

УДК 541.124+546.431

Д. Д. ПОЛЫКО, Л. А. БАШКИРОВ,
С. В. ТРУХАНОВ, Л. С. ЛОБАНОВСКИЙ**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ** **$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 6–308 К
В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 14 Т**

Феррит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является магнитотвердым материалом и из него изготавливают керамические постоянные магниты, которые широко используются в различных областях науки и техники [1, 2]. В работе [3] впервые приведены результаты исследования магнитных свойств твердых растворов на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в котором часть ионов Sr^{2+} замещена ионами La^{3+} и для сохранения условия электронейтральности эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено двухвалентными ионами 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 $(BH)_{\text{max}} = 41$ кДж/м³, что значительно больше, чем у магнитов, изготовленных из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В последние годы опубликован ряд работ [3–5], посвященных в основном изучению кристаллической структуры, спектров Мессбауэра и в меньшей степени исследованию магнитных свойств ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Fe}_x^{\text{3+}}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (Ln—Pr, Nd).

Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры, намагниченности насыщения, коэрцитивной силы, остаточной намагниченности ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ в магнитных полях до 14 Т при температурах 6–308 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) синтезированы твердофазным методом из оксидов неодима, железа, кобальта (Co_3O_4) и карбоната стронция. Все реактивы имели квалификацию ч. д. а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении с добавлением этанола, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Fritsch. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 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 обжигали при 1473 К в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение CuK_α) при комнатной температуре. Намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса намагниченности об-

разцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0—5,4 мм и диаметром 1—1,2 мм были измерены вибрационным методом в Институте физики твердого тела и полупроводников Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению при температурах 6—308 К в магнитном поле до 14 Т на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ однофазными являются образцы при $x \leq 0,3$, а при $x = 0,4; 0,5$ наблюдается присутствие рентгеновских рефлексов, относящихся к самым интенсивным линиям $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 (рис. 1, кривые 5, 6). Это хорошо согласуется с данными по рентгенофазовому анализу ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, проведенному в работах [4, 5].

В области однофазности ($0 \leq x \leq 0,3$) параметр кристаллической решетки a твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, рассчитанный по рефлексу (220), при увеличении степени замещения x увеличивается линейно по уравнению $a(\text{Å}) = 5,8870 + 0,0167x$ (рис. 2, *a*). При степенях замещения $x = 0,4; 0,5$ параметр a одинаков и немного больше, чем для феррита со степенью замещения $x = 0,3$. На рис. 2, *a* пересечение прямолинейных зависимостей параметра a от x в однофазной ($0 \leq x \leq 0,3$) и гетерофазной областях ($x = 0,4; 0,5$) показывает, что граница перехода однофазной области в гетерофазную наблюдается при $x \leq 0,35$. Параметр кристаллической решетки c , рассчитанный по рефлексу (205) (рис. 2, *b*, кривая 1), и объем элементарной гексагональной ячейки V (рис. 2, *b*, кривая 2) ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении

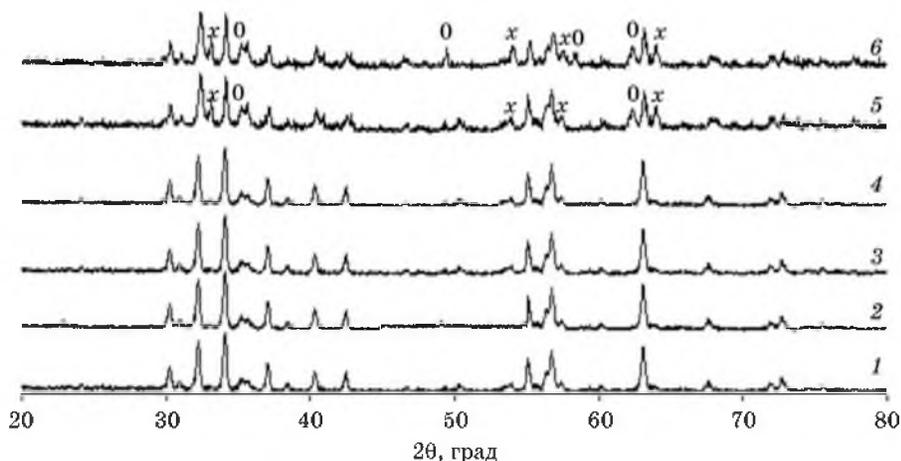


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$:
 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,1$; 3 — $x = 0,2$; 4 — $x = 0,3$; 5 — $x = 0,4$; 6 — $x = 0,5$;
 x — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 0 — CoFe_2O_4

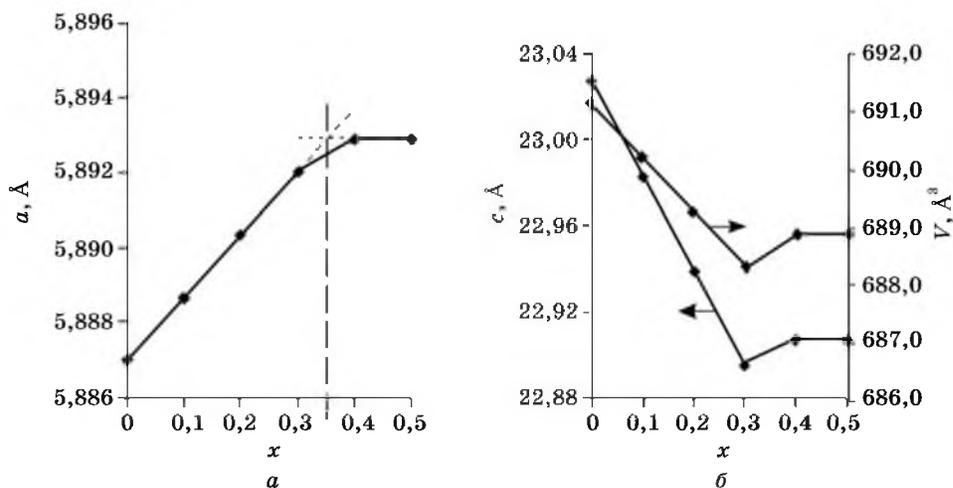


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки $a(a)$, $c(b)$, 1) и объема элементарной гексагональной решетки $V(b)$, 2) от состава для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

степени замещения x до 0,3 уменьшаются линейно по уравнениям $c(\text{Å}) = 23,027 - 0,4425 x$, $V(\text{Å}^3) = 691,12 - 9,3057 x$ соответственно. При дальнейшем увеличении x до 0,4 параметр c и объем V несколько возрастают, а при $x = 0,5$ они остаются такими же, как при $x = 0,4$. Для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ полученные значения параметров a , c , объема элементарной кристаллической ячейки (V) и рассчитанная рентгеноструктурная плотность (ρ) равны 5,8870 Å, 23,027 Å, 691,12 Å³, 5,101 г/см³ соответственно. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными ($a = 5,8844(6)$ Å, $c = 23,05(3)$ Å, $V = 691,20$ Å³, $\rho = 5,102$ г/см³) [6].

Измерения удельной намагниченности (σ), проведенные в интервале температур 6—308 К в магнитных полях до 14 Т, показывают, что намагниченность насыщения для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ достигается в поле около 3 Т, выше которого наблюдается небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности. По полученным петлям гистерезиса определены удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила (σH_C). По формуле

$$n_s = \frac{\sigma_s \cdot M}{N_A \mu_B}, \quad (1)$$

где M — молярная масса соответствующего феррита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, рассчитана намагниченность насыщения (n_s), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита. По формуле (1) рассчитана также остаточная намагниченность (n_r), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу (табл.).

Намагниченность насыщения (n_s), остаточная намагниченность (n_r),
 коэрцитивная сила (σH_C) при температуре 6 и 308 К ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, x	T = 6 К			T = 308 К			
	n_s , μ_B	σH_C , Э	n_r , μ_B	n_s , μ_B	σH_C , Э	n_r , μ_B	n_r/n_s
0	19,77	2012	9,53	13,80	3022	6,47	0,469
0,1	19,90	2542	9,52	15,09	3598	7,67	0,508
0,2	19,43	3021	10,14	15,20	4560	8,14	0,535
0,3	19,10	2407	9,86	14,57	4239	8,12	0,557
0,4	15,12	1925	6,07	9,87	4227	4,78	0,484
0,5	12,17	1724	5,39	9,36	3849	4,30	0,459

В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [7] намагниченность n_s одной формульной единицы феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре 0 К теоретически равна $20 \mu_B$ и определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A , в которых расположены соответственно 8 и 4 иона Fe^{3+} , магнитный момент которых равен $5 \mu_B$ ($n_s = (8 - 4) \cdot 5 = 20 \mu_B$). В подрешетке B семь ионов Fe^{3+} находятся в октаэдрических позициях $12k$, $2a$ и один ион Fe^{3+} окружен пятью ионами кислорода (позиция $2b$). В подрешетке A два иона Fe^{3+} находятся в тетраэдрических и два в октаэдрических позициях, которые принято обозначать как $4f_1$ и $4f_2$ соответственно.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что намагниченность одной формульной единицы феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 6 К в поле 3 Т равна $19,77 \mu_B$, что близко к теоретическому значению, равному $20 \mu_B$. Замещение 10 % ($x = 0,1$) ионов Sr^{2+} ионами Nd^{3+} и эквивалентное замещение ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит при 6 К к увеличению намагниченности до $19,90 \mu_B$. Такое возрастание намагниченности указывает на то, что ионы Co^{2+} в высокоспиновом состоянии, магнитный момент которых равен $3 \mu_B$, преимущественно располагаются в A подрешетке и тем самым уменьшается магнитный момент этой подрешетки, направленный антиферромагнитно магнитному моменту B подрешетки. Например, согласно этой модели, намагниченность насыщения n_s при 0 К феррита $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ определяется соотношением $n_s = (8 \cdot 5 - 3,9 \cdot 5 - 0,1 \cdot 3) = 20,20 \mu_B$, которое показывает, что при $x = 0,1$ намагниченность n_s увеличивается на $0,20 \mu_B$. Данные, приведенные в таблице, показывают, что экспериментально полученные в работе значения намагниченности n_s феррита $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ на $0,13 \mu_B$ больше, чем феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Если предположить, что ионы Co^{2+} равновероятно располагаются в B и A подрешетках, то величина n_s должна остаться равной $20 \mu_B$.

При температуре 308 К величина намагниченности насыщения n_s при увеличении степени замещения x до 0,2 постепенно увеличивается от $13,80 \mu_B$ для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до $15,20 \mu_B$ и при дальнейшем увеличении x намагниченность n_s

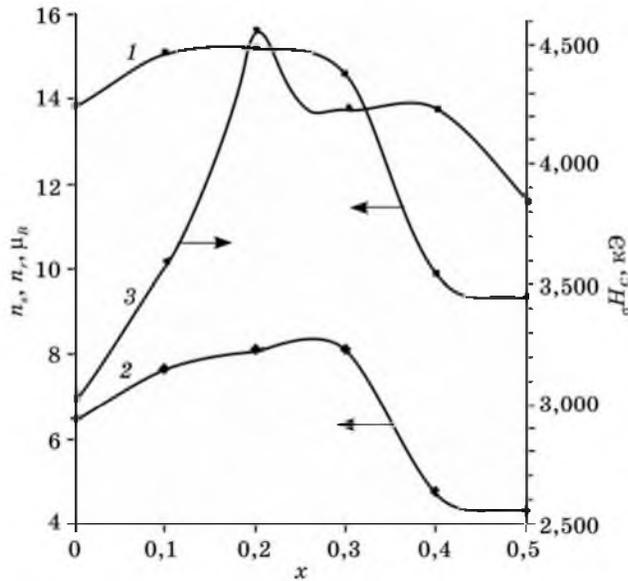


Рис. 3. Зависимость магнитных параметров ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x при температуре 308 К:

1 — намагниченности насыщения n_s, μ_B ; 2 — остаточная намагниченности n_r, μ_B ; 3 — коэрцитивная сила H_C

уменьшается (рис. 3, кривая 1). Такая же закономерность наблюдается для остаточной намагниченности n_r (рис. 3, кривая 2), для коэрцитивной силы σH_C (рис. 3, кривая 3), а также для коэффициента квадратности петли гистерезиса (n_r/n_s) изотропных образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Это показывает, что энергетическое произведение $(BH)_{max}$ постоянного магнита, изготовленного из твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1; 0,2$), вероятнее всего, будет больше, чем у магнитов из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы ферриты $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). На основе данных рентгеновских дифрактограмм установлено, что однофазные образцы гексаферритов образуются при степени замещения $x \leq 0,3$. При увеличении значения степени замещения x , в области однофазности, параметр гексагональной кристаллической решетки a линейно возрастает по уравнению $a(\text{Å}) = 5,8870 + 0,0167 x$, а параметр c и объем элементарной ячейки V линейно убывают по уравнениям $c(\text{Å}) = 23,027 - 0,4425 x$, $V(\text{Å}^3) = 691,12 - 9,3057 x$ соответственно. На основе зависимости параметра a от степени замещения x показано, что граница перехода однофазной области в гетерофазную наблюдается при $x \approx 0,35$.

2. Установлено, что при температуре, близкой к комнатной, удельная намагниченность и величина коэрцитивной силы ферритов со степенью замещения $x = 0, 1; 0, 2$ больше, чем у феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на их перспективность для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ, 1962. 504 с.
2. Летюк Л. М. и др. Технология производства материалов магнито-электроники. М.: Металлургия, 1994. 416 с.
3. Taguchi H. et al. // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3—6 september, 1996: Bordeaux Convention Center France. Bordeaux, 1996. P. 3—4.
4. Mocuta H. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 364, Iss. 1—2. P. 48—52.
5. Lechevallier L. et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 316, Iss. 2. P. e109—e111.
6. Lechevallier L. et al. // J. of Phys: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 175203—175212.
7. ICDD JCPDS № 84—1531.
8. Гортер Е. В. // УФН. 1955. Т. 57, № 2. С. 279—346.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Н. Н. ЛУБИНСКИЙ, Г. С. ПЕТРОВ, Л. А. БАШКИРОВ,
Е. В. ИВАНОВА, И. А. ВЕЛИЧКО, И. Н. КАНДИДАТОВА

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПО КОБАЛЬТУ КОБАЛЬТИТОВ ПРАЗЕОДИМА

Известно, что электрофизические свойства кобальтитов лантана и других редкоземельных элементов со структурой перовскита в значительной степени определяются спиновым состоянием ионов Co^{3+} , находящихся при температурах, близких к 0 К, в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$), вследствие чего их электропроводность мала. При повышении температуры ионы Co^{3+} постепенно переходят в промежуточно- ($t_{2g}^5 e_g^1$) и высокоспиновое ($t_{2g}^4 e_g^2$) состояние [1—5]. При таком спиновом переходе на t_{2g} -орбиталях образуются дырки, ответственные за p -тип проводимости, а перешедшие на e_g -орбиталь электроны ответственны за n -тип проводимости [1—5]. В зависимости от интервала температур электроны на t_{2g} -, e_g -орбиталях являются локализованными на ионах кобальта или находятся в делокализованном состоянии и образуют σ -зону проводимости. Кроме этого, электропроводность кобальтитов зависит от протекания реакции диспропорционирования типа $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Все это приводит к тому, что при повышении температуры в кобальтитах со структурой перовскита протекает размытый фазовый переход полупроводник — металл, связанный с резким возрастанием концентрации носителей тока в зоне