

Л. А. Башкиров, профессор; Г. П. Дудчик, доцент; Л. Я. Крисько, доцент; Н. Н. Лубинский, аспирант; С. В. Слонская, доцент; А. И. Галяс, ст. науч. сотрудник (Научно-производственный центр НАН Беларуси по материаловедению); М. В. Бушинский, мл. науч. сотрудник (Научно-производственный центр НАН Беларуси по материаловедению)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛОМБИТА $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

In this paper the samples of strontium-calcium ferrites $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ with the structure of magnetoplumbite were prepared by ceramic method. It was determined that the samples of the ferrites with $0 \leq x \leq 0,2$ had admixture of Fe_2O_3 in small amounts. The samples of ferrites with $0,3 \leq x \leq 0,5$ contained small amounts of CoFe_2O_4 phase. Curie temperature of the investigated ferrites decreased from 725 K to 700 K at x increase from 0 to 0,5. It was determined that ferrites electrical conductivity of n -type decreased at x increase.

Введение. В настоящее время среди магнитотвердых ферритовых материалов широкое применение получили ферриты бария, стронция со структурой магнетоплюмбита.

В работе [1] были изучены магнитные свойства твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, полученных на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Авторы работы [1] установили, что замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} ($x = 0,3$) в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к увеличению намагниченности, незначительному уменьшению температуры Кюри (T_c) и коэрцитивной силы. Анизотропные постоянные магниты, изготовленные из твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$, обладают величиной энергетического произведения $(BH)_{\text{макс}} = 41 \text{ кДж/м}^3$, что значительно больше величины $(BH)_{\text{макс}} = 30 \text{ кДж/м}^3$ магнитов, изготовленных из феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Частичное замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к уменьшению намагниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии [2]. Это позволяет получать из твердого раствора $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ анизотропные постоянные магниты с величиной $(BH)_{\text{макс}} = 38,4 \text{ кДж/м}^3$.

В системе $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ соединение $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита отсутствует [3]. Однако, если добавить 2,5 мас. % оксида лантана La_2O_3 в смесь порошков $\text{CaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, то образуется феррит кальция $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита [4]. Анизотропные постоянные магниты, изготовленные из данного феррита, имеют величину $(BH)_{\text{макс}} = 27,6 \text{ кДж/м}^3$.

При частичном замещении ионов Sr^{2+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Ca^{2+} образуются твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ при значениях $x \leq 0,4$ [5]. Добавление 2,5 мас. % La_2O_3 к смеси порошков $\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ приводит к полной взаимной растворимости ферритов стронция и кальция со структурой магнетоплюмбита [6].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), образующихся при частичном замещении ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} в феррите $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} .

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов исследуемых ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) проводили по керамической технологии.

Исходная шихта состояла из оксидов Fe_2O_3 , La_2O_3 , Co_3O_4 и карбонатов стронция и кальция SrCO_3 и CaCO_3 марки ч.д.а. Оксид лантана перед взвешиванием прокаливался для удаления конституционной воды при $T = 1273 \text{ K}$ в течение 3 ч.

Тщательно перемешанные в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch смеси оксидов и карбонатов прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм. Для улучшения прессуемости в шихту добавляли этиловый спирт. После этого таблетки сушили на воздухе в течение 1–2 ч при 373–473 K для удаления спирта, а затем обжигали на воздухе при 1473 K в течение 5 ч. Охлаждение образцов проводили в печи после ее выключения путем естественного охлаждения.

После первого предварительного обжига полученные образцы перетирались, прессовались в таблетки и подвергались повторному обжигу при температуре 1543 K в течение 5 ч.

Дифрактограммы исследуемых образцов были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu} - K_\alpha$, Ni-фильтр) при комнатной температуре.

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1020 K четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности брусков размером $5 \times 5 \times 30 \text{ мм}^3$ путем вжигания серебряной пасты.

Термическое расширение (относительное удлинение) керамических образцов исследова-

ли дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре с индикатором часового типа (точность шкалы индикатора $\pm 0,001$ мм).

Удельная намагниченность порошкообразных образцов в магнитном поле 8,6 кЭ измерялась методом Фарадея в интервале температур 77–800 К.

Инфракрасные спектры синтезированных ферритов в интервале частот $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на приборах Specord 75 IR, Specord M80 и Nexus фирмы Nicolet.

Результаты и их обсуждение. На рентгеновских дифрактограммах, полученных для образцов синтезированных ферритов при степени замещения $x = 0$ и $x = 0,1$ (рис. 1, кривые 1, 2), помимо рефлексов фазы феррита со структурой магнетопломбита, присутствует дифракционный максимум ($2\theta = 33,05^\circ$, $d = 2,7030\text{ \AA}$), принадлежащий наиболее интенсивному рефлексу оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 2,6968\text{ \AA}$ [7]). На дифрактограммах образцов ферритов со значением степени замещения $x \geq 0,2$ (рис. 1, кривые 3–6) линия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствует.

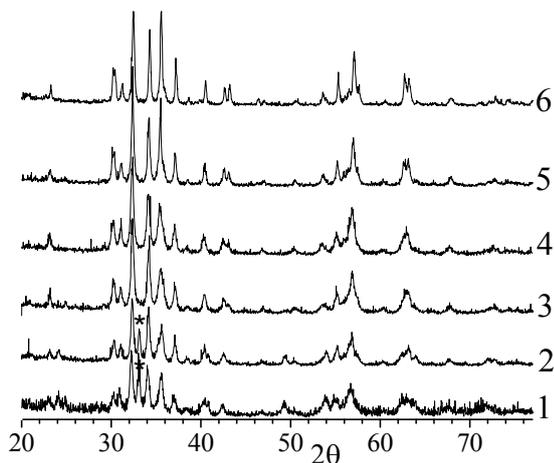


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); * – рентгеновская линия фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Однако на рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов при степенях замещения $x = 0,3; 0,4; 0,5$ (рис. 1, кривые 4–6) имеются раздвоенные дифракционные максимумы при $2\theta \approx 42^\circ$ и $2\theta \approx 62^\circ$, один из которых принадлежит рефлексу феррита кобальта CoFe_2O_4 ($d = 2,099; 1,4830\text{ \AA}$ [8]). Присутствие фазы феррита кобальта CoFe_2O_4 в образцах полученных ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $0,3 \leq x \leq 0,5$ показывают и температурные зависимости удельной намагниченности (рис. 2). На этих зависимостях видно, что в образцах ферритов со значением $x \geq 0,3$, кроме ферромагнитной фазы с темпера-

турой Кюри 710–700 К, присутствует и вторая магнитная фаза, температура Кюри которой равна температуре Кюри феррита CoFe_2O_4 ($T_c = 793\text{ К}$ [9]). Это согласуется с данными работы [10], в которой установлено, что ферриты системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при значениях $x \geq 0,4$ содержат в небольшом количестве фазу CoFe_2O_4 .

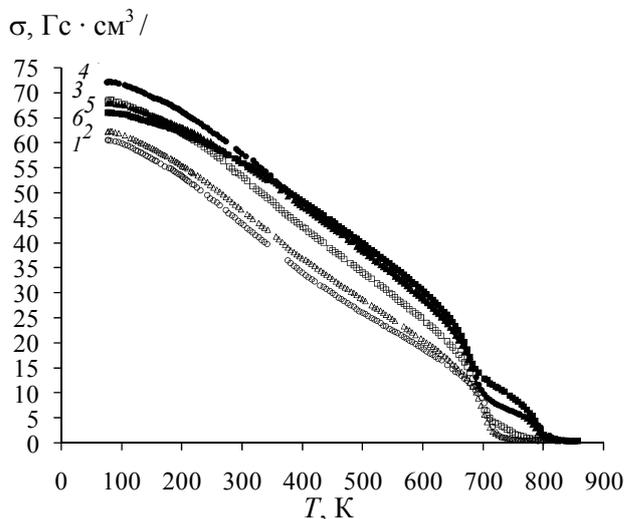


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности образцов ферритов системы $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

Анализ полученных температурных зависимостей удельной намагниченности ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (рис. 2, таблица) показывает, что увеличение степени замещения x от 0 до 0,3 приводит к постепенному росту удельной намагниченности при температуре $T = 77\text{ К}$ (σ_{77}) от значения $\sigma_{77} = 60,6\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ для феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 2, кривая 1), содержащего некоторое количество немагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, до значения $\sigma_{77} = 72,1\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ для образца феррита $\text{Sr}_{0,525}\text{Ca}_{0,175}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ (кривая 4, $x = 0,3$), в котором фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствует, но присутствует в небольшом количестве фазы CoFe_2O_4 .

Сравнение инфракрасных спектров феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1\text{--}0,5$) показывает, что в исследуемом интервале волновых чисел $300\text{--}750\text{ см}^{-1}$ они схожи между собой и с ИК-спектрами ранее изученных нами ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, (\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})$) [11]. При этом частичное замещение ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ионами лантана La^{3+} , а ионов железа Fe^{3+} ионами Co^{2+} в феррите $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ не приводит к существенному изменению частот и интенсивностей спектральных полос поглощения. Проведенные в интервале температур $300\text{--}1100\text{ К}$ измерения удельной электропроводности (рис. 3) и термо-ЭДС (рис. 4) ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

показали, что электропроводность исследованных ферритов является полупроводниковой *n*-типа. Наибольшую величину удельной электропроводности имеет образец феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, у которого при 850 К $\alpha_{850} = 173,7 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Частичное замещение ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} в феррите $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} приводит к уменьшению величины удельной электропроводности, и образцы ферритов со степенью замещения $x = 0,4; 0,5$ имеют наименьшую величину удельной электропроводности при 850 К ($\alpha_{850} = 8,8; 9,2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) (таблица).

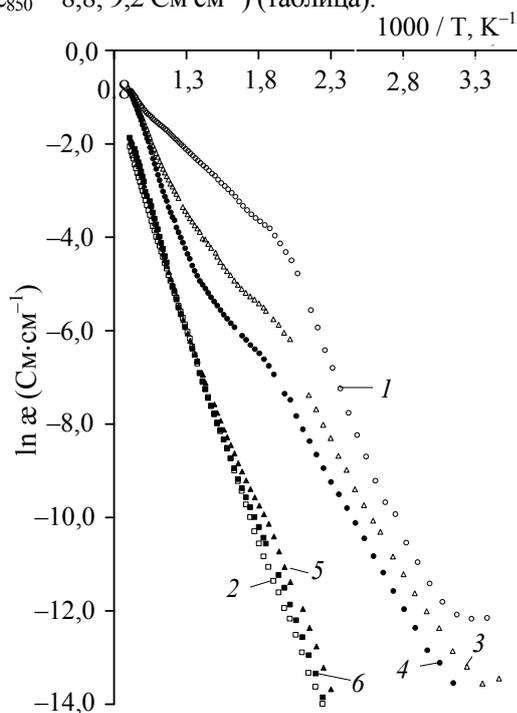


Рис. 3. Логарифмическая зависимость удельной электропроводности от обратной температуры образцов ферритов системы $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

Для всех исследованных ферритов на зависимости $\ln \alpha$ от $1/T$ (рис. 4) можно выделить два прямолинейных участка с различным наклоном к оси обратных температур, переходящих один в другой вблизи температуры Кюри. Для этих уча-

стков определены значения энергии активации электропроводности, которые приведены в таблице. Энергия активации электропроводности, определенная в области температур ниже температуры Кюри, обозначается как $E_{A,1}$, а определенная в области температур существования парамагнитной фазы – как $E_{A,2}$.

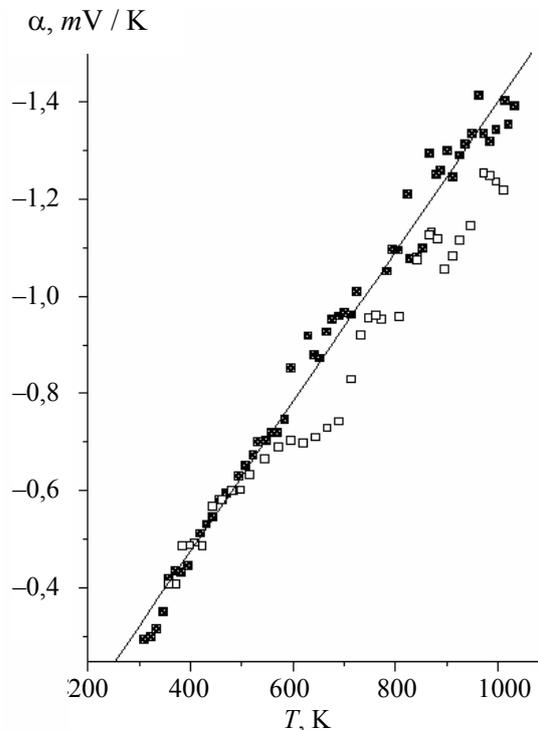


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для образца феррита $\text{Sr}_{0,525}\text{Ca}_{0,175}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ ($x = 0,3$)

Для базового феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ величины $E_{A,1}$, $E_{A,2}$ равны 0,71; 0,26 эВ соответственно, т.е. энергия активации электропроводности этого феррита в парамагнитном состоянии меньше, чем в ферромагнитном. Для остальных исследованных ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ $E_{A,2} - E_{A,1} > 0$, и в зависимости от степени замещения x эта разница изменяется незначительно (таблица).

Таблица

Значения T_c , σ_{77} , α_{850} , $E_{A,1}$, $E_{A,2}$ ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ *

x	T_c , К	σ_{77} , Гс·см ³ /Г	$\alpha_{850} \cdot 10^3$, См·см ⁻¹	E_A , эВ		
				$E_{A,1}$	$E_{A,2}$	$\Delta E = E_{A,2} - E_{A,1}$
0	725	60,6	173,7	0,71	0,26	-0,45
0,1	714	62,3	9,5	0,68	0,88	0,20
0,2	707	68,4	63,2	0,50	0,62	0,12
0,3	710	72,1	35,2	0,48	0,80	0,32
0,4	709	68,0	8,8	0,70	0,93	0,23
0,5	700	66,0	9,2	0,65	0,96	0,31

* T_c – температура Кюри; σ_{77} – удельная намагниченность при 77 К; α_{850} – удельная электропроводность при 850 К; $E_{A,1}$, $E_{A,2}$ – энергия активации электропроводности в области температур парамагнитного и ферромагнитного состояния.

Зависимость величины относительного удлинения $\Delta l / l_0$ от температуры для образца $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ практически линейна, что говорит об отсутствии фазовых переходов у феррита данного состава в исследованном интервале температур. Линейный коэффициент термического расширения α этого образца равен $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для образца феррита $\text{Sr}_{0,325}\text{Ca}_{0,125}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{19}$ на зависимости $\Delta l / l_0 - 1 / T$ имеется излом при $T = 597 \text{ K}$. Рассчитанные по этой зависимости коэффициенты линейного термического расширения равны: $6,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 350–597 К и $14,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 597–1000 К. Из полученных данных следует, что величина КЛТР образца феррита $\text{Sr}_{0,325}\text{Ca}_{0,125}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{19}$ ($x = 0,5$) в интервале температур 350–597 К в 2 раза меньше, а при температурах выше 597 К примерно на 17 % больше по сравнению с величиной КЛТР исходного феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0$).

Заключение. В работе керамическим методом впервые получены образцы ферритов со структурой магнетоплюмбита общего состава $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при степенях замещения x ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} , равных 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5. Рентгенофазовый анализ показал, что при степенях замещения $0 \leq x \leq 0,2$ кроме основной фазы магнетоплюмбита $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ в небольших количествах присутствует фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при $0,3 \leq x \leq 0,5$ присутствует фаза феррита кобальта CoFe_2O_4 .

Установлено, что увеличение степени замещения x от 0 до 0,3 приводит к постепенному росту удельной намагниченности от 60,6 до 72,1 Гс·см³/г, а при дальнейшем увеличении x до 0,5 удельная намагниченность уменьшилась до 66 Гс·см³/г. Частичное замещение ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} при увеличении степени замещения x до 0,5 приводит к постепенному уменьшению температуры Кюри от 725 до 700 К.

Установлено, что полупроводниковая электропроводность n -типа при увеличении степени замещения x приводит к уменьшению электропроводности и для исследованных кальций содержащих ферритов энергия активации электропровод-

ности в парамагнитной фазе на 0,20–0,32 эВ больше энергии активации в ферромагнитной фазе.

Литература

1. High Energy Ferrite Magnets / Н. Taguchi [et al.] // Journal de Physique. IV: JP. – 1997. – Vol. 7, Iss. 1. – P. C1-311–C1-312.
2. Yamamoto, Н. / Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr–La–Co system powders by mechanical compounding method / Н. Yamamoto, G. Obara // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2000. – Vol. 47. – P. 796–800.
3. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н. А. Торопов [и др.]. – М. – Л.: Наука, 1965. – 546 с.
4. Хамamoto, Н. Properties of m -type Ca–La–Nd ferrites / Н. Хамamoto, Т. Kawaguchi, М. Nagakura // IEEE Trans. – 1979. – Vol. 15. – P. 11–14.
5. Сирота, Н. Н. Рентгенографическое исследование тройной системы барий-стронций-кальциевых ферритов / Н. Н. Сирота, В. И. Бондарь, Г. В. Фоменко // Физические свойства ферритов: сб. науч. ст. / редкол: Н. Н. Сирота (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1967. – С. 83–88.
6. Сирота, Н. Н. Исследование свойств барий-стронций-кальциевых ферритов, содержащих оксид лантана / Н. Н. Сирота, В. И. Бондарь, Г. В. Фоменко // Физические свойства ферритов: сб. науч. ст. / редкол: Н. Н. Сирота (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1975. – 122 с.
7. ICDD JCPDS № 89-0599.
8. ICDD JCPDS № 22-1086.
9. Смит, Я. Ферриты. Физические свойства и практическое применение / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: ИЛ, 1962. – 504 с.
10. Mössbauer investigation of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ / L. Lechevallier [et al.] // Physica B. – 2003. – Vol. 327. – P. 135–139.
11. Смоленчук, С. В. Физико-химические свойства твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ (M – Mn, (Mn_{0,5}Zn_{0,5}), Co, Cd) со структурой магнетоплюмбита и перовскитоподобных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cd}_x\text{O}_{3-\delta}$: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21: защищена 19.12.06: утв. 14.02.06 / С. В. Смоленчук. – Минск, 2006. – 150 с.