

УДК 544.02+537.622.4+537.31+535.33

Д. Д. Польшко, аспирант (БГТУ); Л. А. Башкиров, профессор (БГТУ); Т. А. Бутько, доцент (БГТУ); Г. С. Петров, доцент (БГТУ); С. В. Труханов, ст. науч. сотрудник (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению); Л. С. Лобановский, ст. науч. сотрудник (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению)

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИК-СПЕКТРЫ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

В статье представлены результаты исследования кристаллической структуры ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ). Твердые растворы были получены керамическим методом и идентифицированы рентгенографически и ИК-спектроскопически. Были изучены электрические и магнитные свойства этих образцов, рассчитаны энергии активации электропроводности. Полученные результаты могут быть использованы для приготовления новых магнитных материалов.

This paper gives the results of investigation of crystal structure ferrites  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ). The solid solutions were prepared by ceramic method and examined by X-ray analysis and IR-spectroscopy. Electrical conductivity and magnetic properties of these samples were studied. Energy of activation of electrical conduction was calculated. The obtained results can be used for the preparation of the new magnetic materials.

**Введение.** До настоящего времени улучшение магнитных свойств постоянных магнитов из ферритов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  достигалось за счет модификации технологии их изготовления, что позволило поднять энергетическое произведение  $(BH)_{\max}$  постоянных керамических магнитов до величины  $35 \text{ кДж/м}^3$ , но эта величина значительно меньше теоретически возможной [1]. Очевидно, дальнейший прогресс в улучшении качества постоянных магнитов из феррита стронция можно ожидать не только за счет модификации технологии их получения (это направление почти исчерпано), но также и за счет целенаправленного, научно обоснованного изменения состава твердых растворов на основе ферритов бария и стронция со структурой магнетоплюмбита.

В работе [2] впервые приведены результаты исследования магнитных свойств твердых растворов на основе феррита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , в котором часть ионов  $\text{Sr}^{2+}$  замещена ионами  $\text{La}^{3+}$  и для сохранения условия электронейтральности эквивалентное количество  $\text{Fe}^{3+}$  замещено ионами  $\text{Zn}^{2+}$ . Было показано, что 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  $(BH)_{\max} = 41 \text{ кДж/м}^3$ . В работе [3] установлено, 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  $x = 0,2$  приводит к увеличению поля анизотропии и, следовательно, росту коэрцитивной силы, в значительной степени определяющей энергетическое произведение  $(BH)_{\max}$  постоянных магнитов. В настоящее время во Франции уже освоено производство постоянных магнитов из феррита  $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  с энергетическим произведением  $(BH)_{\max} = 38,4 \text{ кДж/м}^3$ . Ввиду различия размеров ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{и}} = 1,20 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$

( $r_{\text{и}} = 1,04 \text{ \AA}$ ) [4] частичное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к локальным напряжениям и, как следствие, росту коэрцитивной силы. В связи с этим можно ожидать, что введение кальция в твердые растворы ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  приведет к повышению коэрцитивной силы и величины  $(BH)_{\max}$ . В работе [5] установлено, что образцы ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при  $x$  от 0 до 0,2 были неоднородными и, наряду с фазой магнетоплюмбита, содержали  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что приводило к уменьшению намагниченности.

В настоящей работе проведен синтез образцов ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ , в которой по сравнению с работой [5] уменьшена степень замещения ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с 25% до 15% и исследованы кристаллическая структура, магнитные свойства, электропроводность и ИК-спектры этих образцов.

**Методика эксперимента.** Синтез образцов ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) проводили твердофазным методом из оксидов лантана ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), карбонатов стронция, кальция. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом молярном соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Frisch 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 и подвергали повторному обжигу при 1473 К в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки ( $a$  и  $c$ ) гексагональной структуры магнито-плюмбита были рассчитаны с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда (программа FullProf).

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 293–1100 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-53 и В7-58/1. Для измерения электропроводности использовали бруски размером  $8 \times 4 \times 2$  мм, на поверхности которых формировали серебряные электроды путем вжигания серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоамилацетате) при температуре 1070 К в течение 15 мин. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3 К/мин.

Намагниченность насыщения образцов была измерена вибрационным методом в Институте физики твердого тела и полупроводников «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению» на универсальной высокополево́й измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S) в интервале температур 6–300 К в магнитных полях до 14 Т.

Инфракрасные спектры синтезированных образцов в интервале частот  $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  записывались в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на приборе Thermo Nicolet.

**Результаты и их обсуждение.** Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что все полученные образцы ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  были однофазными и имели кристаллическую структуру магнито-плюмбита, что хорошо согласуется с литературными данными для ферритов системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  [6].

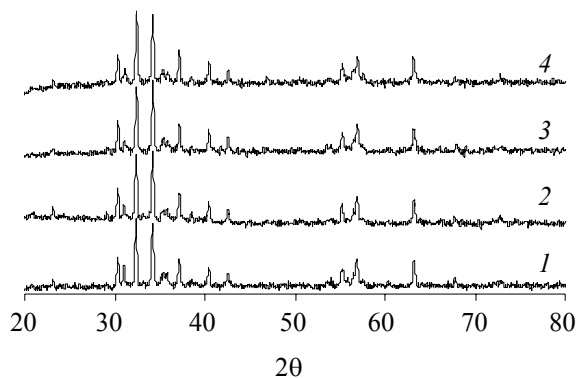


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ :  $x = 0$  (1); 0,1 (2); 0,2 (3) 0,3 (4)

Установлено, что параметр  $a$  гексагональной кристаллической решетки ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при увеличении степени замещения  $x$  до 0,3 линейно увеличивается по уравнению  $a(\text{Å}) = 5,8845 + 0,0084x$  (рис. 2, кривая 1). При этом параметр кристаллической структуры  $c$  и объем элементарной ячейки  $V$  линейно уменьшаются по уравнениям:  $c(\text{Å}) = 23,083 - 0,340x$  (рис. 2, кривая 2) и  $V(\text{Å}^3) = 692,21 - 8,23x$ , а рентгеноструктурная плотность при увеличении степени замещения  $x$  линейно увеличивается в соответствии с уравнением  $\rho_{\text{рент}} (\text{г/см}^3) = 5,060 + 0,357x$  (рис. 3, кривая 1).

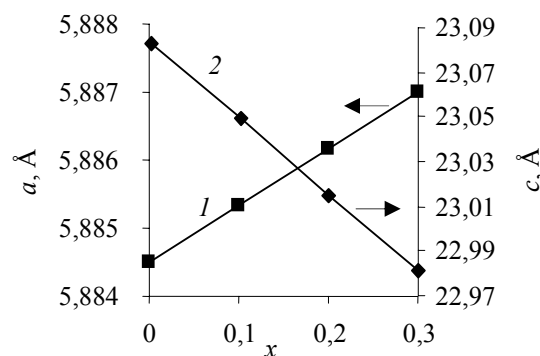


Рис. 2. Зависимость параметров гексагональной кристаллической решетки  $a$  (1),  $c$  (2) ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  от степени замещения  $x$

По массе и объему образцов в форме параллелепипеда рассчитаны кажущаяся плотность  $\rho_{\text{каж}}$  (рис. 3, кривая 2) и относительная плотность  $\rho_{\text{отн}}$  (табл. 1). Установлено, что относительная плотность образцов при  $x = 0; 0,1$  практически одинакова (97,6 и 97,7%). При дальнейшем увеличении степени замещения до  $x = 0,3$  относительная плотность уменьшается до 92,4%.

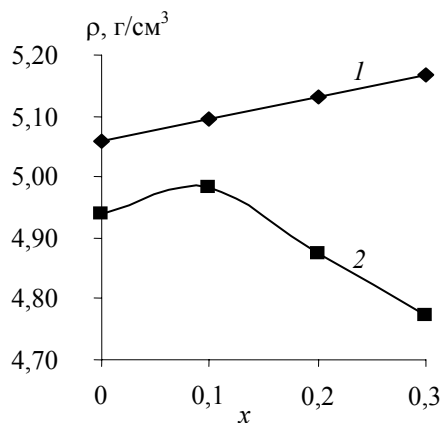


Рис. 3. Зависимость рентгеноструктурной (1) и кажущейся плотности (2) ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  от степени замещения  $x$

Таблица 1

**Кажущаяся  $\rho_{\text{каж}}$ , рентгеноструктурная  $\rho_{\text{рент}}$  и относительная плотность  $\rho_{\text{отн}}$  ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$**

$x$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{рент}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{каж}} / \rho_{\text{рент}} \cdot 100\%$
0	4,940	5,060	97,63
0,1	4,981	5,096	97,74
0,2	4,874	5,131	94,99
0,3	4,772	5,167	92,35

Измерения удельной намагниченности ( $\sigma$ ), проведенные при температурах 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Т, показывают, что намагниченность насыщения для ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  достигается в поле около 3 Т (30 кЭ). По полученным при температуре 6 и 300 К петлям гистерезиса определена удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$  и коэрцитивная сила  $\sigma H_c$  (табл. 2) по формуле (1):

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

где  $n_s$  – намагниченность насыщения, выраженная в магнетонах Бора  $\mu_B$  на одну формульную единицу соответствующего феррита;

$M$  – молярная масса соответствующих ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ;  $5585 = N_A \mu_B$ .

Зависимости намагниченности насыщения  $n_s$  ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при температурах 6 и 300 К от степени замещения  $x$  (рис. 4) показывают, что увеличение степени замещения  $x$  до 0,2 приводит к постепенному увеличению намагниченности насыщения  $n_s$ .

В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [6] намагниченность насыщения феррита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что намагниченность насыщения  $n_s$  феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при температуре 6 К в поле 3 Т равна 19,89  $\mu_B$  и незначительно отличается от теоретического значения, равного 20  $\mu_B$ .

Замещение 10% ( $x = 0,1$ ) ионов щелочноземельных элементов в феррите  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и эквивалентного количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{2+}$  приводит к увеличению намагниченности насыщения  $n_s$  до 20,01  $\mu_B$ . Такое возрастание намагниченности указывает на то, что ионы  $\text{Co}^{2+}$ , магнитный момент которых в высокоспиновом состоянии равен 3  $\mu_B$ , преимущественно расположены в  $A$ -подрешетке, и поэтому уменьшается магнитный момент этой подрешетки, направленный антифер-

ромагнитно магнитному моменту  $B$ -подрешетки. Согласно этой модели, если ионы  $\text{Co}^{2+}$  полностью расположены в  $A$ -подрешетке, то намагниченность насыщения  $n_s$  при 0 К феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$  определяется выражением  $n_s = (8 \cdot 5) - (3,9 \cdot 5 + 0,1 \cdot 3) = 20,20 \mu_B$ , которое показывает, что теоретическая намагниченность  $n_s$  этого феррита на 0,20  $\mu_B$  больше, чем базового феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .

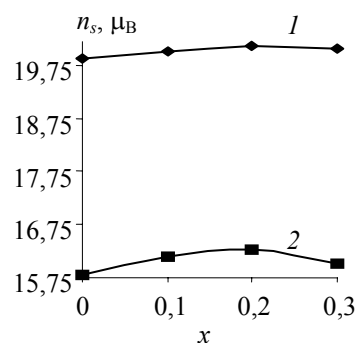


Рис. 4. Зависимость намагниченности насыщения  $n_s$  ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  от степени замещения  $x$  при температурах 6 (1) и 300 К (2)

Аналогичный расчет, проведенный для феррита при  $x = 0,2$ , дает увеличение  $n_s$  на 0,4  $\mu_B$ . Однако данные, приведенные в табл. 2, показывают, что экспериментально полученные в работе значения намагниченности насыщения  $n_s$  для ферритов при  $x = 0,1; 0,2$  на 0,12 и 0,23  $\mu_B$  соответственно больше, чем для феррита при  $x = 0$ . Если предположить, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  равномерно располагаются в  $B$ - и  $A$ -подрешетках твердых растворов ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ , то величина  $n_s$  не должна измениться, оставаясь равной 20  $\mu_B$ . Если предположить, что 20% ионов  $\text{Co}^{2+}$  располагаются в  $B$ -подрешетке, а остальные – в  $A$ -подрешетке, то намагниченность насыщения  $n_s$  при 0 К для ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  выражается формулой (2):

$$n_s = \left[ \frac{(8 - 0,2x) \cdot 5 + 0,2x \cdot 3}{\text{Fe}^{3+} \quad \text{Co}^{2+}} \right] - \left[ \frac{(4 - 0,8x) \cdot 5 + 0,8x \cdot 3}{\text{Fe}^{3+} \quad \text{Co}^{2+}} \right]. \quad (2)$$

Таблица 2

**Удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$ , намагниченность насыщения одной формульной единицы  $n_s$ , коэрцитивная сила  $\sigma H_c$  образцов ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при температурах 6 и 300 К**

x	T = 6 К			T = 300 К		
	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$n_s$ , $\mu\text{В}$	$\sigma H_c$ , Э	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$n_s$ , $\mu\text{В}$	$\sigma H_c$ , Э
0	105,33	19,89	2510	83,72	15,81	3810
0,1	105,35	20,01	3140	85,03	16,15	4040
0,2	105,32	20,12	3310	85,22	16,28	4210
0,3	104,46	20,07	2910	83,33	16,21	4010

Рассчитанные значения намагниченности  $n_s$ , полученные по формуле (2) для ферритов при  $x = 0,1; 0,2$ , показывают, что намагниченность  $n_s$  при 0 К теоретически на 0,12 и 0,24  $\mu\text{В}$  соответственно больше, чем для феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0$ ), и эти величины совпадают с экспериментально полученными значениями. При температуре 300 К величина намагниченности  $n_s$  при увеличении степени замещения  $x$  до 0,2 постепенно увеличивается от 15,81  $\mu\text{В}$  для  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  до 16,28  $\mu\text{В}$ , и дальнейшее увеличение  $x$  до 0,3 приводит к уменьшению  $n_s$  до значения 16,01  $\mu\text{В}$  (рис. 4, кривая 2).

Среди исследованных образцов ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  наибольшую величину коэрцитивной силы  $\sigma H_c$  имеет феррит при  $x = 0,2$  (рис. 5), и при температуре 300 К она равна 4210 Э (табл. 2), что на 10,5% больше, чем для феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .

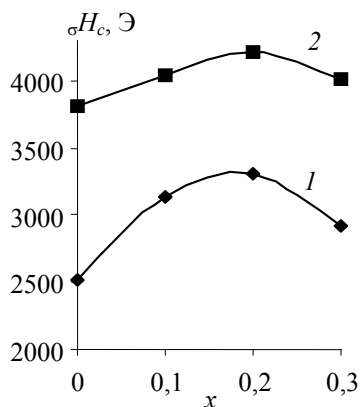


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы  $\sigma H_c$  ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  от степени замещения  $x$  при температурах 6 (1) и 300 К (2)

Зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  от температуры для всех исследованных ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  является полупроводниковой, и при увеличении степени замещения  $x$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{2+}$  величина удельной электропроводности постепенно возрастает (рис. 6, а). Температурная зависимость удельной электропроводности  $\sigma$ , построенная в координатах  $\ln(\sigma) - 1/T$  (рис. 6, б), для исследованных ферритов имеет излом при температурах 510–550 К.

Энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости  $\ln(\sigma)$  от  $1/T$ , в области температур выше температуры излома  $T_A$  ( $E_2$ ) на 0,13–0,09 эВ больше энергии активации при более низких температурах ( $E_1$ ) (табл. 3). Установлено, что температура излома  $T_A$ , энергия активации электропроводности при температурах ниже ( $E_1$ ) и выше ( $E_2$ ) температуры  $T_A$  постепенно уменьшаются при увеличении степени замещения  $x$ : от 550 К ( $x = 0$ ) до 510 К ( $x = 0,3$ ) – для  $T_A$ , от 0,35 и 0,48 эВ ( $x = 0$ ) до 0,28 и 0,37 эВ ( $x = 0,3$ ). Увеличение степени замещения  $x$  до 0,2 не приводит к изменению разности  $\Delta E = E_2 - E_1$ , которая при  $x = 0; 0,1; 0,2$  остается равной 0,13 эВ (табл. 3).

Сравнение ИК-спектров всех образцов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) (рис. 7) показывает, что в исследуемом интервале волновых чисел 300–750  $\text{см}^{-1}$  они схожи между собой. Частичное гетеровалентное замещение ионов щелочноземельных элементов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и эквивалентного количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{2+}$  в ферритах  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  не приводит к существенному изменению частот и интенсивностей спектральных полос поглощения. В ИК-спектрах исследуемых образцов необходимо отметить полосы поглощения, частоты и интенсивность которых изменяются. Это относится только к полосам поглощения 398, 308, 290  $\text{см}^{-1}$ . Частота 398  $\text{см}^{-1}$  деформационных колебаний феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0$ ) незначительно смещается до 408  $\text{см}^{-1}$  ( $x = 0,3$ ). Интенсивность этой полосы существенно уменьшается, и при  $x = 0,3$  полоса становится слабо выраженной. Частоты полос поглощения 308 и 290  $\text{см}^{-1}$  при увеличении величины  $x$  практически не изменяются. Однако уменьшается их интенсивность, и полоса поглощения 308  $\text{см}^{-1}$  при степени замещения  $x = 0,3$  становится слабо выраженной, а полоса поглощения 290  $\text{см}^{-1}$  при степени замещения  $x = 0,3$  не наблюдается. Частоты полос поглощения при 554, 448, 362, 336  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют полосам поглощения валентных и деформационных колебаний феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , и их интенсивности не изменяются при увеличении степени замещения  $x$  от 0 до 0,3.

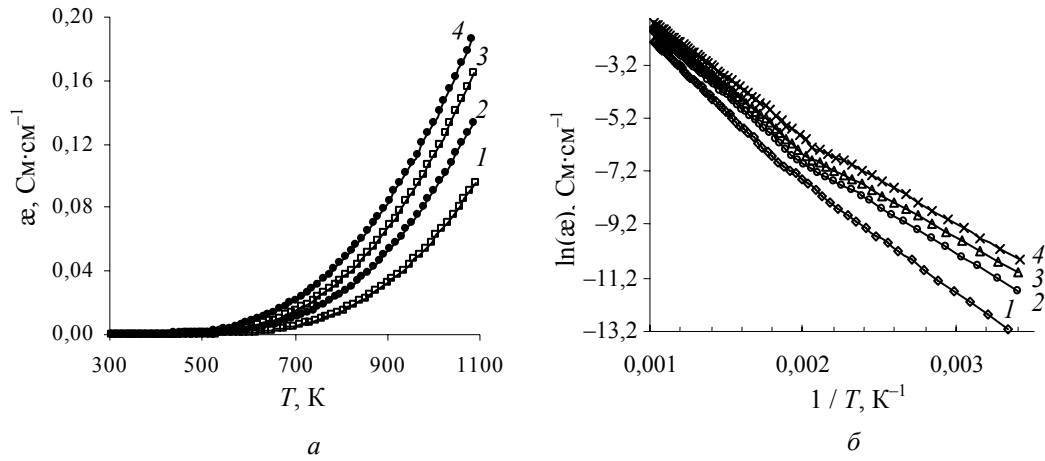


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности  $\varpi$  ( $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) от температуры  $T$  (К) (а) и  $\ln(\varpi)$  от  $T^{-1}$  (б) ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ :  $x = 0$  (1);  $x = 0,1$  (2);  $x = 0,2$  (3);  $x = 0,3$  (4)

Таблица 3

Температура излома  $T_A$ , энергия активации электропроводности ниже ( $E_1$ ) и выше ( $E_2$ ) температуры  $T_A$ ,  $\Delta E$  ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ )

$x$	$T_A, \text{K}$	$E_1, \text{эВ}$	$E_2, \text{эВ}$	$\Delta E = E_2 - E_1, \text{эВ}$
0	550	0,35	0,48	0,13
0,1	540	0,30	0,43	0,13
0,2	528	0,28	0,41	0,13
0,3	510	0,28	0,37	0,09

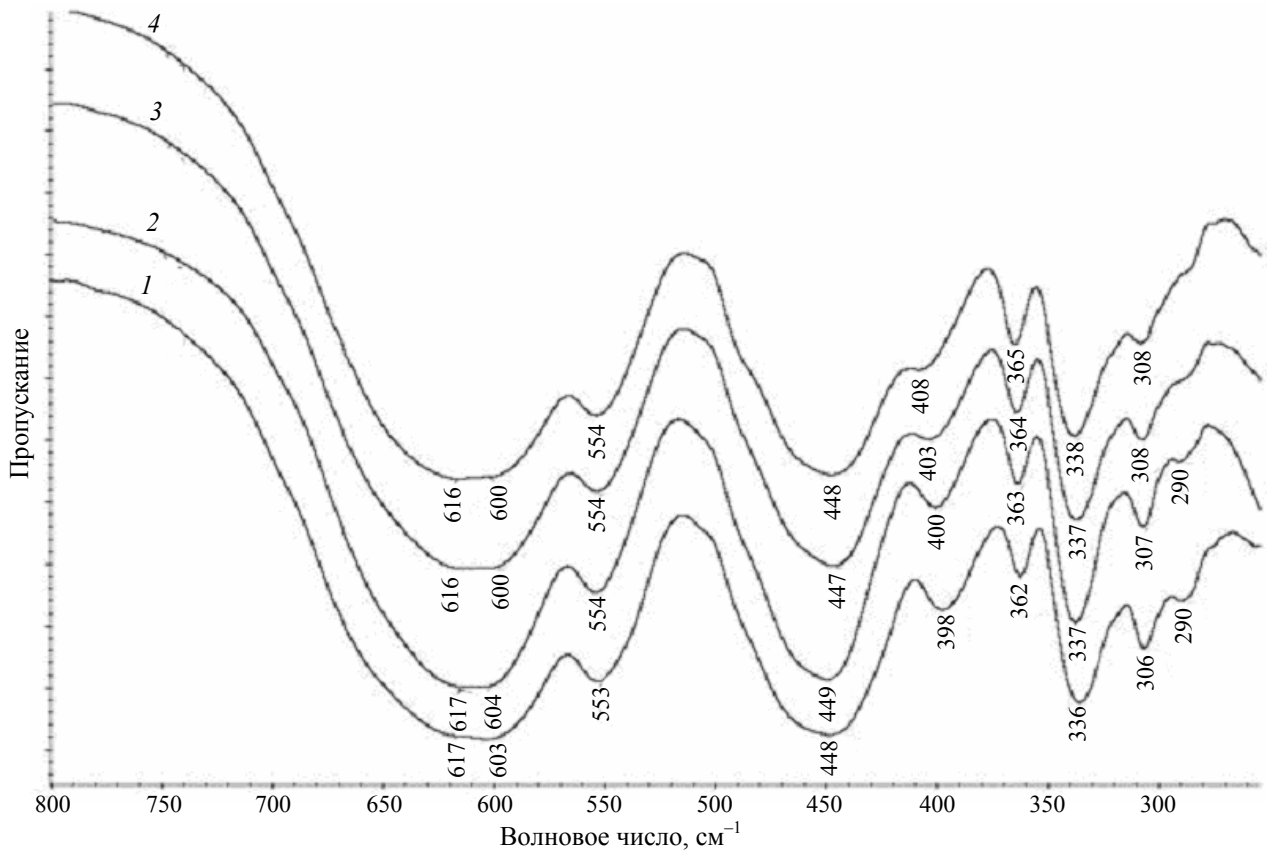


Рис. 7. ИК-спектры твердых растворов ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ :  $x = 0$  (1);  $x = 0,1$  (2);  $x = 0,2$  (3);  $x = 0,3$  (4)

**Заключение.** В работе керамическим методом впервые получены образцы твердых растворов стронций-кальциевых ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ). Все образцы были однофазными и имели кристаллическую структуру магнетоплюмбита. Параметры  $a$ ,  $c$ , объем элементарной ячейки  $V$ , рентгеноструктурная плотность  $\rho_{\text{рент}}$  твердых растворов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при увеличении степени замещения  $x$  изменяются по уравнениям:  $a = 5,8845 + 0,0084x \text{ \AA}$ ;  $c = 23,083 - 0,340x \text{ \AA}$ ;  $V = 692,21 - 8,23x \text{ \AA}^3$ .

Показано, что зависимость удельной электропроводности  $\alpha$  от температуры для всех исследованных ферритов является полупроводниковой и при увеличении степени замещения  $x$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{2+}$  величина удельной электропроводности постепенно повышается. Установлено, что энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости  $\ln(\alpha)$  от  $1/T$ , в области температур выше температуры излома на  $0,13\text{--}0,09 \text{ эВ}$  больше энергии активации при более низких температурах.

При температуре  $300 \text{ К}$  величины намагниченности насыщения  $n_s$  и коэрцитивной силы  $\sigma H_c$  феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при  $x = 0,2$  на  $3,0$  и  $10,5\%$  соответственно больше, чем для феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , что указывает на перспективность этого материала для приготовления постоянных магнитов с высоким значением энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$ .

## Литература

1. Технология производства материалов магнито-электроники / Л. М. Летюк [и др.]; под общ. ред Л. М. Летюка. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.
2. High Energy Ferrite Magnets / Н. 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. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391 с.
5. Башкиров, Л. А. Параметры кристаллической решетки, магнитные и электрические свойства ферритов со структурой магнетоплюмбита / Л. А. Башкиров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 90–94.
6. Гортер, Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферритмагнитных окислов / Е. В. Гортер // Успехи физ. наук. – 1955. – Т. 57, № 2. – С. 273–346.

Поступила 31.03.2010