

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ

## ФЕРРИТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 16 IV 1951)

Ферриты ряда двухвалентных металлов, как известно, кристаллизуются в кубической структуре. Кристаллическая решетка ферромагнитных ферритов Co, Ni, Cu, Mn, Fe и в известной мере Mg является решеткой обращенной шпинели. Неферромагнитные ферриты Zn и Cd имеют структуру типа нормальной шпинели.

Ферриты могут быть легко синтезированы различными методами<sup>(1)</sup>. В наших исследованиях был использован метод реакции в твердой фазе.

Форестье и Веттер показали, что температура Кюри смешанных ферритов  $(\text{Ni, Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  уменьшается по мере увеличения содержания в них цинка<sup>(2)</sup>. На основании работ советских физиков (Н. А. Акулова, С. В. Вонсовского, Е. Н. Кондорского, А. С. Займовского и др.) известно, что при приближении к точке Кюри начальная магнитная проницаемость ферромагнетика увеличивается вследствие уменьшения констант магнитной анизотропии и магнитострикции. Таким образом, снижая температуру Кюри ферритов, можно было ожидать увеличения их начальной проницаемости в определенном интервале температур. В связи с этим были изучены твердые растворы ферромагнитных  $(\text{NiFe}_2\text{O}_4, \text{CuFe}_2\text{O}_4, \text{MnFe}_2\text{O}_4, \text{MgFe}_2\text{O}_4)$  и неферромагнитных  $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4, \text{CdFe}_2\text{O}_4)$  ферритов\*.

Зависимость некоторых свойств этих твердых растворов от концентрации неферромагнитного феррита показана на рис. 1—3. Характер полученных закономерностей является общим как для остальных бинарных растворов ферромагнитного и неферромагнитного ферритов, так и для многокомпонентных твердых растворов, содержащих один или два неферромагнитных феррита<sup>(3)</sup>. Как видно из рисунков, твердые растворы (смешанные ферриты) с максимальной начальной проницаемостью имеют весьма низкую температуру Кюри и минимальную, практически равную нулю, магнитострикцию, т. е. для этих составов, как отмечает Сноек, реализуются условия: константа магнитострикции  $\lambda = 0$  и константа кристаллографической анизотропии  $K = 0$ .

Необходимо, однако, подчеркнуть, что рассматриваемые смешанные ферриты представляют собой твердые растворы ферромагнетика и антиферромагнетика  $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CdFe}_2\text{O}_4)$ . С увеличением содержания в них антиферромагнетика уменьшается энергия обменного взаимодействия, и поэтому точка Кюри перемещается в область более низких температур. Одновременно с этим, вследствие увеличения числа антипараллельно ориентированных спинов, должно происходить уменьшение энергии магнитного спин-орбитального и спин-спинового

\* Уже после того как нами были получены этим путем материалы с начальной проницаемостью порядка 500—1000 гаусс/эрст., была опубликована работа Сноека об аналогичных опытах, произведенных в Голландии<sup>(3,4)</sup>.

взаимодействия, что приводит к уменьшению магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции. Очевидно, что для составов, близких к переходу от ферромагнитных твердых растворов к антиферромагнитным, должно осуществляться условие  $K \sim 0$  и  $\lambda \sim 0$ .

Таким образом, в любом ряду твердых растворов ферромагнетика и антиферромагнетика должны быть составы, обладающие высоким значением начальной проницаемости. Такого рода твердые растворы могут быть реализованы, если они кристаллизуются в структуре, имеющей два или более кристаллографических положения для катионов с некомпенсированными спинами. Эти условия соблюдаются в рассматриваемых смешанных ферритах, а также в твердых растворах манганатов перовскитовой структуры (6).

В свете изложенных выше соображений очевидно несостоятельность попытки Сноека (4) объяснить высокое значение магнитной проницаемости смешанных ферритов без учета перехода из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное.

В табл. 1 приводятся концентрации ферромагнитного и неферромагнитного ферритов в твердых растворах с максимальной начальной проницаемостью и размеры двухвалентных катионов этих ферритов.

Из таблицы видно, что чем больше радиусы двухвалентных катионов и, следовательно, чем больше постоянная решетки, тем при меньшем содержании неферромагнитного феррита в твердом растворе наблюдается максимум проницаемости и переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное. Действительно, это можно наблюдать в

Рис. 1. Зависимость температуры Кюри  $\theta$  (1, 2, 3) и магнитострикции насыщения  $\lambda_s$  (4, 5) некоторых твердых растворов ферритов от концентрации неферромагнитного феррита. 1 — (Ni, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $t_{об} = 1250^\circ$  (4 часа); 2 — (Cu, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $t_{об} = 1000^\circ$  (4 часа); 3 — (Cu, Cd) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $t_{об} = 1060^\circ$  (4 часа); 4 — (Ni, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $t_{об} = 1300^\circ$  (4 часа); 5 — (Cu, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $t_{об} = 1000^\circ$  (4 часа) ( $t_{об}$  — температура обжига; в скобках указывается время выдержки при максимальной температуре)

ряду смешанных ферритов (Ni, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Cu, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и (Mn, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, где по мере увеличения радиуса иона ( $r_{Ni} < r_{Cu} < r_{Mn}$ ) концентрация антиферромагнита уменьшается (70, 60, 50). То же самое подтверждается для смешанных ферритов (Ni, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и (Ni, Cd) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также (Cu, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и (Cu, Cd) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Таблица 1

Формула твердого раствора	Радиусы двухвалентных катионов ферритов в Å	Состав в мол. %	
		ферромагнитный феррит	неферромагнитный феррит
(Ni, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,78 (Ni); 0,83 (Zn)	30	70
(Ni, Cd)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,78 (Ni); 1,03 (Cd)	40	60
(Cu, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,83 (Cu); 0,83 (Zn)	40	60
(Cu, Cd)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,83 (Cu); 1,03 (Cd)	50	50
(Mn, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,91 (Mn); 0,83 (Zn)	50	50

Интересные результаты были получены при исследовании системы  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вначале были рассмотрены составы, у которых отношение  $\text{NiO} : \text{ZnO} = 3 : 7$ . Среди них находится смешанный феррит  $(\text{Ni}_{0,3} \text{Zn}_{0,7}) \text{Fe}_2\text{O}_4$ , отличающийся максимальной начальной проницаемостью. Оказалось, что как слева, так и справа от линии смешанных ферритов  $(\text{Ni}, \text{Zn}) \text{Fe}_2\text{O}_4$  в треугольнике  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в некотором интервале концентраций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит увеличение температуры Кюри, константы магнитострикции и намагниченности и одновременное уменьшение магнитной проницаемости составов (см. табл. 2).

Обширные физико-химические исследования ферритов, выполненные Н. А. Тороповым и А. И. Борисенко (7-9), позволили объяснить полученные закономерности. В системе  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , кроме непрерывного ряда твердых растворов I рода  $(\text{Ni}, \text{Zn}) \text{Fe}_2\text{O}_4$ , образуются твердые растворы II рода, компонентами которых в одной части системы являются смешанные ферриты и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и в другой — смешанные ферриты и окислы Ni и Zn. В твердых растворах  $(\text{Ni}_{0,3} \text{Zn}_{0,7}) \text{Fe}_2\text{O}_4 - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с увеличением окиси железа увеличивается как относительное количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , так и их число в тетраэдрических положениях. Согласно теории Нееля (10), намагниченность насыщения в этих составах должна увеличиваться. „Доля“ ферромагнетизма при этом повышается, а поэтому температура Кюри и магнитострикция растут, а магнитная проницаемость уменьшается.

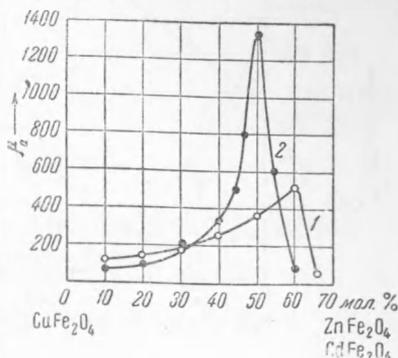


Рис. 2. Зависимость начальной магнитной проницаемости твердых растворов  $(\text{Cu}, \text{Zn}) \text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $(\text{Cu}, \text{Cd}) \text{Fe}_2\text{O}_4$  от концентрации неферромагнитного феррита. 1 —  $(\text{Cu}, \text{Zn}) \text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $t_{\text{об}} = 1000^\circ$  (4 часа); 2 —  $(\text{Cu}, \text{Cd}) \text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $t_{\text{об}} = 1060^\circ$  (4 часа)

Таблица 2

Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в мол. % для составов, у которых отношение $\text{NiO} : \text{ZnO} = 3 : 7$	Начальн. магнитная проницаемость в гаусс/эрст.	Намагниченность насыщения при 10—20° в гауссах	Т-ра Кюри в °С	Магнитострикция насыщения $\lambda_s \cdot 10^8$
35	42	244	222	—
40	84	250	195	—
42	127	304	180	—
44	145	340	—	5,9
46	290	335	147	4,5
48	640	260	138	4,4
50	1200	205	110	1,0
52	660	—	113	2,5
54	580	210	132	—
56	240	—	210	—
60	72	290	310	—

В твердых растворах, образованных смешанными ферритами и окислами Ni и Zn, по мере увеличения содержания этих окислов происходит уменьшение ионов железа в октаэдрических положениях (9). Это также приводит к увеличению температуры Кюри, магнитострикции и намагниченности и к уменьшению магнитной проницаемости. При температуре обжига 1300—1320° и содержании окиси железа меньше 44 мол. % образуется гетерогенная смесь. Как и следовало ожидать, намагниченность насыщения и проницаемость гетерогенных смесей по мере увеличения содержания окислов Ni и Zn уменьшается. Пока остается непонятным наблюдающееся при этом некоторое увеличение температуры Кюри.

На рис. 4 приводится зависимость начальной магнитной проницаемости от состава в тройной системе NiO — ZnO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

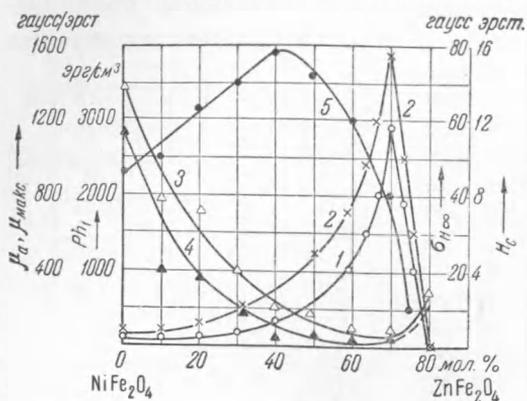


Рис. 3. Зависимость магнитных проницаемостей  $\mu_a$  (1) и  $\mu_{\max}$  (2), коэрцитивной силы  $H_c$  (3), потерь на гистерезис за 1 цикл при индукции в 1000 гаусс  $Ph_1$  (4) и намагниченности насыщения на 1 г при  $t = 20 - 25^\circ$  ( $\sigma_{\text{нас}}$ ) (5) твердых растворов (Ni, Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> от концентрации неферромагнитного феррита ( $t_{\text{об}} = 1300^\circ$ , 4 часа)

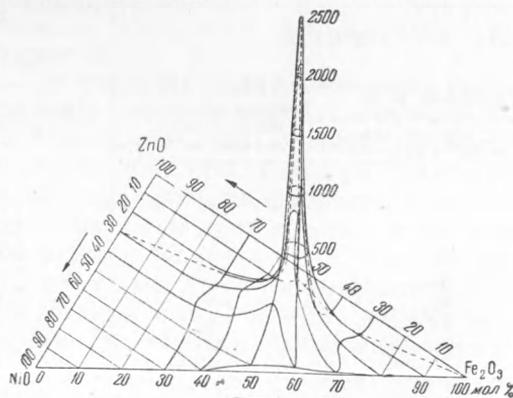
Если рассматривать треугольник концентраций, образованный не окислами, а самими ферритами (два ферромагнитных и один неферромагнитный или один ферромагнитный и два неферромагнитных), то в таком треугольнике должен находиться не один состав, у которого соблюдается условие  $\lambda \sim 0$  и  $K \sim 0$ , а ряд таких составов, лежащих на линии, соединяющих стороны треугольника.

Благодаря высокому значению удельного сопротивления и магнитной проницаемости эти ферриты получили применение при высоких частотах<sup>(11)</sup>.

Автор выражает глубокую признательность проф. Я. Г. Дорфману за обсуждение основных вопросов на протяжении почти всей многолетней работы.

Основные магнитные измерения были выполнены в лаборатории Ленинградского политехнического института проф. Е. Г. Шрамкова

Рис. 4. Зависимость начальной магнитной проницаемости в системе NiO — ZnO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от состава ( $t_{\text{об}} = 1380^\circ$ , 4 часа)



при участии Л. Л. Крапивенского, которым автор выражает свою благодарность.

Поступило  
24 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. П. Будников и А. С. Бережной, Реакция в твердых фазах, 1949.
- <sup>2</sup> H. Forestier et M. Vetter, C. R., 209, 164 (1939).
- <sup>3</sup> J. Споек, Philip's technische Rundschau, 12, 353 (1946).
- <sup>4</sup> J. Споек, New Developments in Ferromagnetic Materials, 1947.
- <sup>5</sup> Г. А. Смоленский, Авт. свид. № 82085 от 19 VI 1948.
- <sup>6</sup> G. H. Jonker and J. H. van Santen, Physica, 16, 3, 337 (1950).
- <sup>7</sup> Н. А. Торопов и А. И. Борисенко, ДАН, 63, № 6 (1948); 71, № 1 (1950).
- <sup>8</sup> Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц и А. И. Борисенко, ДАН, 66, № 5 (1949).
- <sup>9</sup> Н. А. Торопов и А. И. Борисенко, ДАН, 76, № 1 (1951).
- <sup>10</sup> L. Neel, Ann. de Phys., 3, 137 (1948); C. R., 230, 190 (1950); 230, 375 (1950).
- <sup>11</sup> K. E. Lattimer and H. V. Macdonald, Proc. I. E. E., 97, 56, 257 (1950).