

# Влияние замещения ионов кобальта в ферритах типа $\text{Co}_2\text{W}$ на температуру Нееля и температуру магнитного фазового перехода “плоскость - ось легкого намагничивания”

Л. А. Башкиров, В. Г. Костишин, Л. Я. Крисько, **Л. М. Летюк**,  
С. В. Смоленчук, А. А. Стрыгин, А. А. Шершавина

---

Проведен синтез ферритов гексагональной структуры типа  $\text{Co}_2\text{W}$  ( $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ), в которых половина ионов  $\text{Co}^{2+}$  замещена ионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Исследована температурная зависимость их удельной намагниченности насыщения и начальной магнитной проницаемости. Установлено, что температура Нееля ферритов  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  равна соответственно 753 и 735 К, а температура перехода “плоскость легкого намагничивания – ось легкого намагничивания” (ПЛН – ОЛН) — 550 и 423 К. Большинство из исследованных твердых растворов на основе феррита бария типа  $\text{Co}_{2-x}\text{Me}_x\text{W}$  имеют температуру перехода ПЛН – ОЛН значительно выше комнатной температуры, а твердые растворы на основе феррита стронция — вблизи комнатной температуры. Данные материалы могут быть использованы в качестве эффективных постоянных магнитов в электронике и других отраслях народного хозяйства.

---

## Введение

Ферриты бария и стронция гексагональной структуры типа  $\text{Me}_2\text{Z}$ ,  $\text{Me}_2\text{W}$   $\text{Ba}_3(\text{Sr}_3)\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  ( $\text{Me} - \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Mg}$ ) — одноосновные ферромагнетиками, а ферриты  $\text{Ba}_3(\text{Sr}_3)\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Co}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  при комнатной температуре имеют плоскость легкого намагничивания [1, 2]. Однако в ферритах бария  $\text{Co}_2\text{Z}$ ,  $\text{Co}_2\text{W}$  при температурах соответственно 480 и 550 – 500 К происходит магнитный переход (ПЛН – ОЛН). Значительный спад начальной магнитной проницаемости этих ферритов наблюдается именно при этих температурах, а при температурах Нееля соответственно при 683 и 730 – 755 К он происходит менее выражено. В твердых растворах ферритов двойных систем  $\text{Co}_2\text{Z} - \text{Me}_2\text{Z}$ ,  $\text{Co}_2\text{W} - \text{Me}_2\text{W}$  при определенном содержании ионов  $\text{Me}^{2+}$  спин-переход ПЛН – ОЛН происходит при комнатной температуре, при которой наблюдается смена знака константы магнитной анизотропии. Установлено, что в твердых растворах

ферритов бария  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Z}$  такой концентрационный фазовый переход наблюдается в районе составов  $x = 1,5 - 1,6$  [1], а в твердых растворах  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$  он происходит в области состава  $x = 1,0$  [3]. В [3] также установлено, что увеличение степени замещения ионов кобальта в твердых растворах  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$  на основе феррита бария  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  до величины  $x = 1$  приводит к постепенному уменьшению температуры Нееля и температуры магнитного перехода ПЛН – ОЛН соответственно от 730 – 500 К до 700 – 300 К. Для других подобных систем на основе ферритов бария и стронция  $\text{Co}_2\text{W}$ ,  $\text{Me}_2\text{W}$  сведения отсутствуют.

Ранее нами [4] представлены результаты исследования температурной зависимости магнитной проницаемости и удельной намагниченности насыщения твердых растворов на основе ферритов бария и стронция типа  $\text{Co}_2\text{Z}$ , в которых половина ионов  $\text{Co}^{2+}$  были замещены соответственно ионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Показано, что указанное замещение приводит к сдвигу максимума на кривой  $\mu = f(T)$  в сторону более низких температур, что связано со

смещением в эту сторону температуры магнитного фазового перехода типа ПЛН – ОЛН. Однако такой сдвиг температуры максимума на кривой  $\mu = f(T)$  отсутствует при замещении ионов  $Co^{2+}$  ионами  $Mn^{2+}$ . Установлено, что замещение 50% ионов  $Co^{2+}$  ионами  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  приводит лишь к незначительному изменению температуры Нееля базисных ферритов бария, стронция типа  $Co_2Z$ .

Цель настоящей работы — исследование температурных зависимостей удельной намагниченности насыщения и начальной магнитной проницаемости твердых растворов на основе ферритов бария и стронция типа  $Co_2W$ , в которых так же как и в [4] половина ионов  $Co^{2+}$  замещена ионами  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

### Образцы и методы исследования

Синтез твердых растворов  $BaCo_{2-x}Me_xFe_{16}O_{27}$ ,  $SrCo_{2-x}Me_xFe_{16}O_{27}$  ( $Me$  — Zn, Ni, Mn, Cu, Mg,  $x = 1$ ) проведен по оксидной технологии из оксидов  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $MgO$ ,  $Co_3O_4$  и карбонатов бария, стронция, марганца марки “ч.д.а.”. Смешивание компонентов и помол их смесей проводили в вибрмельнице в среде этилового спирта в течение 6 ч. Синтез порошков ферритов осуществляли на воздухе при температуре 1473 К в течение 2 ч. В качестве связующего вещества при прессовании образцов кольцевой формы ( $d_{нар} = 18$  мм,  $d_{внутр} = 8$  мм,  $h = 5$  мм) и в виде таблеток диаметром 12 мм и высотой 5 – 6 мм использовали 10%-ный водный раствор поливинилового спирта. Спекание образцов проводили на воздухе при температуре 1553 К в течение 3 ч.

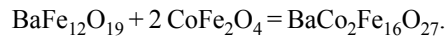
Рентгенофазовый состав ферритов контролировали с помощью аппарата ДРОН-2 (излучение  $FeK_{\alpha}$ ). При изучении микроструктуры ферритов торцевые поверхности образцов кольцевой формы полировали с помощью алмазных паст и подвергали травлению в кипящем растворе разбавленной в соотношении 1:1 соляной кислоты. Время травления варьировали от 20 до 420 с. Микроструктуры фотографировали с помощью микрокиноустановки типа МКУ-1 в отраженном свете при увеличении  $\times 300$ . Удельная намагниченность насыщения ферритов  $\sigma_s$  измерялась в поле 5000 Э методом Фарадея, а начальная магнитная проницаемость  $\mu_n$  — индуктивным методом с помощью прибора Е-12-1а, предназначенного для измерения малых величин индуктивности на частотах 350 – 500 кГц.

Температуру Нееля  $T_N$  определяли путем экстраполяции кривых  $\sigma = f(T)$  на ось температур до величины  $\sigma = 0$ , температуру спин-переориента-

ционного перехода ПЛН – ОЛН ( $T_{II}$ ) — по положению максимума на кривых  $\mu = f(T)$ .

### Результаты исследований и их обсуждение

Отметим, что получение однофазовых составов исследованных ферритов в ряде случаев затруднено [5, 6]. Это объясняется тем обстоятельством, что синтез ферритов типа  $Co_2W$  протекает через ряд промежуточных стадий, связанных с образованием ферритов других структур. Например, при синтезе феррита бария  $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$  сначала образуются ферриты  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $CoFe_2O_4$ , которые при последующем взаимодействии приводят к конечному продукту по схеме:



Как следует из данных рентгенофазового анализа, полученные образцы ферритов бария типа  $Co_2W$  содержали количества фаз на уровне предела обнаружения прибора. В ферритах стронция типа  $Co_2W$ , в которых половина ионов  $Co^{2+}$  была замещена ионами  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , присутствие других фаз было на 1 – 2% больше, чем у твердых растворов на основе феррита бария типа  $Co_2W$ .

Как следует из данных микроструктурных исследований, игольчатую форму кристаллитов имели только ферриты  $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$ ,  $BaCoMnFe_{16}O_{27}$ , а кристаллиты остальных исследованных составов ферритов бария и стронция типа  $Co_2W$  имели форму многогранников, в том числе и шестигранников. При этом размер кристаллитов ферритов  $SrCoMnFe_{16}O_{27}$ ,  $SrCoCuFe_{16}O_{27}$  был в 1,5 – 2 раза больше, чем у остальных ферритов.

Таблица

Значения температуры Нееля ( $T_N$ ), удельной намагниченности насыщения при комнатной температуре ( $\sigma_{S20}$ ), начальной магнитной проницаемости ( $\mu_n$ ) и температуры магнитного перехода ПЛН – ОЛН ( $T_{II}$ ) для бариевых и стронциевых ферритов типа W

Состав	$T_N$ , К	$\sigma_{S20}$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$\mu_n$	$T_{II}$ , К
$BaCo_2Fe_{16}O_{27}$	755	72,0	4,0	550
$BaCoZnFe_{16}O_{27}$	675	75,0	11,9	365
$BaCoNiFe_{16}O_{27}$	703	42,9	5,4	633
$BaCoMgFe_{16}O_{27}$	710	71,6	7,5	~ 293
$BaCoMnFe_{16}O_{27}$	688	45,0	6,8	443
$BaCoCuFe_{16}O_{27}$	740	70,0	5,8	$T_1 = 373$ $T_2 = 580$
$SrCo_2Fe_{16}O_{27}$	735	66,4	6,5	423
$SrCoZnFe_{16}O_{27}$	653	76,0	18,5	~ 323
$SrCoNiFe_{16}O_{27}$	783	64,0	4,5	< 293
$SrCoMgFe_{16}O_{27}$	705	59,0	5,4	< 293
$SrCoMnFe_{16}O_{27}$	715	77,0	5,2	439
$SrCoCuFe_{16}O_{27}$	733	70,0	5,9	~ 293

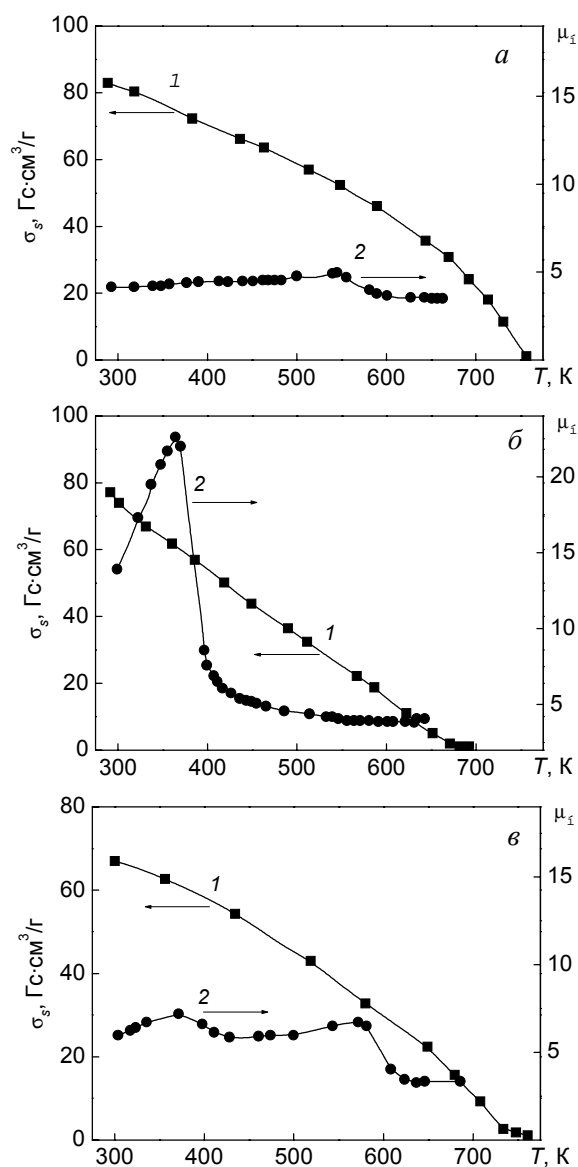


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma_s$  (1) и начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$  (2) ферритов  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  (а),  $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$  (б),  $\text{BaCoCuFe}_{16}\text{O}_{27}$  (в).

Полученные значения  $\sigma_s$  при комнатной температуре, температуры Нееля и температуры спин-переориентационного перехода ПЛН – ОЛН исследованных ферритов бария и стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  приведены в таблице. Температуры Нееля образцов ферритов бария и стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  ( $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ) соответственно равны 755 К (рис. 1а, кривая 1) и 735 К (рис. 2а, кривая 1).

На кривой температурной зависимости  $\mu_n$  феррита бария типа  $\text{Co}_2\text{W}$  (рис. 1а, кривая 2) в интервале температур от комнатной до 550 К наблюдается небольшое близкое к линейному

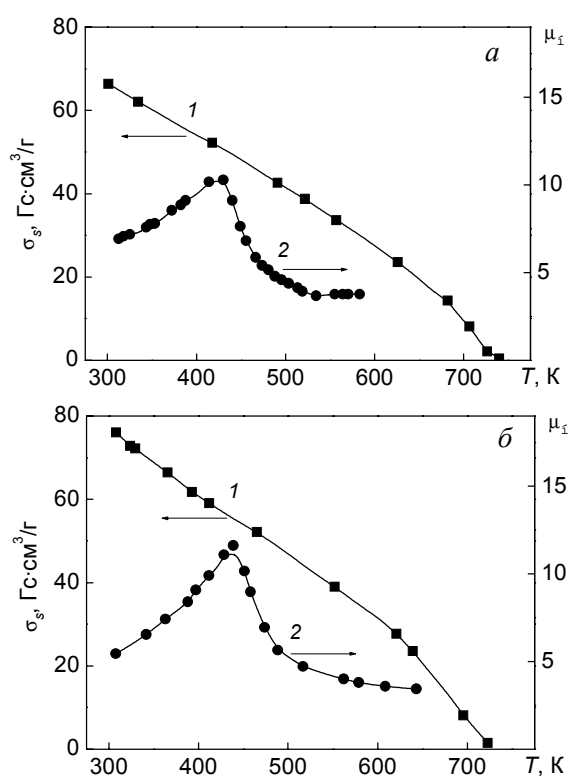


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma_s$  (1) и начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$  (2) ферритов  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  (а),  $\text{SrCoMnFe}_{16}\text{O}_{27}$  (б).

увеличение магнитной проницаемости, а затем резкое уменьшение до 4. Это указывает на присутствие спин-переориентационного перехода ПЛН – ОЛН при температуре 550 К, что на 50 К выше, чем температура этого перехода феррита  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ , приведенная в [3]. На кривой температурной зависимости магнитной проницаемости феррита стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  (рис. 2а, кривая 2) магнитная проницаемость в интервале температур от комнатной до 423 К увеличивается от 5 до 10, а затем она резко уменьшается до 4, то есть спин-переориентационный переход ПЛН – ОЛН у феррита стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  происходит при температуре 423 К, что на 127 К ниже, чем у феррита бария типа  $\text{Co}_2\text{W}$ .

Замещение 50% ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в ферритах бария и стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  привело к уменьшению температуры Кюри соответственно на 80 К (рис. 1б, кривая 1) и 82 К, а также к снижению температуры спин-переориентационного перехода ПЛН – ОЛН соответственно на 185 К (рис. 1б, кривая 2) и  $\approx 100$  К (таблица). Следует отметить, что температура перехода ПЛН – ОЛН у твердого раствора  $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$  по нашим данным равна 365 К, а по данным [3] она на 65 К меньше.

На кривой  $\mu = f(T)$  твердого раствора  $\text{BaCoCuFe}_{16}\text{O}_{27}$  на основе феррита бария  $\text{Co}_2\text{W}$ , в котором половина ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  замещена ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 1в, кривая 2), присутствуют два максимума. Вероятно, высокотемпературный максимум (580 К) обусловлен спин-переориентационным переходом ПЛН – ОЛН, а природа второго максимума (373 К) — неизвестна. Температура Нееля этого твердого раствора равна 740 К, то есть она лишь на 15 К меньше температуры Нееля феррита бария  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ . Замещение 50% ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  феррита стронция  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  ионами меди  $\text{Cu}^{2+}$  практически не привело к уменьшению температуры Нееля, а температура перехода ПЛН – ОЛН при этом уменьшилась на значительную величину (130 К) (таблица).

Замещение 50% ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  ферритов бария, стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  ионами марганца  $\text{Mn}^{2+}$  привело к уменьшению температуры Нееля соответственно на 67 и 20 К (таблица). При этом температура спин-переориентационного перехода ПЛН – ОЛН феррита бария уменьшилась на 107 К, а феррита стронция, наоборот, увеличилась на 16 К (рис. 2б, кривая 2). Замещение половины ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  ферритов бария и стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  ионами магния  $\text{Mg}^{2+}$  привело к уменьшению температуры Нееля этих ферритов соответственно на 45, 30 К и к уменьшению температуры спин-переориентационного перехода ПЛН – ОЛН соответственно на 257 и 130 К.

## **Выводы**

1. Проведен синтез твердых растворов на основе ферритов бария и стронция гексагональной структуры типа  $\text{Co}_2\text{W}$  ( $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ), в которых половина ионов  $\text{Co}^{2+}$  замещена ионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Исследована температурная зависимость их удельной намагниченности насыщения и начальной магнитной проницаемости, по

которым определены температуры Нееля и спин-переориентационного перехода “плоскость легкого намагничивания – ось легкого намагничивания”.

2. Установлено, что температура Нееля ферритов  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  равна соответственно 755, 735 К, а температура перехода ПЛН – ОЛН феррита стронция на 127 К меньше, чем у феррита бария (550 К). В связи с этим, большинство из исследованных твердых растворов на основе феррита бария  $\text{Co}_{2-x}\text{Me}_x\text{W}$  имеют температуру перехода ПЛН – ОЛН значительно выше комнатной температуры. В то же время, твердые растворы на основе феррита стронция типа  $\text{Co}_2\text{W}$  имеют температуру этого перехода вблизи комнатной температуры, хотя при замещении половины ионов  $\text{Co}^{2+}$  ионами двухвалентных металлов феррит бария проявляет большую склонность к уменьшению температуры перехода ПЛН – ОЛН, чем феррит стронция.

## **Литература**

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 504 с.
2. Крупица С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976, т. 1, 353 с.
3. Найден Е.П., Рябцев Г.И., Журавлев В.А., Голещихин В.И. Исследование анизотропии в системе  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$ . Сб. термодинамические и физико-химические свойства ферритов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987, с. 30 – 32.
4. Башкиров Л.А., Крисько Л.Я. и др. Влияние замещения ионов кобальта в ферритах типа  $\text{Co}_2\text{Z}$  ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) на температуру магнитного фазового перехода “плоскость – ось легкого намагничивания”. Материалы электронной техники, 2006, № 1, с. 44 – 47.
5. Winkler G. Die Bildung und Umfandigung Hexagonaler und trigonaler Magnetischer Phasen im Dreistoffsystem  $\text{BaO} - \text{MeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . 5<sup>th</sup> Intern. Symp on the Reactivity of Solids. Amsterdam, 1965, p. 572 - 581.
6. Винник М.А. Фазовые соотношения в системе  $\text{BaO} - \text{MeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Журн. неорг. химии, 1965, т. 10, № 10, с. 2137 – 2144.

***Башкиров Леонид Андреевич** — Белорусский государственный технологический университет (г. Минск), доктор химических наук, профессор. Специалист в области химии и термодинамики ферритов.*

***Костишин Владимир Григорьевич** — Московский государственный институт стали и сплавов (г. Москва), доцент, кандидат физико-математических наук. Специалист в области физики магнитных материалов.*

***Крисько Любовь Яковлевна** — Белорусский государственный технологический университет (г. Минск), кандидат химических наук, доцент. Специалист в области полупроводниковых материалов.*

**Летюк Леонид Михайлович** — Московский государственный институт стали и сплавов (г. Москва), профессор, доктор технических наук. Специалист в области технологии ферритовых материалов.

**Смоленчук Светлана Викторовна** — Белорусский государственный технологический университет (г. Минск), младший научный сотрудник. Специалист в области химии оксидных магнетиков.

**Стрыгин Александр Александрович** — Московский государственный институт стали и сплавов (г. Москва), аспирант. Специализируется в области технологии магнитожёстких ферритов.

**Шершавина Алла Александровна** — Белорусский государственный технологический университет (г. Минск), кандидат химических наук, доцент. Специалист в области поверхностных явлений.