составили $1,28 \cdot 10^{-5}$ и $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$ соответственно.

Выводы. Керамическим методом синтезированы образцы ферритов системы $\text{Sr}_{(0,5-x/2)}\text{Ca}_{(0,5-x/2)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $x = 0; 0,1; 0,3; 0,4; 0,5$. Установлено, что керамические образцы содержат примесную фазу, количество которой при увеличении степени замещения x (увеличении содержания ионов Ca^{2+} в изучаемом феррите) уменьшается.

Показано, что замещение в указанных пределах не приводит к существенному изменению частот и интенсивностей полос поглощения по сравнению с базовым ферритом $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Установлено, что электропроводность синтезированных ферритов в интервале температур 293–1100 К носит полупроводниковый характер. Показано, что замещение в кристаллической решетке твердого раствора ионов стронция и кальция на ионы лантана (в количестве 50 %) и ионов железа на ионы цинка (в количестве 50 %) приводит к уменьшению величины ЛКТР на ~15 %.

Литература

1. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – М.: Мир, 1976. – Т. 2. – 504 с.

2. Смит, Я. Ферриты. Физические свойства и практическое применение / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: Иностран. лит., 1962. – 504 с.

3. Февралева, Н. Е. Магнитотвердые материалы и постоянные магниты / Н. Е. Февралева. – Киев: Навук. думка, 1969. – 232 с.

4. Журавлев, Г. И. Химия и технология ферритов / Г. И. Журавлев. – Л.: Химия, 1970. – 192 с.

5. Летюк, Л. Н. Химия и технология ферритов / Л. Н. Летюк, Г. И. Журавлев. – Л.: Химия, 1983. – 220 с.

6. Технология производства материалов магнитоэлектроники / Л. Н. Летюк [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 354 с.

7. Cochardt, A. Modified Strontium Ferrite, a New Permanent Magnetic Materials / A. Cochardt // J. Of Appl. Phys. – 1963. – Т. 34, № 4. – С. 1273–1274.

8. Cochardt, A. Effect of Sulfates on the Properties Strontium Ferrite Magnets / A. Cochardt // J. Of Appl. Phys. – 1967. – Т. 38, № 4. – С. 1904–1908.

9. High Energy Ferrite Magnets / T. Taguchi [et al.] // Journal de Physique IV: JP. – 1997. – Vol. 7, Iss. 1. – P. C1-311–C1-312.

10. Сирота, Н. Н. Физические свойства ферритов / Н. Н. Сирота, В. И. Бондарь, Г. В. Фоменко. – Минск: Наука и техника, 1967. – С. 77–88.

11. Сирота, Н. Н. Физические и физико-химические свойства ферритов / Н. Н. Сирота, В. И. Бондарь, Г. В. Фоменко. – Минск: Наука и техника, 1975. – С. 122–126.

12. Смоленчук, С. В. Параметры кристаллической решетки и ИК-спектры твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($\text{M} - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) со структурой магнетоплюмбита / С. В. Смоленчук, Л. А. Башкиров, М. В. Бушинский // Огнеупоры и тех. керамика. – 2006. – № 9. – С. 22–26.