

Б. И. ПОКРОВСКИЙ, А. К. ГАПЕЕВ, А. В. ПЕДЬКО,
Л. Н. КОМИССАРОВА, А. Н. ГОРЯГА

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ФЕРРИТОВ — ГАЛЛАТОВ МАГНИЯ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 17 VII 1970)

Введение редких элементов в ферриты позволяет менять их свойства и получать магнитные материалы с заданными рабочими характеристиками.

В этом отношении определенный интерес представляют галлийсодержащие ферриты. Как известно, галлий предпочтительно занимает тетраэдрические позиции в структуре шпинели. Это позволяет получать ферриты с высокой намагниченностью насыщения. Между тем поведение галлия в различных ферритах изучено весьма ограничено. Получены неполные данные по поведению галлия в ферритах лития, марганца, никеля и магнетита (¹⁻³). Поведение галлия в магниевом феррите, являющемся основным компонентом промышленных ферритов, вообще не исследовано.

В настоящей работе рассмотрены вопросы, связанные со строением и магнитными свойствами смешанных твердых растворов на основе феррита магния, в котором железо последовательно в широком интервале концентраций замещено на галлий.

Образцы системы $MgFe_{2-x}Ga_xO_4$ были приготовлены методом совместного осаждения аммиаком гидроокисей магния, железа и галлия из спиртовых растворов их нитратов. Смеси гидроокисей прокаливали при 700° и из окислов, образовавшихся при прокаливании, прессовали образцы в форме параллелепипедов размером $35 \times 5 \times 5$ мм, которые спекали на воздухе при 1300° в течение 5 час. и при 1200° 10 час. После отжига ферриты медленно охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Химическая однородность полученных материалов была проконтролирована методом микрорентгеноспектрального анализа на приборе «Сомеса MS-46».

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-1 (излучение $Co K_\alpha$, скорость движения счетчика $1/4$ град/мин в шкале 2θ). Измерение интегральной интенсивности дифракционных максимумов производили по суммарному числу импульсов, регистрировавшихся измерительной системой дифрактометра за время прохождения счетчиком углового интервала, занимаемого соответствующим отражением на рентгенограмме. При этом вводили поправку на фон, замерявшийся до и после каждого отражения. Рентгенограммы снимали 3—4 раза, значения интенсивностей усредняли. Ошибка определения интегральных интенсивностей 1—3% для сильных и средних отражений и 4—6% для слабых.

Определение распределения катионов в кристаллической решетке ферритов проводилось на основании зависимости, связывающей интенсивность дифракционных отражений с параметрами кристаллической структуры соединения (*). Для каждого образца смешанного феррита были измерены интенсивности первых линий шпинельной структуры в интервале значений суммы $\Sigma h^2 + k^2 + l^2$ от 8 до 80. Экспериментальные результаты обработаны по методу наименьших квадратов*. Ошибка в оценке распределения

* Расчет по методу наименьших квадратов выполнен на ЭВМ БЭСМ-3. В процессе счета отыскивали минимум функции $\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(I_i - I_{ip})^2}{\sigma^2}$, где I_i экспериментальные значения интенсивности линии, I_{ip} — расчетные, σ — дисперсия определения интенсивности каждой линии, n — число отражений.

каждого катиона по *A*- и *B*-положениям составляет $\pm 0,03$. Среднее значение *R*-фактора 3%.

Намагниченность ферритов измеряли баллистическим методом в интервале температур от температуры жидкого гелия до температуры Кюри. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры и магнитные свойства смешанных шпинелей $MgFe_{2-x}Ga_xO_4$

Состав, <i>x</i>	Параметр решетки, $A \pm 0,002$	Распределение катионов						Намагниченность насыщения, μ_B	Точка Кюри, °К
		А-положение			В-положение				
		Mg	Fe	Ga	Mg	Fe	Ga		
0,0	8,376	0,13	0,87	—	0,87	0,13	—	0,93	680
0,2	8,352	0,04	0,80	0,19	0,99	1,00	0,01	2,06	580
0,4	8,346	0,01	0,60	0,39	0,99	1,00	0,01	2,07	437
0,6	8,340	0,05	0,46	0,49	0,95	0,94	0,11	1,76	336
1,0	8,332	0,09	0,23	0,68	0,91	0,77	0,32	0,82	149
1,2	8,320	0,11	0,15	0,74	0,89	0,65	0,46	0,26	<78
2,0	8,277	0,14	—	0,86	0,86	—	1,14	—	—

В всем интервале концентраций от $MgFe_2O_4$ до $MgGa_2O_4$, наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов смешанных ферритов со структурой шпинели. Параметр решетки в пределах твердого раствора меняется со значительными отклонениями от правила Вегарда, что связано с одновременным изменением катионного состава как в *A*-, так и в *B*-подрешетках.

Соединения $MgFe_2O_4$ (4) и $MgGa_2O_4$ (5) имеют структуру почти полностью обращенных шпинелей со степенью обращения, близкой к 0,1. Размещение двух- и трехвалентных катионов в узлах кристаллической решетки смешанных ферритов остается практически таким же, как в исходных фазах. В то же время галлий проявляет значительную склонность к размещению в тетраэдрических узлах катионной подрешетки. Следствием этого является резкое увеличение намагниченности для твердых растворов, содержащих 0,2—0,6 м.д. галлия.

Сопоставление результатов рентгеноструктурного и магнитного анализов показывает, что для смешанных ферритов в пределах $x = 0 - 0,6$ практически справедлива предложенная Неелем модель магнитного упорядочения (6). Имеется хорошее соответствие между экспериментальными значениями намагниченности и вычисленными по модели Нееля на основании катионного распределения.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить взаимосвязь между строением и магнитными параметрами смешанных ферритов-галлатов магния.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Lenglet, Rev. Chim. Min., 2, 217 (1965). ² M. Lensen, Ann. Chem., 4, 931 (1959). ³ L. R. Maxwel, S. J. Pickart, Phys. Rev., 92, 1120 (1954). ⁴ А. П. Ерастов, Ю. Г. Саксонов, Сборн. Ферриты и бесконтактные элементы, Минск, 1963. ⁵ J. H. Weidenborner, Acta crystallogr., 20, 761 (1966). ⁶ L. Neel, Ann. Phys., 3, 137 (1948).