

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$

<sup>1</sup>У Цзэ, <sup>1</sup>Башкиров Л.А., <sup>2</sup>Труханов С.В., <sup>2</sup>Лобановский Л.С., <sup>2</sup>Галяс А.И., <sup>3</sup>Слонская С.В.

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
220050 РБ г. Минск, ул Свердлова 13а, e-mail: bashkirov@bstu.unibel.by

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
220072 РБ г. Минск, ул. П. Бровки, 19

<sup>3</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет,  
220023 РБ г. Минск, пр. Независимости, 99

Феррит стронция  $SrFe_{12}O_{19}$  со структурой магнетоплюмбита является одноосным ферримангнетиком, имеет большую величину коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и широко используется для изготовления постоянных керамических магнитов [1-3]. В работе [4] показано, что в системе  $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  частичное замещение ионов стронция  $Sr^{2+}$  ионами  $La^{3+}$  и ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Co^{2+}$  до  $x = 0,2$  приводит к уменьшению намагниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии, что позволяет из твердого раствора  $Sr_{0,8}La_{0,2}Fe_{11,8}Co_{0,2}O_{19}$  изготавливать анизотропные постоянные магниты с величиной  $(BH)_{max} = 38,4$  кДж/м<sup>3</sup>.

В настоящей работе проведен синтез ферритов системы  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и изучены их кристаллическая структура, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила.

Твердофазным методом на воздухе при 1473 К были получены образцы ферритов  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ). Удельная намагниченность и петли магнитного гистерезиса образцов ферритов были измерены вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd London, 41S) в магнитном поле до 14 Тл при температурах 5 и 300 К.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с  $x < 0,2$  были однофазными, а при  $0,2 \leq x \leq 0,5$ , кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита, содержали также фазу  $\alpha-Fe_2O_3$ , количество которой постепенно увеличивалось при повышении  $x$  до 0,5, и в образцах с  $0,3 \leq x \leq 0,5$  в небольшом количестве присутствовали также фазы  $SmFeO_3$ ,  $CoFe_2O_4$  и  $Sm_2O_3$ . Это показывает, что предельная величина степени замещения  $x$  ионов  $Sr^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ионами  $Sm^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  в феррите  $SrFe_{12}O_{19}$  при 1473 К чуть меньше 0,2. Анализ литературных данных показывает, что в системах  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  предельное значение степени замещения ионов  $Bi^{3+}$  в  $BiFeO_3$  ионами редкоземельного элемента  $Ln^{3+}$  тем меньше, чем меньше ионный радиус  $Ln^{3+}$ . Так в ряду  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  постепенно уменьшается ионный радиус редкоземельного элемента и постепенно уменьшается предельная величина степени замещения  $x$  от  $x > 0,4$  для  $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ , до  $0,3 < x < 0,4$  для  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ,  $x < 0,3$  для  $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  и  $x < 0,2$  для  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ .

Полученные для образцов ферритов  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) температурные зависимости удельной намагниченности ( $\sigma_{уд}$ ), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77-900 К, позволили определить температуру Кюри ( $T_c$ ) этих ферритов. Установлено, что увеличение параметра  $x$  состава образцов  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  сначала приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 735 К для  $SrFe_{12}O_{19}$  до 727 К для образцов с  $x = 0,1; 0,2$ , а при дальнейшем увеличении  $x$  до 0,5 она немного возрастает и для образцов с  $x = 0,3; 0,4; 0,5$  равна 731, 731 и 735 К соответственно.

На рисунке 1 в качестве примера приведены петли гистерезиса удельной намагниченности для  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x=0$  (рис. 1а),  $x=0,1$  (рис. 1б), полученные при температуре 5 К в магнитных полях до 10 Тл. Подобные петли гистерезиса удельной намагниченности при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл получены и для ферритов  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ , но на рисунке 2 для ферритов с  $x = 0,2; 0,3$  для наглядности они приведены лишь для магнитных полей до 3 Тл.

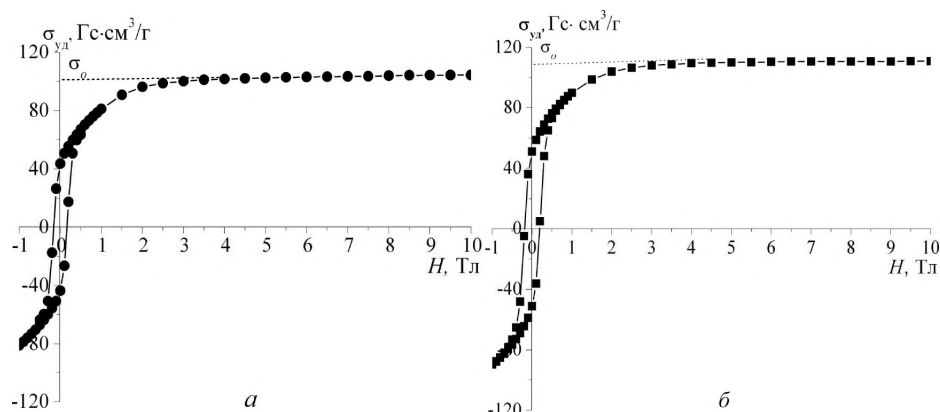


Рисунок 1 – Петли гистерезиса удельной намагниченности ( $\sigma_{уд}$ ) при температуре 5 К для  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  при  $x=0$  (а); 0,1 (б)

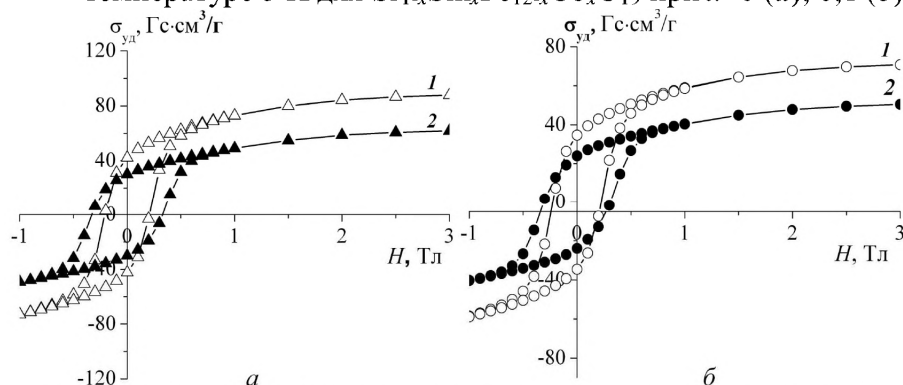


Рисунок 2 – Петли гистерезиса удельной намагниченности ( $\sigma_{уд}$ ) при температурах 5 К (1) и 300 К (2) для  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  при  $x=0,2$  (а);

Видно, что намагниченность насыщения этих ферритов достигается в полях около 3 Тл, выше которых происходит небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности за счет парапроцесса. По полученным петлям магнитного гистерезиса были определены удельная самопроизвольная намагниченность ( $\sigma_o$ ), удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), удельная остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ) и коэрцитивная сила  $\sigma H_c$ . По формуле:

$$n_o = \frac{\sigma_o \cdot M}{5585},$$

где  $M$  – молярная масса соответствующего феррита, 5585 – величина, равная произведению магнетона Бора ( $\mu_B$ ) на число Авогадро, для ферритов  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  с  $x \leq 0,2$  рассчитаны самопроизвольная намагниченность ( $n_o$ ) и намагниченность насыщения ( $n_s$ ), выраженные в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита. Полученные значения  $n_o$ ,  $n_s$ ,  $\sigma H_c$ , для ферритов системы  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ , при 5 и 300 К приведены в табл. Данные, приведенные в табл., показывают, что зависимости  $n_o$  от  $x$  при 5 и 300 К имеют максимум при  $x = 0,1$ , для которого величина  $n_o$  при 5 К равна 20,86  $\mu_B$ , т.е. на 0,86  $\mu_B$  больше теоретической величины 20  $\mu_B$  для феррита  $SrFe_{12}O_{19}$  при температуре 0 К [1, 3]. В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [5], величина самопроизвольной

намагниченности  $n_o$  при температуре 0 К для феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток  $B$  и  $A$ , в которых расположены соответственно 8 и 4 иона  $\text{Fe}^{3+}$ , магнитный момент которого в высокоспиновом состоянии равен  $5 \mu_B$ , и  $n_o = (8 - 4) \times 5 = 20 \mu_B$ . Увеличение самопроизвольной намагниченности ( $n_o$ ) для феррита с  $x = 0,1$  на  $0,86 \mu_B$  по сравнению с теоретической величиной  $n_o$  для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  показывает, что ионы  $\text{Co}^{2+}$ , магнитный момент которых в высокоспиновом состоянии равен  $3 \mu_B$ , располагаются в  $A$ - подрешетке.

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

x	T = 5 К						T = 300 К					
	$\sigma_o$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$n_o$ , $\mu_B$	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$n_s$ , $\mu_B$	$\sigma_r$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$\sigma H_c$ , кА/м	$n_o$ , $\mu_B$	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$n_s$ , $\mu_B$	$\sigma_r$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$\sigma H_c$ , кА/м	
0	100,84	19,17	100,03	19,02	43,70	127,3	12,91	67,12	12,76	33,03	252,6	
0,1	109,04	20,86	107,84	20,63	51,10	149,4	13,91	68,38	13,08	33,98	277,7	
0,2	89,10	17,15	87,75	16,89	42,30	165,5	12,05	61,72	11,88	30,06	261,9	
0,3	71,57		70,74		34,57	179,2		50,45		23,92	246,9	
0,4	73,06		72,30		35,29	167,3		51,91		23,79	215,8	
0,5	62,64		62,28		31,79	184,5		41,16		18,05	185,7	

Если предположить, что магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $A$ -подрешетке направлены антипараллельно магнитным моментам ионов  $\text{Fe}^{3+}$  этой подрешетки, то величина  $n_o$  твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  с  $x = 0,1$  определяется формулой  $n_o = (8 \times 5) - (3,9 \times 5 - 0,1 \times 3) = 20,8 \mu_B$ . Отсюда следует, что теоретически рассчитанная величина  $n_o = 20,8 \mu_B$  для феррита с  $x = 0,1$  практически равна экспериментально полученному значению  $n_o = 20,86 \mu_B$  (таб.). Это подтверждает сделанное нами предположение об антипараллельной ориентации магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенных в  $A$ -подрешетке твердого раствора  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ . При этом предполагается, что при температуре 5 К магнитное упорядочение ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в нулевом магнитном поле отсутствует и их присутствие в феррите с  $x = 0,1$  не влияет на величину  $n_o$ . Приведенные в таблице величины коэрцитивной силы ( $\sigma H_c$ ) исследованных ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) показывают, что коэрцитивная сила ( $\sigma H_c$ ) этих ферритов при 5 К меньше, чем при 300 К. При этом следует отметить, что для твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  с  $x = 0,1$  при 300 К значения самопроизвольной намагниченности ( $n_o$ ) и коэрцитивной силы ( $\sigma H_c$ ) на 2,5 и 9,9% соответственно большие, чем для базового феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , что указывает на его перспективность применения для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными параметрами.

- [1] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ. (1962) 504 с.
- [2] Летюк Л.М., Балбашов А.М., Круточин Д.Г., Гончар А.В. Технология производства материалов магнитоэлектроники. М.: Металлургия (1994) 415 с.
- [3] Крушечка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир 2 (1976) 504 с.
- [4] Obara J., Yamamoto H. J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 47, 796 (2000).
- [5] Гортер Е.В. УФН 57, 279 (1955).