

Н. А. СМОЛЬКОВ, В. А. ЕРЕМКИНА

## ВЛИЯНИЕ МАГНИЕВОГО АЛЮМИНАТА НА СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО ФЕРРИТА

### Введение

В технике сверхвысоких частот получили широкое распространение неметаллические магнитные материалы на основе твердых растворов ферритов и алюминатов [1,2].

Как ферриты, так и алюминаты никеля, кобальта, магния, марганца, меди, цинка и кадмия имеют структуру шпинели, причем у ферритов параметр решетки  $a$  значительно выше, чем у соответствующих алюминатов [3]. Для твердых растворов указанных ферритов и алюминатов структура также остается шпинельной, при этом для растворов  $NiAl_xFe_{2-x}O_4$  параметр решетки  $a$  меняется линейно [4,5].

Первые рентгеноскопические исследования структуры  $MgFe_2O_4$  показали, что феррит магния имеет структуру обращенной шпинели [6].

На основании этих данных можно было предполагать что магнитный момент молекулы магниевого феррита  $m_s$ , согласно теории Нелея [7], должен быть равным нулю, поскольку ион  $Mg^{2+}$  имеет магнитный момент  $2S_{Mg^{2+}} = 0\mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора).

Измерения намагниченности насыщения  $MgFe_2O_4$  показали, что  $m_s$  не равен нулю [8—11] и зависит от способа термообработки: в феррите, отожженном при  $700^\circ$ ,  $m_s = 1,1\mu_B$ , а закаленном при  $1250^\circ$   $m_s = 1,4\mu_B$ . Следовательно,  $MgFe_2O_4$  имеет неполностью обращенную структуру, в случае  $m_s = 1,1\mu_B$  структура феррита имеет 11% нормальной структуры, что соответствует формуле  $Fe_{0,89}Mg_{0,11}(Fe_{1,11}Mg_{0,89})O_4$ , а в случае  $m_s = 1,4\mu_B$  — 14%, что соответствует формуле  $Fe_{0,86}Mg_{0,14}(Fe_{1,14}Mg_{0,86})O_4$ . Нейтронографические исследования  $MgFe_2O_4$ , обожженного при  $1315^\circ$  в течение двух часов, показали, что возврат к нормальной структуре составляет около 12% [12], а обожженного при  $1500^\circ$  — 10% [13].

Нейтронографическое [13] и рентгенографическое [14] исследование растворов  $MgAl_xFe_{2-x}O_4$  показали, что ионы  $Al^{3+}$  занимают в растворах места В. Бэкон [15] утверждает, что детальное рассмотрение

данных дифракции нейтронов на  $MgAl_2O_4$  приводит к заключению, что магниевый алюминат имеет неполностью нормальную структуру, так как наблюдается небольшой сдвиг в сторону обращенной шпинели, однако точность измерений интенсивностей не позволяет сделать определенные выводы.

С увеличением в растворе концентраций магниевое алюмината число ионов  $Al^{3+}$  ( $2S_{Al^{3+}} = 0\mu_B$ ) в местах  $B$  увеличивается. Это ведет к структурной нормализации, связанной с заменой ионов  $Fe^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  в местах  $A$ . Поэтому парциальные ионные намагниченности в местах  $A$  и  $B$  падают и, следовательно, ослабевает взаимодействие  $AB$ . В результате этого магнитный момент  $m_s$  падает от  $1,1\mu_B$  для  $MgFe_2O_4$  до  $0,3\mu_B$  для  $MgAlFeO_4$  [11], а точка Кюри  $\theta_k$  этих составов снижается от  $+300$  до  $-30^\circ$  соответственно [13].

В настоящей работе исследовалось влияние магниевое алюмината на магнитные, электрические и высокочастотные свойства магниевое феррита.

### Технология изготовления образцов

Для проведения указанных исследований нами были изготовлены составы  $MgO \cdot xAl_2O_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3$ , где  $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  и  $1,00$ . В качестве исходных материалов были использованы окиси  $MgO$ , алюминия  $Al_2O_3$  и железа  $Fe_2O_3$ .

Помол и перемешивание шихты производились мокрым способом в шаровых мельницах в течение 48 часов. При размоле в качестве жидкости использовался спирт-сырец. После помола шихта просушивалась и протиралась через сито. При прессовании изделий в шихту добавлялся поливиниловый спирт (8% от веса шихты). Прессование изделий производилось при давлении  $3000 \text{ кг/см}^2$ . Обжиг проводился по режиму: подъем температуры от комнатной по  $100^\circ$  в час с выдержкой в течение трех часов при  $350^\circ$  для выжигания пластификатора. Температура спекания достигла  $1300^\circ$  и выдерживалась 3 часа.

### Статические магнитные характеристики

Изучение начальной и максимальной магнитных проницаемостей  $\mu_0$  и  $\mu_{\max}$ , коэрцитивной силы  $H_c$ , остаточной индукции  $B_r$  и максимальной индукции  $B_m$ , достигнутых при измерении на баллистической установке при комнатной температуре, показали, что с увеличением в растворе магниевое алюмината все пять характеристик уменьшаются. При  $x = 0,50$  проницаемости  $\mu_0$  и  $\mu_{\max}$  практически близки к единице, поэтому составы с  $x = 0,75$  и  $1,00$ , являющиеся немагнитными, в дальнейшем нами не исследовались. Результаты измерений  $\mu_0$ ,  $\mu_{\max}$ ,  $H_c$ ,  $B_r$  и  $B_m$  даны для составов с  $x = 0; 0,25$  и  $0,50$  на рис. 1 и 2.

### Удельное электросопротивление

Измерение удельного электросопротивления  $\rho$  производилось на цилиндрических образцах (диаметр 17,0 мм, высота 6,5 мм) с помощью мостового метода. Торцовые поверхности образцов для создания лучшего контакта и однородности электрического поля по се-

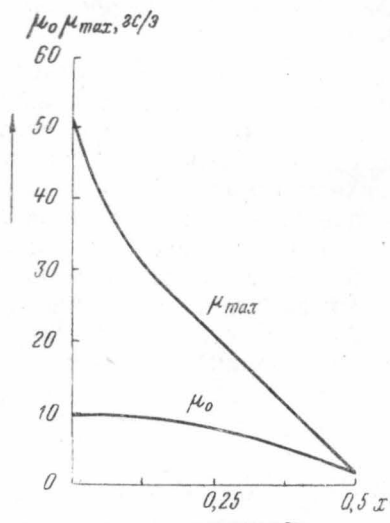


Рис. 1. Зависимость начальной и максимальной магнитных проницаемостей  $\mu_0$  и  $\mu_{max}$  растворов  $MgO \cdot x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3$  от состава

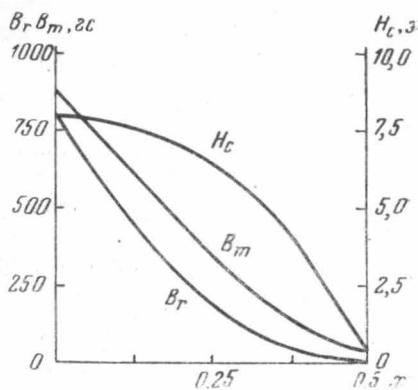


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$ , остаточной и максимальной индукций  $B_r$ ,  $B_m$  растворов  $MgO \cdot x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3$  от состава

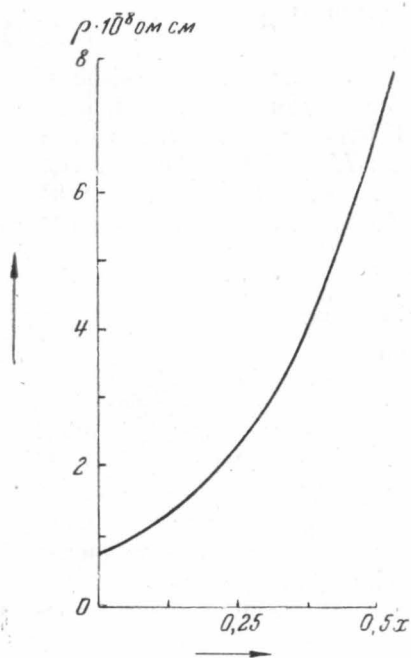


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления растворов  $MgO \cdot x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3$  от состава

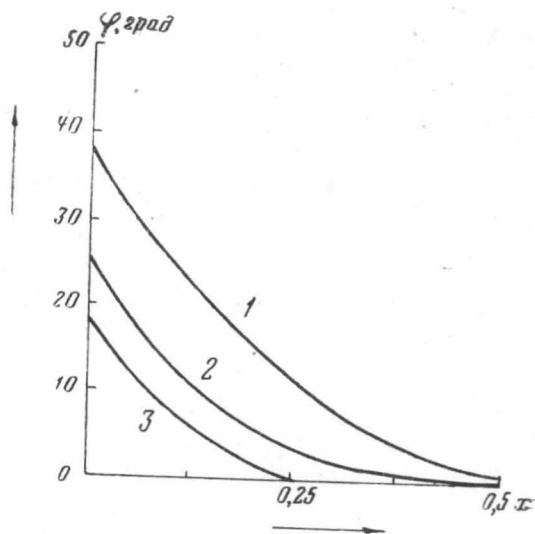


Рис. 4. Кривые—изотермы зависимости угла вращения плоскости поляризации  $\varphi$  растворов  $MgO \cdot x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3$  от состава при различных температурах: 1—20°, 2—170°, 3—300° при фиксированном внешнем магнитном поле  $H$  (460э)

чению образца были покрыты с помощью вжигания серебром\*. Результаты измерений представлены на рис. 3.

Как видно из приведенной кривой, удельное электросопротивление растворов увеличивается с повышением концентраций алюмината магния. Это явление можно объяснить тем, что, как известно, электропроводность ферритов обусловлена переходом электронов между соседними ионами различной валентности, находящимися в одинаковых кристаллографических позициях [16]. Увеличение в растворе концентрации алюмината ведет к уменьшению доли двухвалентных ионов  $Mg^{2+}$  и увеличению числа ионов  $Al^{3+}$  в местах *B*. Благодаря такому замещению ионов требуется большая энергия активации  $\epsilon$  для перехода электронов между ионами  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , то есть электросопротивление растворов растет с концентрацией алюмината. Это изменение электросопротивления выражается законом

$$\rho = \rho_{T \rightarrow \infty} \cdot e^{\epsilon/kT},$$

где  $\rho_{T \rightarrow \infty}$  — удельное электросопротивление при бесконечно большой температуре,  $\epsilon$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура по Кельвину.

Проведенные нами измерения температурной зависимости удельного электросопротивления исследуемых растворов показали, что  $\epsilon$  увеличивается от 0,19 эв для  $MgFe_2O_4$  до 0,50 эв для  $MgO \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,5Fe_2O_3$ .

### Эффект Фарадея на частоте 9370 Мгц

С помощью ранее описанной методики [17] был изучен эффект Фарадея в ферритах на частоте 9370 Мгц. Исследуемые образцы ферритов имели вид цилиндров длиной 55 мм и диаметром 5 мм. Из кривых рис. 4 видно, что величина  $\varphi = \varphi(H)$  при  $H = 460$  э понижается с увеличением в растворе концентрации алюмината или температуры образцов, что соответствует результатам теоретических исследований [18].

### Необратимый фазовый сдвиг в ферритах на частоте 9370 Мгц

С помощью стандартной методики нами были изучены фазовый сдвиг  $\Delta\varphi$  и затухание  $\delta$  на частоте 9370 Мгц (рис. 5). Образцы ферритов имели вид стрелок толщиной 5 мм и длиной 10 см. Стрелки крепились вплотную к узкой стенке волновода ( $d = 0$ ). В результате исследования установлено, что необратимый фазовый сдвиг уменьшается с увеличением в растворе алюмината, как это показано на рис. 6 для фиксированного поля (600 э). Добротность феррита  $Q$  также уменьшается с концентрацией в растворе алюмината (рис. 7), а поле, вызывающее ферромагнитный резонанс, сдвигается в сторону слабых полей — как это показано на рис. 8. Последнее можно объяснить снижением намагниченности растворов.

\* Сравнением результатов, полученных на образцах, покрытых серебром, методами вжигания и вакуумного распыления, установлено, что вжигание серебра не приводит к существенному изменению электросопротивления.

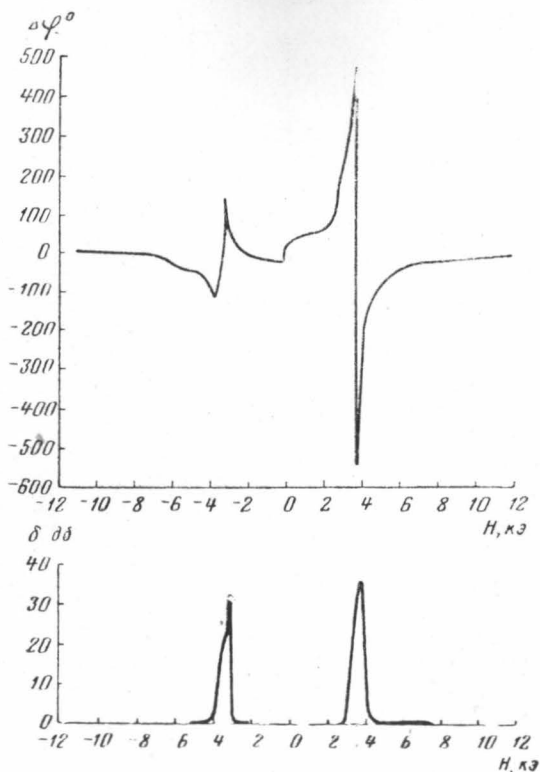


Рис. 5. Зависимость сдвига фазы  $\Delta\varphi$  и затухания  $\delta$  для прямой (+) и обратной (-) волн, проходящих через образец раствора  $\text{MgO} \cdot 0,25 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,75 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

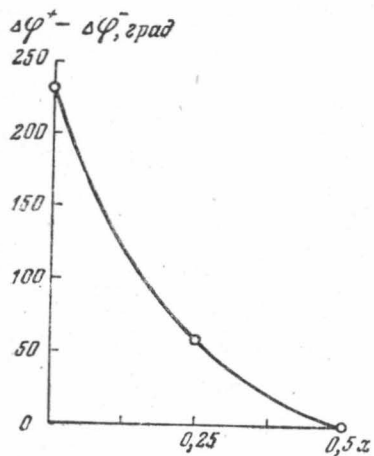


Рис. 6. Зависимость необратимого фазового сдвига  $\Delta\varphi^+ - \Delta\varphi^-$  растворов  $\text{MgO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3$  от состава при фиксированном поле (600э)

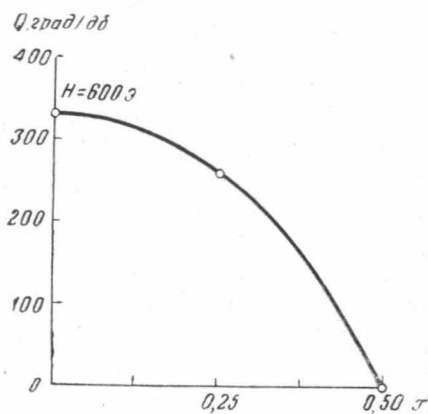


Рис. 7. Добротность ферритов  $Q$  в зависимости от состава растворов

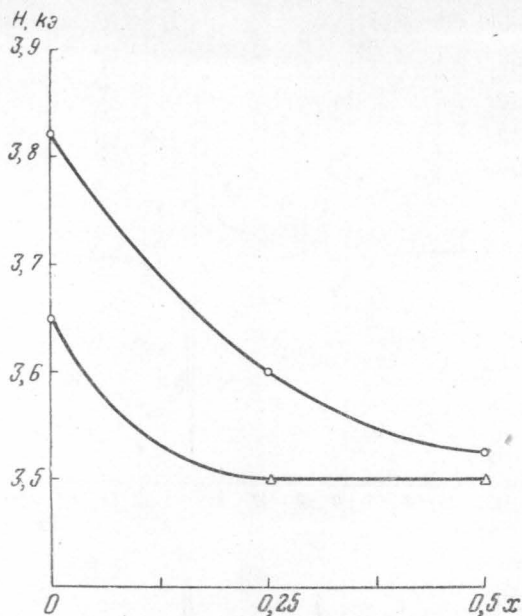


Рис. 8. Смещение резонансного поля для прямой (+) и обратной (-) волн в зависимости от состава растворов

### Выводы

В исследованных твердых растворах магнитного феррита и алюмината с увеличением концентрации магниевого алюмината начальная и максимальная магнитные проницаемости  $\mu^0$  и  $\mu_{\max}$ , коэрцитивная сила  $H_c$ , остаточная и максимальная индукции  $B_r$ ,  $B_m$ , угол вращения плоскости поляризации  $\varphi$ , необратимый фазовый сдвиг  $\Delta\varphi^+ - \Delta\varphi^-$ , добротность  $Q$  и значение резонансного поля для прямой (+) и обратной (-) волн уменьшаются.

С повышением температуры угол вращения плоскости поляризации  $\varphi$  растворов уменьшается.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts F. J. Phys. et radium, **12**, 305, 1951.
2. Van Uitert L., Schafer J., Hogan C. J. Appl. Phys., **25**, 7, 925, 1954.
3. Verwey E., Heilmann E. J. Chem. Phys., **15**, 4, 174, 1947.
4. Maxwell L., Pickart S. Phys. Rev., **92**, 5, 1120, 1953.
5. Гортер Е. В. УФН, **57**, 3, 435, 1955.
6. Barth T., Posniak E. Z. Kristallogr., **82**, 325, 1932.
7. Neel L. Ann. phys., **3**, 137, 1948.
8. Gorter E. Nature, **165**, 4203, 798, 1950; Compt. Rend., **230**, 192, 1950.
9. Pauthenet R., Bochirol L. J. Phys. et radium, **12**, 249, 1951.
10. Jones G., Roberts F. Proc. Phys. Soc. B, **65**, 390, 1952.
11. Гортер Е. В. УФН, **57**, 2, 279, 1955.
12. Corliss L., Hastings J., Brockman F., Phys. Rev., **90**, 6, 1013, 1953.

13. Васон G., Roberts F. Acta Crystallogr., 6, 1, 57, 1953.
14. Васон G., Welch A. Acta Crystallogr., 7, 4, 361, 1954.
15. Бэкон Дж. Дифракция нейтронов. ИЛ, М., 1957.
16. Verwey E. Nature, 144, 3646, 327, 1939.
17. Смольков Н. А., Моргунов Н. Н. Стеблин В. Е. Вестн. МГУ, № 2, 89, 1956.
18. Hogan C. Bell. System. Techn. J., 31, 1, 1952; Rev. Mod. Phys., 25, 1, 253, 1953.

Поступила в редакцию  
12.7 1958 г.

Кафедра  
магнетизма