

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+546.431

У ЦЗЭ¹, Л. А. БАШКИРОВ¹, С. В. СЛОНСКАЯ²**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ФЕРРИТОВ $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)**¹Белорусский государственный технологический университет,
²Белорусский государственный аграрный технический университет

(Поступила в редакцию 05.11.2013)

Введение. Гексагональный феррит стронция $SrFe_{12}O_{19}$ со структурой магнетоплюмбита (М-типа) является магнитотвердым материалом, и из него изготавливают керамические постоянные магниты, которые широко используются в различных областях науки и техники [1–3]. До середины 90-х годов XX века улучшение магнитных свойств постоянных магнитов из феррита $SrFe_{12}O_{19}$ в основном достигалось за счет модификации технологии их изготовления (это направление почти исчерпано). В настоящее время перспективным направлением поиска новых магнитотвердых материалов для изготовления керамических постоянных магнитов с улучшенными магнитными характеристиками является изучение твердых растворов на основе феррита $SrFe_{12}O_{19}$, в котором часть ионов Sr^{2+} замещена ионами редкоземельного элемента Ln^{3+} ($Ln - La, Pr, Nd, Sm$) и эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено ионами M^{2+} ($M - Zn, Co$) [4–7]. Однако в литературе отсутствуют сведения о физико-химических свойствах твердых растворов, полученных на основе феррита $SrFe_{12}O_{19}$, в котором часть ионов Sr^{2+} замещена ионами гадолиния Gd^{3+} и эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено ионами Co^{2+} .

В связи с этим цель настоящей работы – получение образцов ферритов системы $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и изучение их кристаллической структуры, электропроводности и теплового расширения.

Методика эксперимента. Керамические образцы ферритов системы $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) синтезированы твердофазным методом из оксидов гадолиния (Gd_2O_3), железа (Fe_2O_3), кобальта (Co_3O_4) и карбоната стронция ($SrCO_3$). Все реактивы имели квалификацию ч. д. а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Fritsch с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали в таблетки диаметром 9 мм, высотой 2–3 мм и бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм³, которые обжигали на воздухе при 1473 К в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) получены на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (излучение CuK_{α}) при комнатной температуре. Параметры кристаллической решетки полученных ферритов со структурой магнетоплюмбита были рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP. Электропроводность образцов измеряли четырехконтактным методом на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Тепловое расширение керамических образцов исследовали дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре с индикатором часового типа в интервале температур 400–1100 К.

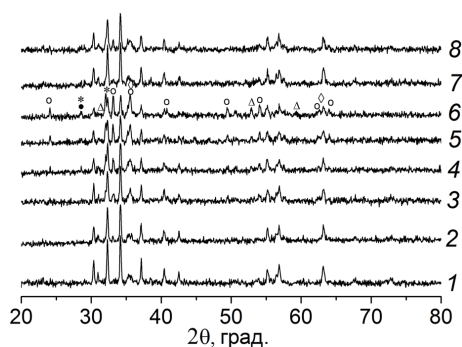


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6) и образцов с $x = 0,1$ (7); 0,2 (8), дополнительно обожженных при 1473 К. о – $\alpha-Fe_2O_3$, * – $Gd_3Fe_5O_{12}$, Δ – $GdFeO_3$, \diamond – $CoFe_2O_4$, \square – Gd_2O_3

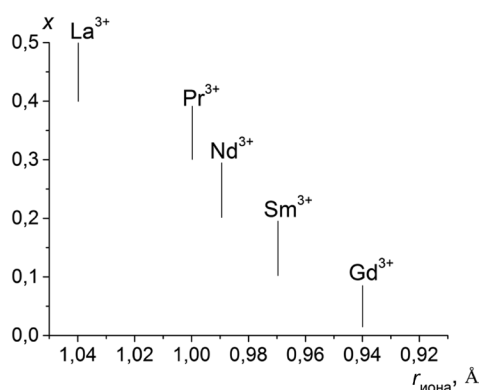


Рис. 2. Зависимость предельного значения степени замещения x ионов Sr^{2+} ионами редкоземельных элементов La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} в $SrFe_{12}O_{19}$ от ионного радиуса РЗЭ ($r_{иона}$)

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы полученных образцов ферритов системы $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). Их анализ показал, что образцы ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x \geq 0,1$, кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита, содержали примесную фазу $\alpha-Fe_2O_3$, количество которой постепенно увеличивалось при повышении x от 0,1 до 0,5. В образцах с $x \geq 0,2$ в небольшом количестве присутствовала также фаза феррита гадолиния $Gd_3Fe_5O_{12}$ со структурой граната, количество которой постепенно повышалось при увеличении x от 0,2 до 0,5. В образцах с $x = 0,3; 0,4; 0,5$, кроме примесных фаз $\alpha-Fe_2O_3$ и $Gd_3Fe_5O_{12}$, в небольшом количестве присутствовали фазы $GdFeO_3$, $CoFe_2O_4$, а в образцах с $x = 0,4; 0,5$ – фаза Gd_2O_3 . Можно было предположить, что присутствие в образцах $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x \geq 0,1$ примесных фаз обусловлено незавершенностью твердофазных реакций. В связи с этим неоднородные образцы ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x = 0,1; 0,2$ дробили, мололи, прессовали в таблетки и обжигали дополнительно на воздухе при 1473 К в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ этих дополнительно обожженных образцов показал, что в образце феррита с $x = 0,1$ (рис. 1, кривая 7) содержание фазы $\alpha-Fe_2O_3$ уменьшилось, но полностью она не исчезла. Дифрактограмма образца $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x = 0,2$ (рис. 1, кривая 8) практически не изменилась. Также не изменились и значения параметров кристаллической решетки a , c фазы со структурой магнетоплюмбита в образцах ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x = 0,1; 0,2$, обожженных дополнительно при 1473 К в течение 4 ч. Это показывает, что предельная величина степени замещения x ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} ионами Gd^{3+} , Co^{2+} в феррите $SrFe_{12}O_{19}$ при 1473 К чуть меньше 0,1 и она укладывается в законо-

мерность, которая прослеживается при анализе фазового состава образцов ферритов систем $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}M_xO_{19}$ ($Ln - La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}$; $M - Zn^{2+}, Co^{2+}$). В ряду $La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}$ постепенно уменьшается ионный радиус редкоземельного элемента и постепенно снижается предельная величина степени гетеровалентного замещения x от $x > 0,4$ для $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}M_xO_{19}$ до $0,3 < x < 0,4$ для $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}M_xO_{19}$, $0,2 < x \leq 0,3$ для $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}M_xO_{19}$, и $0,1 < x \leq 0,2$ для $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}M_xO_{19}$, $x \leq 0,1$ для $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}M_xO_{19}$ (рис. 2).

В таблице приведены значения параметров кристаллической решетки a , c и объема V элементарной ячейки ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ со структурой магнетоплюмбита, синтезированных при температуре 1473 К. Их анализ показывает, что увеличение параметра валового содержания в образцах этих ферритов ионов Gd^{3+} , Co^{2+} x от 0 до 0,2 приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки a от величины 5,8838 Å для $SrFe_{12}O_{19}$ до 5,8808 Å для образца с $x = 0,2$. Дальнейшее повышение параметра x до 0,5 приводит сначала к увеличению параметра a до 5,8833 Å для образца с $x = 0,3$, а для образцов с $x = 0,4; 0,5$ он становится равным 5,8827 и 5,8810 Å соответственно. Увеличение параметра состава x до 0,1 приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки c от величины 23,046 Å для $SrFe_{12}O_{19}$ до 23,032 Å для образца с $x = 0,1$. Дальнейшее повышение параметра состава x ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ приводит к постепенному его увеличению до величины 23,088 Å для образца с $x = 0,5$. Полученные в настоящей работе значения параметров кристаллической решетки a , c и объема V для $SrFe_{12}O_{19}$ лишь незна-

чительно отличаются от литературных данных для этого феррита ($a = 5,8844 \text{ \AA}$, $c = 23,05 \text{ \AA}$, $V = 691,20 \text{ \AA}^3$ [8]).

Фотографии поверхности скола образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610V (Япония), показали, что большинство кристаллитов (зерен) не имеет хорошей огранки и их размер составляет 2–4 мкм.

Полученные для образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл (684,4 кА/м) в интервале температур 77–900 К, позволили определить температуру Кюри (T_C) этих ферритов. Установлено, что увеличение параметра состава x образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ сначала приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 735 К для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 725 К для феррита с $x = 0,2$, а при дальнейшем увеличении x до 0,5 она немного возрастает и для образцов с $x = 0,3; 0,4; 0,5$ равна 731, 737 и 745 К соответственно.

Значения параметров a , c и объема V кристаллической решетки, средние коэффициенты линейного теплового расширения (α), энергия активации электропроводности ниже (E_{A1}) и выше (E_{A2}) температуры излома $T_{\text{изл}}$ и величина $\Delta E = E_{A2} - E_{A1}$ ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\alpha \cdot 10^5, \text{ K}^{-1}$	$T_{\text{изл}}, \text{ K}$	$E_{A1}, \text{ эВ}$	$E_{A2}, \text{ эВ}$	$\Delta E = E_{A2} - E_{A1}, \text{ эВ}$
0	5,8838	23,046	690,957	1,20	870	0,52	0,66	0,14
0,1	5,8822	23,032	690,159	1,17	680	0,84	0,99	0,15
0,2	5,8808	23,058	690,602	1,17	670	0,86	1,02	0,16
0,3	5,8833	23,061	691,296	1,13	680	0,89	1,07	0,18
0,4	5,8827	23,082	691,749	1,26	840	0,86	0,99	0,13
0,5	5,8810	23,088	691,538	1,27	700	0,64	1,05	0,41

Полученные зависимости удельной электропроводности σ от температуры T (рис. 3, а) и $\ln \sigma$ от T^{-1} (рис. 3, б) для образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ показывают, что электропроводность всех исследованных образцов ферритов с повышением температуры увеличивается и является полупроводниковой. При этом увеличение параметра валового состава x ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от 0 до 0,2 приводит при одинаковых температурах к уменьшению удельной электропроводности. Так, например, удельная электропроводность при 950 К (σ_{950}) для образцов ферритов с $x = 0; 0,1; 0,2$ равна $20,24 \cdot 10^{-3}; 6,16 \cdot 10^{-3}; 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. В области составов с $0,3 \leq x \leq 0,5$ удельная электропроводность постепенно увеличивается и при 950 К для состава с $x = 0,5$ становится равной $8,66 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Для всех исследованных образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ на прямолинейных зависимостях $\ln \sigma$ от T^{-1} (рис. 3, б) наблюдается излом при температуре $T_{\text{изл}}$. Как и в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ [9], наклон прямых зависимостей $\ln \sigma$ от T^{-1} в области температур $T > T_{\text{изл}}$ больше, чем для области температур $T < T_{\text{изл}}$. Это указывает на более высокое значение энергии активации электропроводности исследованных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ в области температур $T > T_{\text{изл}}$ (E_{A2}), чем для температур

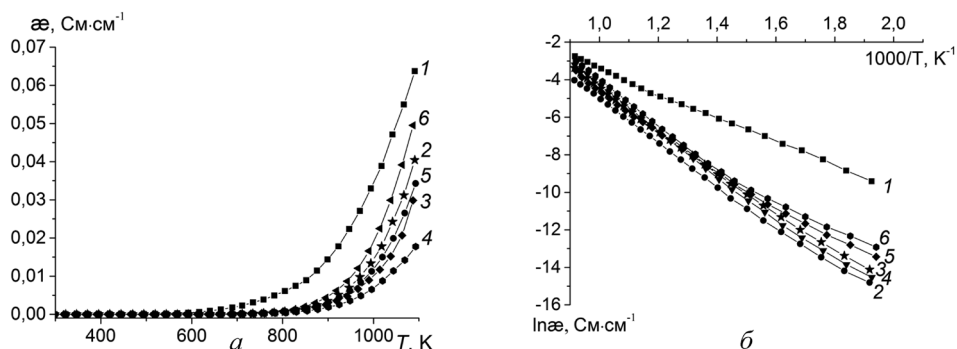


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности σ от температуры T (а) и $\ln \sigma$ от T^{-1} (б) ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

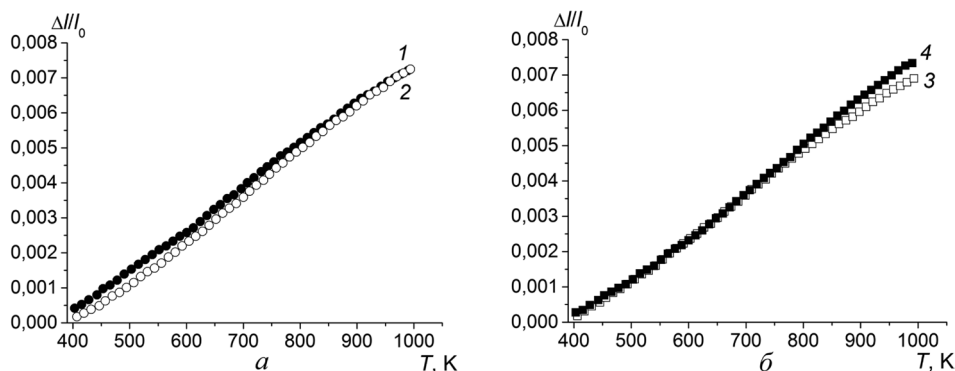


Рис. 4. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1), 0,4 (2) (а); $x = 0,1$ (3), 0,5 (4) (б)

$T < T_{\text{изл}} (E_{A1})$. Полученные результаты (таблица) показывают, что увеличение параметра валового содержания ионов Gd^{3+} , Co^{2+} x в ферритах $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от 0 до 0,3 приводит к увеличению энергии активации электропроводности E_{A1} , E_{A2} : от значений 0,52, 0,66 эВ соответственно для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до величин 0,89, 1,07 эВ соответственно для феррита с $x = 0,3$. Разница между E_{A2} и E_{A1} ($\Delta E = E_{A2} - E_{A1}$) для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении x от 0 до 0,4 изменяется незначительно в интервале значений 0,13–0,18 эВ, но для $x = 0,5$ она значительно выше и равна 0,41 эВ.

Зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) от температуры для исследованных образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ практически линейны (рис. 4), что свидетельствует об отсутствии в них структурных фазовых переходов в исследованном интервале температур 400–1000 К. Данные, приведенные в таблице, показывают, что средние коэффициенты линейного теплового расширения (α) для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, рассчитанные по зависимостям относительного удлинения $\Delta l/l_0$ от T , для различных значений x отличаются незначительно в интервале значений $(1,13\text{--}1,27) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (таблица).

Закключение. Твердофазным методом на воздухе при температуре 1473 К получены образцы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с $x \geq 0,1$ были неоднородными. Образцы с $x \geq 0,2$, кроме основной фазы твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита, содержали примесные фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В образцах с $x \geq 0,3$ присутствовали также фазы GdFeO_3 , CoFe_2O_4 , Gd_2O_3 . Установлено, что зависимость удельной электропроводности от температуры для всех исследованных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) является полупроводниковой. Энергия активации электропроводности ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0\text{--}0,4$) в области температур выше температуры излома ($T_{\text{изл}}$) на зависимостях $\ln \sigma$ от T^{-1} на 0,13–0,18 эВ больше энергии активации электропроводности при температурах ниже температуры излома ($T_{\text{изл}}$). Коэффициенты линейного теплового расширения (α) для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от параметра состава x изменяются незначительно в интервале значений $(1,13\text{--}1,27) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Литература

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ, 1962.
2. Летюк Л. М. и др. Технология производства материалов магнитоэлектроники. М.: Металлургия, 1994.
3. Круничка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 2.
4. Taguchi H. et al. // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, September 3–6 1996 / Bordeaux Convention Center France. Bordeaux, 1996. P. 3–4.
5. Obara J., Yamamoto H. // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47, N 7. P. 796–800.
6. Полько Д. Д. и др. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47, № 1. С. 81–86.
7. У Цзэ и др. // Труды БГТУ. Сер III. Химия и неорган. веществ. 2013. с. 49–54.
8. ICDD JCPDS № 84-1531.
9. Башкиров Л. А. и др. // Свиридовские чтения. Минск: БГУ, 2008. С. 100–106.

CRYSTAL STRUCTURE, ELECTRO CONDUCTIVITY AND THERMAL EXPANSION
COEFFICIENT OF $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) FERRITES

Summary

$\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) ferrites have been prepared by solid-state method in air at 1473 K. XRD has shown that samples with $x \geq 0,2$ contained not only main phase with the magnetplumbite structure, but also the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ phases. There were GdFeO_3 and CoFe_2O_4 phases present in the samples with $x = 0,3; 0,4; 0,5$, samples with $x = 0,4; 0,5$ also contained Gd_2O_3 phase. It has been found that the conductivity activation energy for $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,4$) ferrites at temperatures above the T_{frac} $\ln \alpha$ dependence of T^{-1} is 0,13–0,18 eV higher than the activation energy in the temperature range below the T_{frac} . The coefficient of linear thermal expansion (α) for $\text{Sr}_{1-x}\text{SmGd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ferrites changes slightly in the x range from $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ to $1,27 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.