

С. В. Смоленчук, мл. науч. сотрудник; К. И. Янушкевич, ст. науч. сотрудник;
А. К. Богуш, директор МП «Феррит»

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛЮМБИТА $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ (Me – Mn, Zn, Co)

Lanthanum and zinc, manganese substitution in M-type hexaferrite was studied in detail in order to investigate magnetic characteristics: the saturation magnetization, the Curie temperature (T_C), (Br), maximum energy product ($(BH)_{max}$) and coercive force H_A .

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 магнетоплюмбита [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 [9], что частичное замещение стронция на лантан и эквивалентное замещение железа на цинк в феррите стронция позволяет повысить магнитную энергию феррита стронция, 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 в настоящей работе впервые синтезированы твердые растворы на основе феррита стронция, в котором проведено частичное замещение ионов стронция ионами лантана, а эквивалентное количество ионов железа – совместно ионами марганца и цинка. При таком гетероэвалентном замещении ионов стронция и железа ионами лантана, марганца и цинка состав феррита стронция выражается формулой $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Mn_{x/2}Zn_{x/2}O_{19}$, $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$. Также впервые синтезированы твердые растворы гексаферрита стронция с частичным замещением ионов стронция на ионы лантана и ионов железа на ионы марганца, цинка и ко-

бальта со структурой магнетоплюмбита составов $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Mn_{0,3}O_{19}$, $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Zn_{0,3}O_{19}$, $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Mn_{0,15}Co_{0,15}O_{19}$, $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Co_{0,3}O_{19}$. В интервале температур 77–800 К исследованы их удельные намагниченности – основной магнитный параметр и определены температуры Кюри.

Синтез образцов твердых растворов на основе феррита стронция проводился по керамической технологии из оксидов Fe_2O_3 , ZnO , Co_3O_4 (марки «ч. д. а.») и карбонатов стронция, марганца (марки «ч. д. а.»). Перемешивание и помол смесей порошков исходных веществ, взятых в необходимом соотношении, проводили в лабораторной вибромельнице со стальными шарами в среде этилового спирта в течение 4–5 ч. Первый обжиг таблеток исследованных смесей проводился на воздухе при 1473 К в течение 4 ч. Обожженные таблетки дробились в стальной ступке и молотились в вибромельнице в среде этилового спирта в течение 4 ч. Окончательно образцы обжигались на воздухе при температуре 1453 К в течение 2 ч. Рентгеновские дифрактограммы получены на аппарате ДРОН-2 в излучении CuK_{α} . Как показал рентгенофазовый анализ, при обжиге смесей порошков соответствующих оксидов и карбонатов металлов все полученные образцы гексаферритов были однофазными.

Удельная намагниченность насыщения σ в магнитном поле 8,6 кЭ измерялась методом Фарадея в интервале температур 77–1100 К. Результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности представлены на рис. 1.

С использованием этих зависимостей $\sigma = f(T)$, для каждого состава установлена температура Кюри T_C , которая определялась экстраполяцией на ось температур кривой температурной зависимости удельной намагниченности насыщения до нулевой величины, и значение удельной намагниченности σ при температуре $T = 77$ К (табл. 1). Температура Кюри T_C гексаферрита стронция без замещения $SrFe_{12}O_{19}$ составляет 725 К. Это практически соответствует значению T_C , полученному ранее для феррита стронция (723 К) [2]. Замещение ионов железа ионами марганца и цинка до значения $x = 0,3$ снижает температуру Кюри на 5–15 К. Дальнейшее увеличе-

ние степени замещения приводит к последующему значительному уменьшению температуры Кюри до $T_C = 670$ К для феррита состава $Sr_{0,5}La_{0,5}Fe_{11,5}Mn_{0,25}Zn_{0,25}O_{19}$.

Были также проведены измерения таких основных магнитных характеристик изотропных образцов исследованных ферритов, намагниченных до насыщения в поле 0,46 Тл, как коэрцитивная сила, остаточная индукция и $(BH)_{max}$, значения которых приведены в табл. 2. Определение магнитных характеристик проводилось с помощью измерительной информационной системы (ИИС) У5056, которая предназначена для определения статических магнитных характеристик образцов магнитотвердых материалов.

Из табл. 2 видно: несмотря на то, что BH_C проходит через максимальное значение для состава $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Mn_{0,15}Zn_{0,15}O_{19}$, значение $(BH)_{max}$ плавно уменьшается (рис. 2), и это коррелирует с изменением магнитного момента n_B и коэрцитивной силы BH_C от состава.

Для твердых растворов со структурой магнетоплюмбита составов $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Mn_{0,3}O_{19}$, $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Zn_{0,3}O_{19}$, $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Mn_{0,15}Co_{0,15}O_{19}$, $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Co_{0,3}O_{19}$ были также проведены измерения магнитных характеристик. Кривая температурной зависимости удельной намагниченности для твердого раствора состава $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Zn_{0,3}O_{19}$ представлена на рис. 3. Для других исследованных гексаферритов она имеет аналогичный вид. В табл. 3–4 представлены изученные магнитные характеристики.

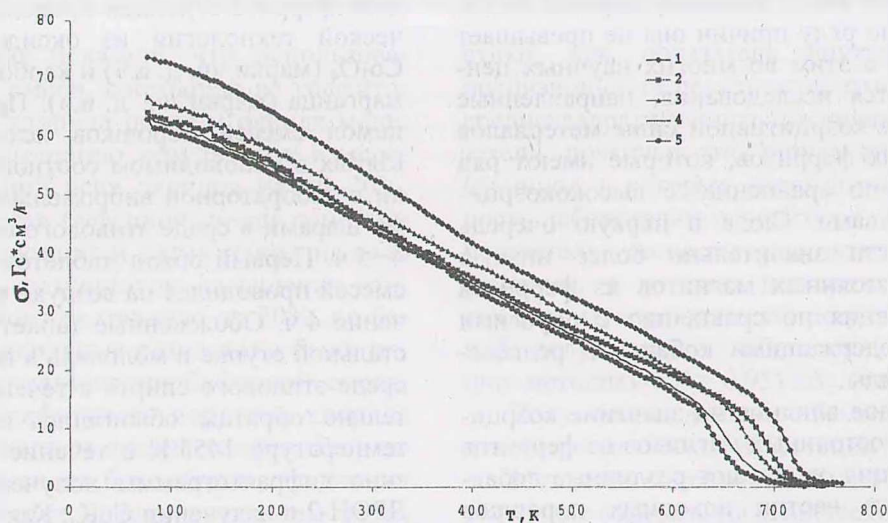


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образцов состава $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Mn_{x/2}Zn_{x/2}O_{19}$, где $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$

Таблица 1
Значения температуры Кюри T_C , удельной намагниченности насыщения σ и магнитного момента n_B в магнетонах Бора одной формульной единицы твердого раствора $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Mn_{x/2}Zn_{x/2}O_{19}$

Состав	T_C , К	σ при $T = 77$ К, $G \cdot cm^3/g$	n_B
$SrFe_{12}O_{19}$	725	79,6	15,16
$Sr_{0,9}La_{0,1}Fe_{11,9}Mn_{0,05}Zn_{0,05}O_{19}$	710	73,61	14,09
$Sr_{0,8}La_{0,2}Fe_{11,8}Mn_{0,1}Zn_{0,1}O_{19}$	720	64,07	12,33
$Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Mn_{0,15}Zn_{0,15}O_{19}$	710	66,68	12,90
$Sr_{0,6}La_{0,4}Fe_{11,6}Mn_{0,2}Zn_{0,2}O_{19}$	690	63,68	12,38
$Sr_{0,5}La_{0,5}Fe_{11,5}Mn_{0,25}Zn_{0,25}O_{19}$	670	62,79	12,27

Таблица 2
Основные магнитные параметры изотропных образцов твердых растворов $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Mn_{x/2}Zn_{x/2}O_{19}$

Состав	B_r , Тл	BH_C , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
$SrFe_{12}O_{19}$	0,199	90	4,90
$Sr_{0,9}La_{0,1}Fe_{11,9}Mn_{0,05}Zn_{0,05}O_{19}$	0,131	109	3,65
$Sr_{0,8}La_{0,2}Fe_{11,8}Mn_{0,1}Zn_{0,1}O_{19}$	0,152	84	2,79
$Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Mn_{0,15}Zn_{0,15}O_{19}$	0,123	65	2,02
$Sr_{0,6}La_{0,4}Fe_{11,6}Mn_{0,2}Zn_{0,2}O_{19}$	0,114	62	1,76
$Sr_{0,5}La_{0,5}Fe_{11,5}Mn_{0,25}Zn_{0,25}O_{19}$	0,126	61	1,80

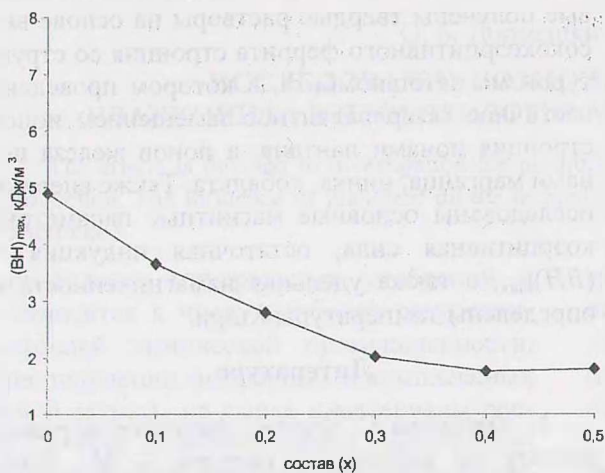


Рис. 2. Зависимость магнитной энергии $(BH)_{\max}$ изотропных образцов $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_{x/2}\text{Zn}_{x/2}\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ от состава x

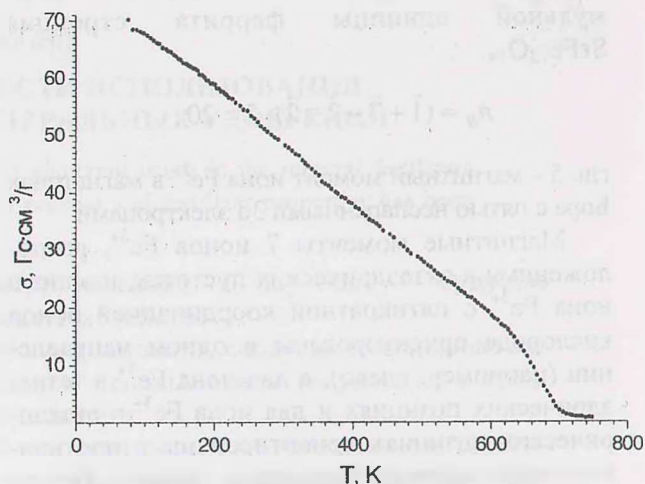


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$

Значения температуры Кюри T_C , удельной намагниченности насыщения σ при 77 К и магнитного момента n_B твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ (Me – Mn, Zn, Co)

Таблица 3

Состав	T_C , К	σ при $T=77$ К, Гс · см ³ /г	n_B
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	725	79,6	15,16
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$	710	70,09	13,5788
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{19}$	712	68,68	13,2687
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$	725	55,35	10,7251
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{19}$	750	50,25	9,7135

Основные магнитные параметры образцов твердых растворов гексаферритов

Таблица 4

Состав	B_r , Тл	B_{H_C} , кА/м	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,199	90	4,90
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{19}$	0,103	59	1,54
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{19}$	0,112	70	1,92
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$	0,115	72	1,96
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$	0,148	74	2,18

Из табл. 3 видно, что при замещении ионов стронция ионами лантана, а ионов железа ионами цинка, марганца температура Кюри для данных гексаферритов уменьшается на 13–15 К по сравнению с температурой Кюри гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. При этом удельная намагниченность падает от $\sigma = 79,6$ Гс · см³/г для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до $\sigma = 70,09$ Гс · см³/г и $\sigma = 68,68$ Гс · см³/г для твердых растворов $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{19}$ соответственно.

Это связано с тем, что удельная намагниченность σ и магнитный момент одной формульной единицы n_B ферритов находятся в

прямо пропорциональной зависимости и связаны соотношением:

$$\sigma = n_B \frac{5585}{M},$$

где M – молярная масса феррита; 5585 – магнитный момент одного моля магнетонов Бора.

Распределение ионов Fe^{3+} по пустотам кристаллической решетки феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с различной координацией ионов кислорода с учетом самых сильных положительных и отрицательных косвенных обменных взаимодействий отвечает следующей формуле для расчета магнитного момента n_B ,

выраженного в магнетонах Бора, одной формульной единицы феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$:

$$n_B = (\bar{1} + \bar{7} - \bar{2} - \bar{2}) \cdot 5 = 20,$$

где 5 – магнитный момент иона Fe^{3+} в магнетонах Бора с пятью неспаренными 3d электронами.

Магнитные моменты 7 ионов Fe^{3+} , расположенных в октаэдрических пустотах, и одного иона Fe^{3+} с пятикратной координацией ионов кислорода ориентированы в одном направлении (например, влево), а два иона Fe^{3+} в тетраэдрических позициях и два иона Fe^{3+} в октаэдрических позициях ориентированы в противоположную сторону (например, вправо). Введение немагнитных ионов Zn^{2+} в различные позиции кристалла приводит к изменению того или иного обменного взаимодействия, это и приводит к уменьшению удельной намагниченности. Установлено, что ионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} занимают октаэдрические позиции, это приводит к уменьшению магнитного момента. Таким образом, при замещении ионов Fe^{3+} ионами Mn^{2+} и ионами Co^{2+} наблюдается уменьшение удельной намагниченности.

Температура Кюри твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ осталась такая же, как у феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а у твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{19}$ она оказалась на 25 К больше, чем у базового феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Остаточная индукция, коэрцитивная сила и $(BH)_{\text{max}}$ в ряду $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{19}$ – $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{19}$ – $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ – $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$, как можно видеть из табл. 4, монотонно уменьшаются. Для твердых растворов гексаферритов с замещением ионов Fe^{3+} на ионы Mn^{2+} и ионы Co^{2+} эти характеристики отличаются незначительно.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены твердые растворы на основе высококоэрцитивного феррита стронция со структурой магнетоплюмбита, в котором проведено частичное гетеровалентное замещение ионов стронция ионами лантана, а ионов железа ионами марганца, цинка, кобальта. Также впервые исследованы основные магнитные параметры: коэрцитивная сила, остаточная индукция и $(BH)_{\text{max}}$, а также удельная намагниченность и определены температуры Кюри.

Литература

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – Т. 2. – 504 с.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. – М.: Иностр. лит., 1962. – 504 с.
3. Февралева Н. Е. Магнитотвердые материалы и постоянные магниты: Справ. – Киев: Нав. думка, 1969. – 232 с.
4. Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1970. – 192 с.
5. Летюк Л. Н., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1983. – 220 с.
6. Летюк Л. Н., Балбашов А. М., Круточин Д. Г., Гончар А. В. Технология производства материалов магнитоэлектроники. – М.: Металлургия, 1994. – 354 с.
7. Cocharadt A. Modified Strontium Ferrite, a New Permanent Magnetic Materials // J. Of Appl. Phys. – 1963. – Т. 34, № 4. – С. 1273–1274.
8. Cocharadt A. Effect of Sulfates on the Properties Strontium Ferrite Magnets // J. Of Appl. Phys. – 1967. – Т. 38, № 4. – С. 1904–1908.
9. Taguchi, T. Takeishi, K. Suwa, K. Masuzawa and Y. Minach High Energy Ferrite Magnets // Supplement au Journal de Physique III de mars. – 1997.