

Полупроводниковая керамика – магнитная ферриты

Лекция 18

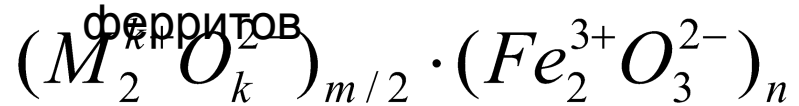
магнетоплюмби
т



Общая характеристика ферритов

Ферриты – это оксидные магнитные материалы со структурой ионных кристаллов, относящиеся к классу не полностью скомпенсированных антиферромагнетиков

Состав



где M – характеризующий металл, k – его валентность, m и n – целые числа

моноферрит

Немагнитные цинковый $ZnO \cdot Fe_2O_3$ и кадмиевый

остальные – имеют невысокие магнитные свойства и редко применяются в технике

биферриты и

полиферриты

1 Феррошпинели – ферриты со структурой природного минерала шпинели $MgAl_2O_4$.

2 Феррогранаты – ферриты со структурой минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$.

3 Гексаферриты – ферриты с гексагональной структурой, изоморфной структуре минерала магнетоплюмбита $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$.

4 Ортоферриты – ферриты с ромбически искаженной структурой минерала

бразильского шпинели - смешанные сульфиды (селениды) хрома и двухвалентных металлов

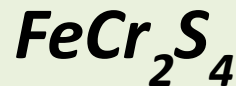
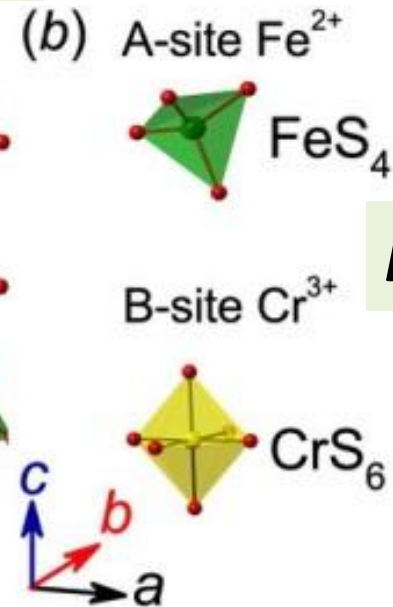
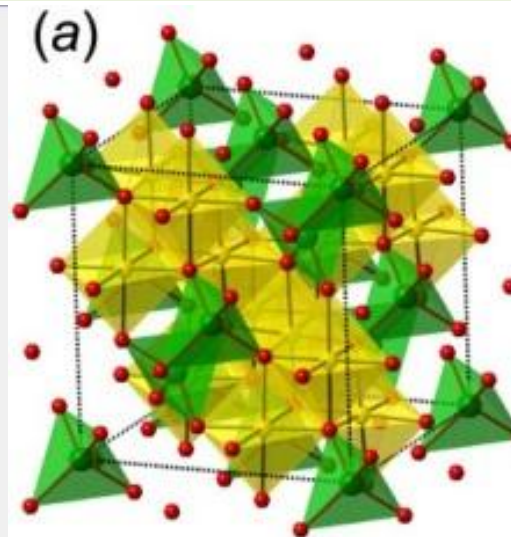
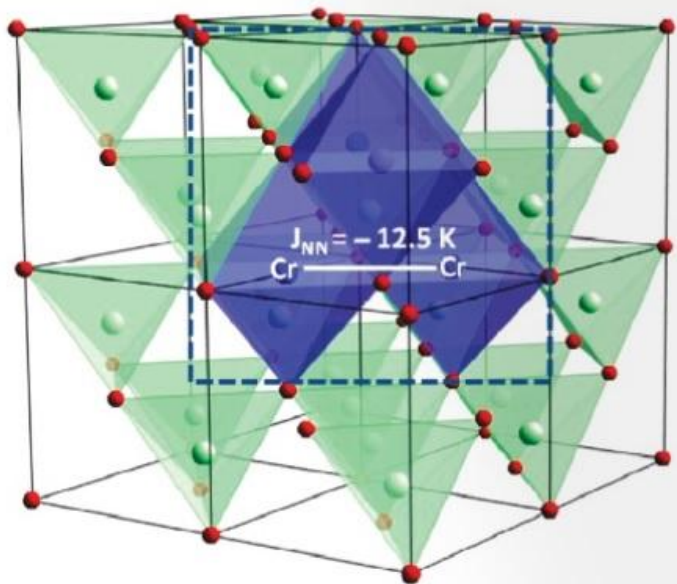
халькогенидные шпинели

тетрасульфиды дихрома железа и кобальта ($FeCr_2S_4$ и $CoCr_2S_4$) имеют самые высокие среди магнитных полупроводников температуры магнитного упорядочения (170 и 227 К соответственно)

тетрахалькогениды дихрома-меди ($CuCr_2X_4$, $X=S, Se$) являются ферромагнетиками с T_C выше комнатной и обладают металлической

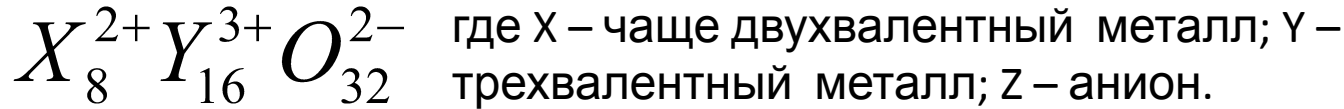
Температура магнитного упорядочения ферромагнетика $CuCr_2Se_4$ составляет

Соединение $ZnCr_2Se_4$ является антиферромагнетиком
На рис. Se – красный, Zn, Cr – зеленый и синий

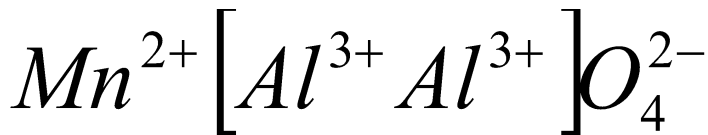
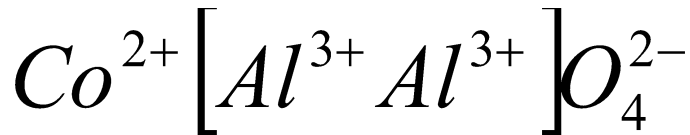
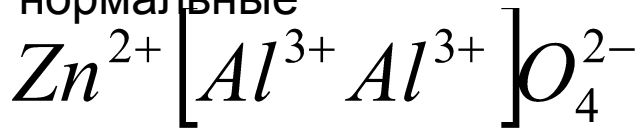


Структура шпинели

В плотноупакованной решетке шпинели различают два типа пустот: тетраэдрические и октаэдрические.

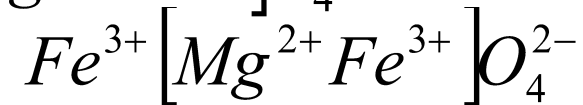
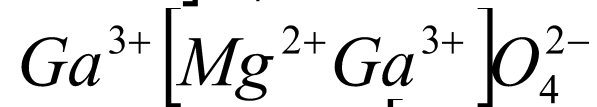
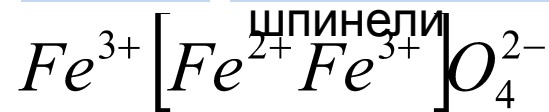


прямые или нормальные



Тип пустот А занят катионами одного сорта, а пустоты В –

$Y[XY]O_4$ обратные (обращенные)



в октаэдрических пустотах половина позиций занята одним металлом, а другая половина – вторым металлом или катионы одного и того же металла разной валентности

Степень обратности характеризуется коэффициентом обратности λ где χ - число катионов X, перешедших в октаэдрические позиции $\lambda = \frac{\chi}{8}$

Как распределяются катионы в шпинели

факторы, определяющим размещение катионов в решетке шпинели:

- тип (природа) межатомных связей
- диаметр и заряд катиона
- электронная конфигурация катионов (степень заполнения 3d- и 4d-оболочек)
- электростатическое поле решетки

5 групп катионов по склонности к заполнению окта и тетра позиций:

1 Ионы с полностью заполненной d-оболочкой (3d и 4d) имеют тенденцию к образованию ковалентных связей и занятию тетра-позиций: *Cu, Zn, Ag, Cd, Sn*.

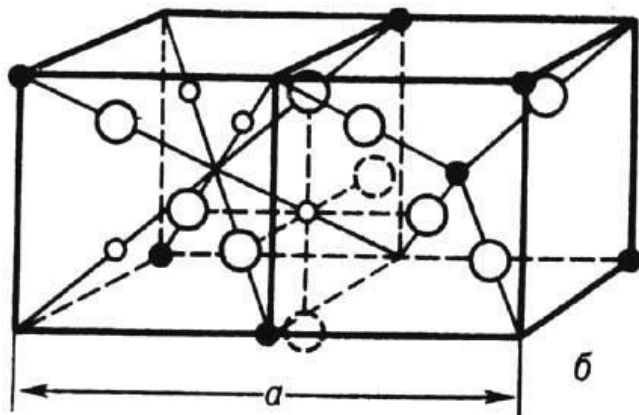
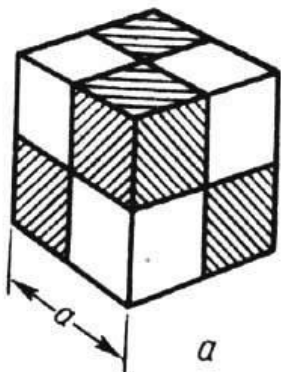
2 Ионы с электронной конфигурацией благородных газов (заполнены K- и L-оболочки) не имеют определенной склонности к занятию кристаллографических позиций (*Li, Al, Mg*). Титан, несмотря на это, стремится занять окта-позиции, вероятно, из-за большого заряда (Ti^{4+}) и ионного радиуса.

3 Ионы с наполовину заполненными 3d-оболочками (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+}) имеют сферическое распределение заряда, могут практически с одинаковой вероятностью занимать окта- и тетра-позиции.

4 Ионы, имеющие 3d³- и 3d⁸-конфигурации, чаще всего заполняют октаэдрические кристаллографические позиции (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+}).

5 Остальные ионы переходных металлов могут занимать как тетра-, так и окта-позиции.

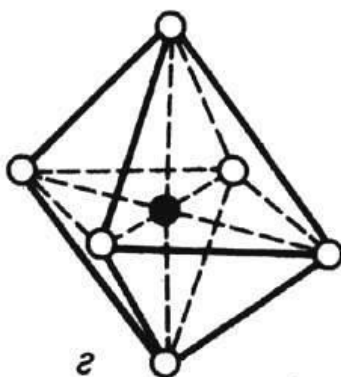
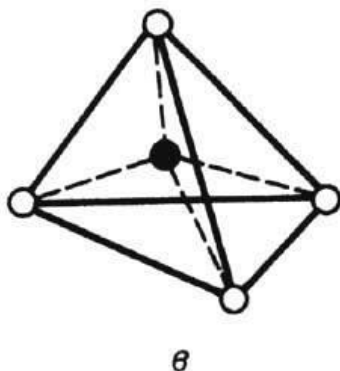
Феррошпинели – основа для получения ферритов



плотнейшая кубическая
гранецентрированная упаковка
анионов O^{2-} с замещением
катионами M^{2+} и Fe^{3+}
1/8 тетраэдрических
и 1/2 октаэдрических пустот

Л. Неель: кристаллическая
решетка

шпинели состоит из двух
подрешеток.
Одна образована ионами металла в
тетраэдрических пустотах (подрешетка
A), другая – ионами металла в
октаэдрических пустотах (подрешетка B).



Кристаллическая структура ферритов-шпинелей: **а** – схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры, разделённой на 8 октантов; **б** – расположение ионов в смежных октантах ячейки; белые кружки – анионы O^{2-} , образующие остов решётки, чёрные – катионы в октаэдрических и тетраэдрических позициях; **в** – катион в тетраэдрическом окружении; **г** – катион в октаэдрическом окружении

Нормальная, обратная и смешанная феррошпинели

Простая феррошпинель - в ее состав входит только один двухвалентный ион

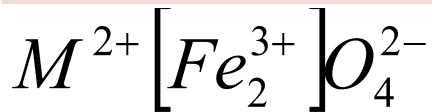
MFe_2O_4 , где M – катион двухвалентного металла (исключение составляет феррит одновалентного лития – $Li_2O \cdot 5Fe_2O_3$)

смешанные феррошпинели: твердый раствор двух шпинелей, одна из которых

не обязательно ферромагнитная
никель-цинковые ($Ni_{1-x}Zn_xO \cdot Fe_2O_4$)

марганец-цинковые ($Mn_{1-x}Zn_xO \cdot Fe_2O_4$)

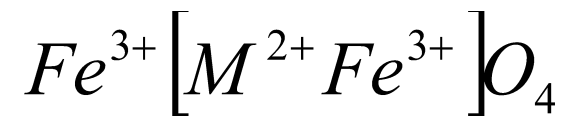
нормальные ферриты-шпинели $Zn^{2+}[Fe^{3+}Fe^{3+}]O_4$, $Cd^{2+}[Fe^{3+}Fe^{3+}]O_4$ – не ферромагнитны. В нормальных шпинелях все 8 ионов M^{2+} располагаются в А-узлах, а все 16 ионов Fe^{3+} – в В-узлах, т.е. их структурная формула имеет вид



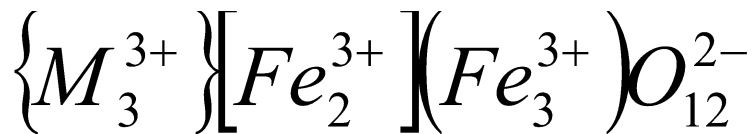
Ферриты – обратные шпинели, например, $Fe^{3+}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$ – ферромагнитны

Структуру обратной шпинели имеют ферриты Mg , Fe , Co , Ni , Li , Cu . В обратных шпинелях 8 ионов Fe^{3+} занимают А-узлы, остальные 8 ионов Fe^{3+} и 8 ионов M^{2+} находятся в В-узлах, располагаясь в них статистически беспорядочно.

Изменяя скорость охлаждения ферритов, можно получать структуры с различной степенью



Ферриты со структурой граната

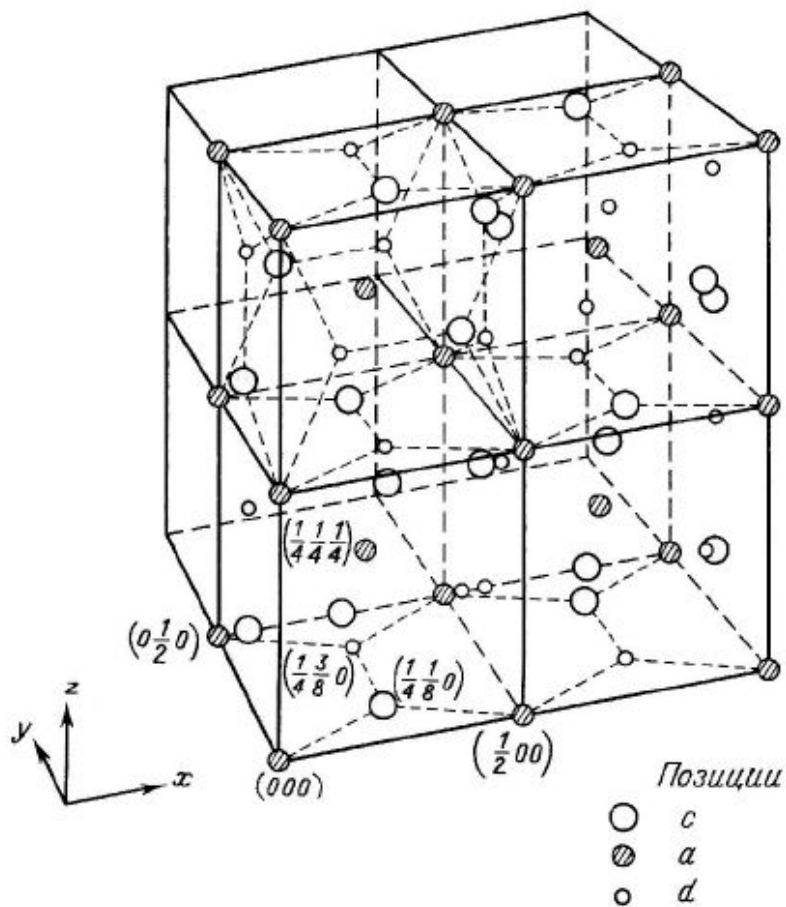


где M – редкоземельный элемент или иттрий, скобки {}, [], () означают соответственно 24c-, 16a-, 24d-позиции

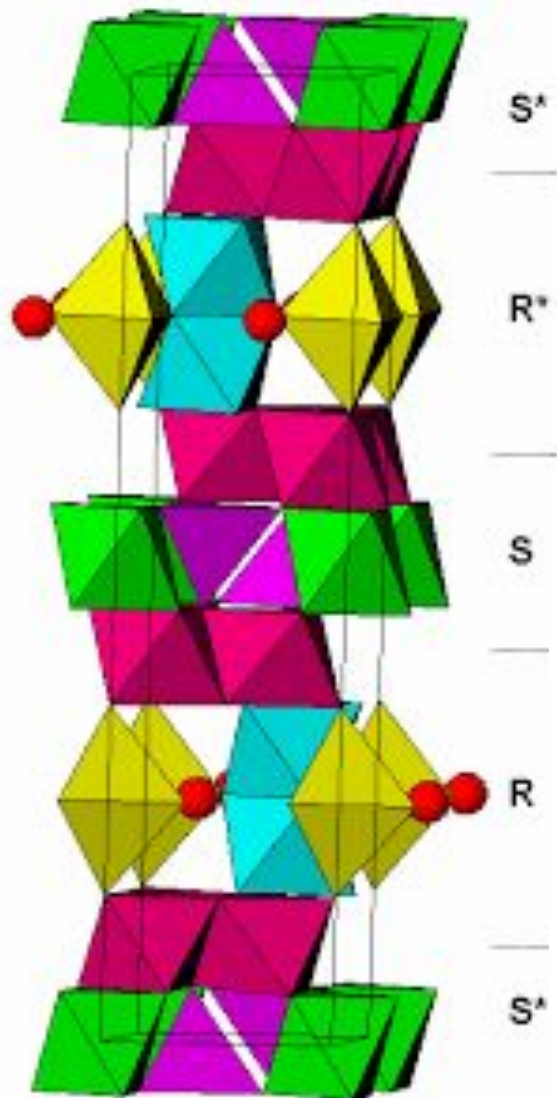
Кристаллическая решетка феррогранатов кубическая объемноцентрированная.

Ионы кислорода O^{2-} образуют немагнитную матрицу с катионными позициями трех типов: тетраэдрические (24d), октаэдрические (16a) и додекаэдрические (24c).

радиус редкоземельного иона (додекаэдрического) не должен превышать 0.114 нм



Гексаферриты



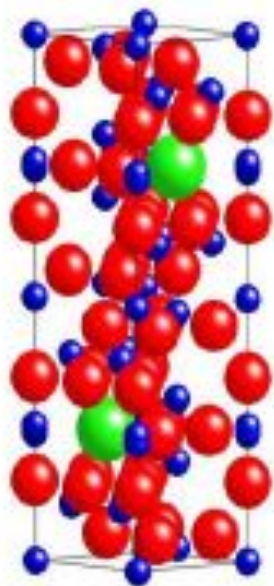
Гексаферрит типа М

Обозначение	Химическая формула	Структура элементарной ячейки	Количество слоев кислорода
M	$BaFe_{12}O_{19}$	RSR*S*	10
W (M+S)	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	RSSR*S*S*	14
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	3 (ST)	18
Z (M+Y)	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	RSTSR*S*T*S*	22
X (2M+S)	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	3(RSR*S*S*)	36
U (2M+Y)	$Ba_4Me_{12}Fe_{36}O_{60}$	RSR*S*T*S*	16

Гексагональная структура природного минерала

магнетоплюмбита

$MFe_{12}O_{19}$ где M – ион Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} или Co^{2+}

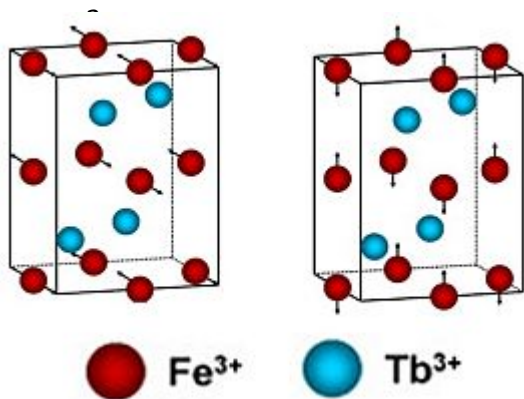
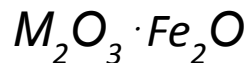


три типа катионных позиций:
тетраэдрические, октаэдрические и гексаэдрические

- : ion O^{2-}
- : ion Ba^{2+}
- : ion Fe^{2+}

Гексаферриты представляют в виде усложненной шпинели, состоящей из шпинельных (S) и гексагональных (H) блоков

Ортоферриты



Имеют орторомбическую кристаллическую решетку и являются искаженной модификацией структуры типа перовскита – $CaTiO_3$

Искажение кубической структуры связано с нарушением размерных соотношений ионов и особенностями их электронной конфигурации

ортоферрит гадолиния обладает ферромагнитными свойствами

Технология получения ферритов

Сырьевые компоненты. Оксиды железа

Вюстит имеет кубическую решетку и никогда не соответствует составу FeO , так как обладает нестехиометрией по кислороду. Магнитными свойствами вюстит не обладает и в технологии ферритов не применяется.

Магнетит Fe_3O_4 – имеет структуру обращенной шпинели. Проявляет слабые свойства ферримагнетизма. Магнетит встречается в природе. Легко окисляется кислородом воздуха, поэтому при получении феррита необходима равновесная атмосфера в интервале 400–1400 °С, которая может быть создана, например, смесью CO_2 и CO .

Гематит Fe_2O_3 . Известны четыре кристаллических модификации гематита: α , γ , δ и β . Две последние при 110 °С переходят в α - Fe_2O_3 (β – на поверхности частиц), поэтому в технологии ферритов не используются.

Основным сырьем для ферритов служит α - Fe_2O_3 . Она имеет ромбоэдрическую решетку (изотипную корунду), парамагнитна.

Модификация γ - Fe_2O_3 имеет дефектную структуру кубической шпинели с катионными вакансиями, обладает антиферримагнитными свойствами (как и δ - Fe_2O_3); всегда присутствует в сырье совместно с α - Fe_2O_3 и играет большую роль в синтезе ферритов.

γ - Fe_2O_3 – метастабильная фаза и при нагревании она легко переходит в магнетит.

Технология получения ферритов

Сырьевые компоненты. Оксиды марганца

Манганозит MnO имеет кубическую решетку (подобно вюстити). При нагревании в разных условиях образует высшие оксиды Mn_3O_4 , Mn_2O_3 . Разложения MnO до 1700 °С практически не наблюдается

Гаусманит Mn_3O_4 – наиболее устойчивая форма, в которую переходят все высшие и низшие оксиды марганца. Оксид имеет три полиморфные модификации. Для образования феррита важны две из них: β со структурой деформированной шпинели и γ -кубическая. Переход β в γ модификацию Mn_3O_4 происходит при 1160–1170 °С. Mn_2O_3 переходит в Mn_3O_4 при температуре выше 925 °С. Промышленность не выпускает Mn_3O_4

Курнакит Mn_2O_3 имеет также несколько кристаллических модификаций и в производстве применения не имеет.

в качестве исходного компонента используют $MnCO_3$

Исходным сырьем для изготовления магнитной керамики являются оксиды или гидроксиды соответствующих металлов, либо их соли в виде карбонатов, нитратов и оксалатов.

решающее значение имеет чистота сы

рья

Синтез ферритов

- 1) из порошков оксидов твердофазный
- 2) путем термического разложения
- 3) из гидроксидов или карбонатов солей, полученных соосаждением

твердофазн

чистые
тонкоизмельченны
е

прессуют в брикеты

обжигают в
окислительной

брикеты дробят,
измельчают,
добавляют

формируют

изделия

обжигают

разложени

смешивают
кристалло-

при 300–320°C
соли

прокаливают
при

повторно

бри

обжиг при 900–1000 °C

измельчают,
добавляют

формируют

изделия

соосажден

осаждают смесь гидрокси
дов

Осадок промывают,
фильтруют
и сушат

брикетирую

прокаливают при 500–1000°

брикеты дробят и
измельчают,

добавляя
формируют изде

лия

Синтез гексаферритов

получение

оксид железа (III), карбонат стронция и стеклообразующая добавка, растворимая в воде (H_3BO_3 , Bi_2O_3 , или SiO_2)

доводят до плавления в течение 2 часов при температуре 1200–1500 °С

закаливают расплав раскаткой между металлическими пластинами

из аморфного порошка формуют

нагревают брикет до температуры, на 100 °С меньше конечной за 1 час

в течение часа доводят до температуры обжига 550–1250 °С

термообработка 2

травление 10% раствором органической кислоты (уксусной CH_3COOH) при 80 °С для выделения наночастиц гексаферрита

осадок декантируют в магнитном поле, промывают и высушивают при 70 °С

добавляют

пластификаторы
формуют

изделия

Формование изделий

три основных способа формования:

- полусухое прессование при малом содержании пластификатора (до 10 мас.%)
- пластичное формование (протяжка, трамбовка) при содержании пластификатора до 20 мас.%

В качестве пластификатора обычно применяют растворы органических полимеров (поливиниловый спирт, эфиры целлюлозы и др.) или нагретых до плавления твердых пластификаторов (парафин, искусственный воск).

Отклонение от равномерного распределения пластификатора может привести к появлению в изделиях дефектов: трещин, неравномерной усадки, пониженной прочности и в итоге к снижению магнитных характеристик.

Метод вырубki изделий из прокатанной ферритовой

ленты - гибкая эластичная лента с высокой плотностью (достигается подбором связующих компонентов, например, каучук) и условиями прокатки гранулированного ферритового порошка или тестообразной ферритовой массы.

Высота сердечников при вырубке определяется толщиной прокатанной ферритовой ленты.

Термообработка

сушку или выжигание пластификатора со спеканием керамики не совмещать!



приводит к разрушению

Для удаления пластификатора изделие помещают в порошковую засыпку из талька или глинозема медленном нагревании пластификатор в расплавленном состоянии переходит в засыпку температуру поднимают до 120 °C – парафин испаряется
Окончательно пластификатор удаляют при температуре около 180 °C

Обжиг при 1000–1400°
C
в печах с карбидо-кремниевыми нагревателями
Изделия с подсыпкой глинозема устанавливают на шамотные подставки или на бомзы из феррита
создают соответствующую газовую среду
Mn – Zn ферриты 1200–1400 °C
в слабоокислительной среде
Mn – Zn ферриты 1250–1400 °C
в контролируемой атмосфере

Mn – Zn ферриты

до 1000 °С – твердые растворы Fe_2O_3 и Mn_2O_3 ;

свыше 1000 °С – структуру типа шпинели $MnFe_2O_4$

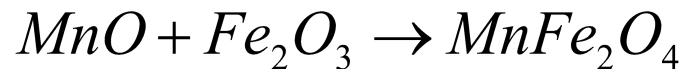
при охлаждении в интервале 900–1000 °С происходит окисление марганца $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$

может происходить даже в отсутствие кислорода и быть следствием электронных переходов между ионами Mn и

Fe приводит к распаду шпинели на немагнитные фазы Mn_2O_3 и

Fe_2O_3

- при правильно подобранной среде

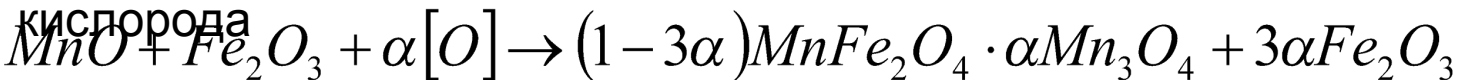


- с недостатком кислорода



- при небольшом избытке

кислорода



- при дальнейшем избытке кислорода шпинель распадается

чтобы получать структуру типа шпинели, необходимо при охлаждении поддерживать равновесное для нее парциальное давление кислорода

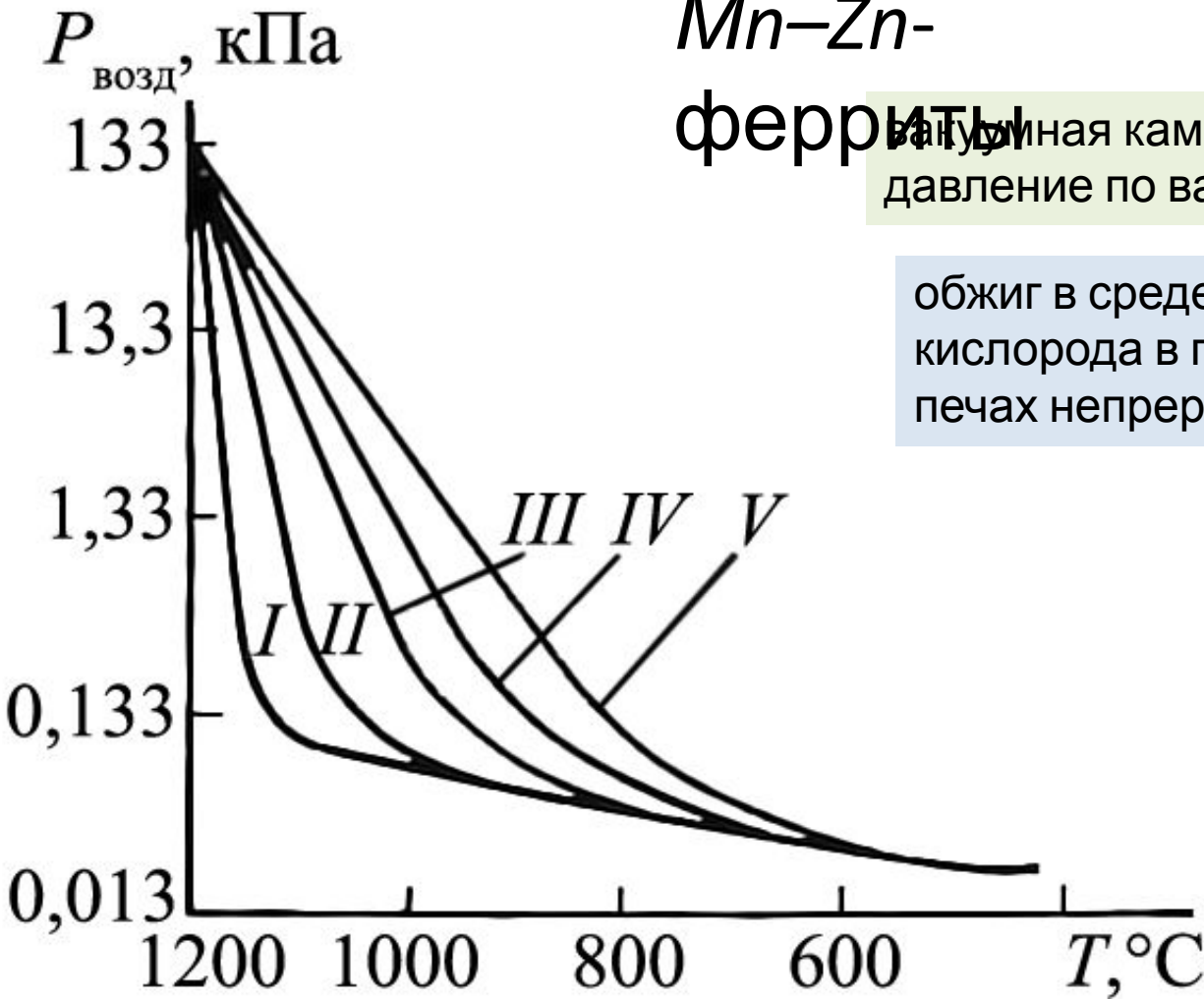
Mn-Zn-

ферриты

вакуумная камера, в которой снижается давление по вакуумной программе

обжиг в среде из смеси азота и кислорода в герметичных туннельных печах непрерывного действия

1150–1200°C: 0.65–20
КПа
200 °C: 0.27–0.027
КПа



Типовые программы давления воздуха в печи в зависимости от температуры при охлаждении изделий из Mn-Zn ферритов

Смесь CO_2 -CO в данном случае не

подходит

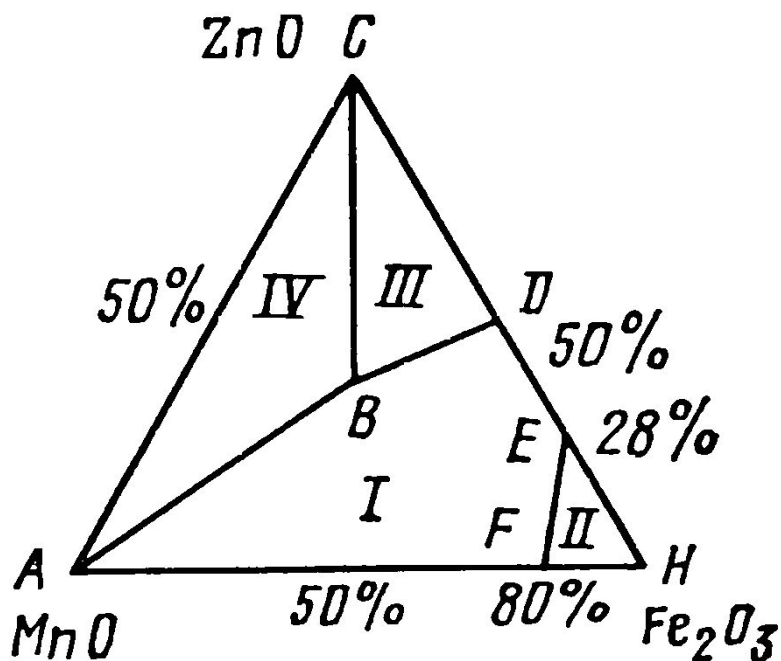
Mn–Zn-ферриты

- сохранение марганца в шпинели в двухвалентном состоянии;
- соблюдение стехиометрического соотношения двух- и трех-валентных ионов железа;
- определенное содержание железа в феррите при содержании Fe_2O_3 до 50 % магнитная проницаемость возрастает, проходит через максимум, а затем падает

Условия синтеза должны обеспечивать соотношение:

$$mFe_2O_3 \cdot nMnO \cdot pFeO \cdot gZnO$$

где m, n, p, g – молярные проценты и $m+n+p+g=100\%$ ($m=50$; $24 < n < 38$; $0.3 < p < 7.5\%$; g – остальное).



Промышленные марки ферритов имеют 52–54 мол. % Fe_2O_3

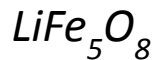
Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса

твердые растворы в системе $MgO-MnO-Fe_2O_3$ с введением добавок оксидов Mn, Li, Cu, Co

Для ферритов с ППГ необходимо, чтобы в исходном материале была высокая магнитно-кристаллическая анизотропия и концентрация локальных неоднородностей и искажений кристаллической решетки, определяющих специфический характер перемещения граничных слоев доменов
усадка феррита при спекании (более 8–10 %)

Промышленное распространение получили две химические системы ферритов со структурой шпинели: $Mg-Mn$ и $Li-Na$

Лучшими свойствами обладают составы ферритов, для которых характерен недостаток Fe^{3+} и избыток двухвалентных металлов Mg и Mn по отношению к стехиометрическому составу

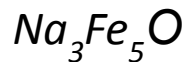
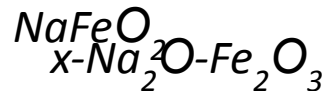


в окта- и тетраэдрических позициях Li^+ и Fe^{3+} , валентность отличается на две единицы, увеличение кристаллической анизотропии



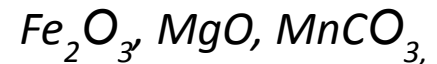
низкая

ортоферрит



9

исходные компоненты:



Li_2CO_3
0.5–0.8% лимонной

3–5% ПВО 10%-ной

концентрации, сушка до 150–180 °

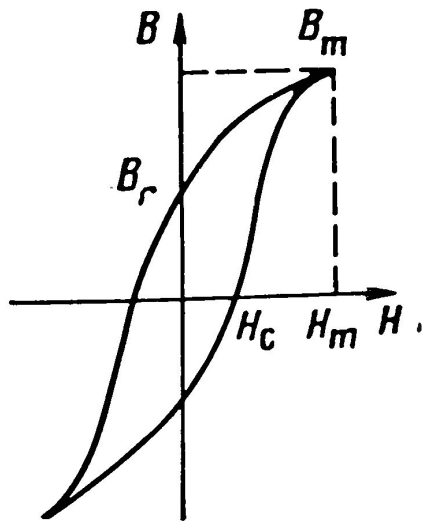
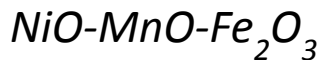
Спекание изделий при 1100–1250°

С в окислительной среде

моноферри прямоугольность ПГ

Свойства промышленных ферритов

Магнитомягкая
керамика



Округлая петля
магнитного
гистерезиса
 $B_r/B_m = 0.3 \div 0.6$

Применяют в
импульсных
трансформаторах

применяются в радиочастотном диапазоне и в слабых полях, где справедлив эмпирический закон Рэлея:

$$\mu = \mu_H (1 + \alpha_H H)$$

где μ_H – начальная магнитная проницаемость, α_H – коэффициент амплитудной нестабильности в области линейного участка зависимости μ от H . В слабых полях μ возрастает линейно с H

наибольшая магнитная проницаемость

Свойства некоторых промышленных ферритов с округлой петлей гистерезиса

Тип феррита	μ_n при $T=20^\circ\text{C}$	μ_{\max}	$B, \text{ Тл при } H_m=800 \text{ А/м } T=20^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	Область применения
Ni-Zn	100 ÷ 2000	7000	0.25 ÷ 0.44	$10 \div 10^8$	Антенны, индуктивные элементы, трансформаторы
Ni-Zn	9 ÷ 50	170	0.15 ÷ 0.30	$10^4 \div 10^6$	Фильтры, линии задержки. Высокочастотные сумматоры мощности
Ni-Zn	1100 ÷ 1700	4600	0.16 ÷ 0.20	$10 \div 10^2$	Датчики температур систем пожарной сигнализации
Mn-Zn	3000	6500	0.37	0.5	Элементы запоминающих устройств
Mn-Zn	2000 ÷ 10000	–	0.27 ÷ 0.37	$0.1 \div 10^3$	Магнитные головки

феррогранаты

$Y_3Fe_5O_{12}$ с различными добавками

$MgO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$

$MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$

$MgO-MnO-Fe_2O_3$

Для СВЧ-диапазона

μ_{max} – максимальная магнитная проницаемость,

B – магнитная индукция, Тл(Гс)

B_r – остаточная магнитная индукция, Тл(Гс)

H_m – напряженность магнитного поля, А/м (Э).

Материалы с

наличие двух устойчивых положений остаточной индукции $+B_r$ и $-B_r$ на петле гистерезиса при высоком соотношении B_r/B_m .

Тип феррита	B_m , Тл при $H_m = 80$ А/м	B_r , Тл	ρ , Ом·м	Область применения
Mg-Mn-Ca	-	0.19 ÷ 0.27	2.103	Переключающие, запоминающие, логические элементы и устройства
Li-Na	-	0.20 ÷ 0.32	1.106	
Mg-Mn	-	0.16 ÷ 0.23	5.104	
Ni-Zn-Cu	0.21 ÷ 0.39	0.15 ÷ 0.22	1.105	

Магнитожесткие ферриты на основе гексаферритов

	Марка	$H_{Aэфф}$ (кЭ) ±5%	ΔH (кЭ)	$f_{кр}$ (ГГц) ±10%	ϵ' ±6%	$tg\delta_{\epsilon} \cdot 10^4$	T_c (°C)	H_c (кЭ)	ρ (г/см ³)
$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	06СЧА3В	14.0	≤2.5	60	18.0	≤10	350	0.8	5.00
	05СЧА4В	15.8	≤1.5	60	19.0	≤8	450	0.6	5.20
	04СЧА12В	24.0	≤2.0	75	18.0	≤8	320	1.5	5.00
	03СЧА2В	31.0	≤2.5	90	17.0	≤10	260	2.0	4.95
$SrO \cdot 6Fe_2O_3$	03СЧАВ	35.0	≤1.5	110	16.0	≤10	220	3.0	4.90

H_a – амплитудное значение переменного магнитного поля, А/м (Э)

$f_{кр}$ – частота, при которой тангенс угла магнитных потерь материала равен 0.1,

H_c – коэрцитивная сила, А/м (Э).

ГОСТ 19693-74 Материалы магнитные. Термины и определения,

ГОСТ 19880-74 Электротехника. Основные понятия. Термины и определения.

Области применения магнитной керамики: радиоэлектроника, радиотехника, телевизионные устройства, радиолокационные приборы, радиорелейные системы связи, элементы памяти в компьютерах, постоянные магниты

Оксидные терморезисторы

нелинейная зависимость электрического сопротивления материала от температуры окружающей среды

применение в регулирующей, следящей, автоматической и другой электронной аппаратуре

могут обладать как положительным (позисторы) так и отрицательным температурным коэффициентом сопротивления

позисто

ρ
с ростом температуры
растёт сопротивление

термисто

ρ
с ростом температуры
сопротивление падает

$BaTiO_3$

- низкотемпературные (предназначенные для работы при температурах ниже -100°C),
- среднетемпературные (от -100 до 237°C)
- высокотемпературные (выше 300°C)

от 625 до 1025°

С

Требования к материалам терморезисторов

- в промышленных терморезисторах необходимо обеспечить чисто электронную (дырочную) проводимость и исключить ионную. Наличие ионной составляющей приводит к нестабильности в работе на постоянном токе;
- неизменность химического и фазового состава в рабочем диапазоне температур;
- наименьший разброс в значениях проводимости σ и энергии активации ΔE в условиях серийного производства. Не меньшее значение имеет малая чувствительность свойств к случайным и технологическим примесям;
- воспроизводимость свойств и возможность изменения номинала в широком диапазоне численных значений за счет изменения процентного соотношения компонентов;
- во многих случаях иметь возможно большее значение энергии активации ΔE ; возможность серийного производства разных форм и размеров терморезистивных изделий (стержни, диски, шайбы, бусинки, пластины и т.д.);
- достаточная механическая прочность;
- терморезисторы должны иметь хороший омический контакт с материалом контактных слоев. Материал контактной площадки не должен образовывать переходных зон, дающих выпрямляющий эффект. Сопротивление ТР не должно зависеть от направления тока.

Технология терморезисторов

переработка шихт исходных компонентов производится в этиловом спирте 24 часа
Для получения пресс-порошка применяют распылительную сушку предварительный синтез при 600–700 °С медно-марганцевые системы спекаются при 900–1000 °С, никель-марганцевые – при 1240–1280 °С, $MnO-NiO-CoO$ при 1300–1320 °С

от 2.5 до 5 изделий металлизуют серебряной пастой с последующим ее вжиганием

Скорость охлаждения после нанесения контактного слоя влияет на электрические характеристики изделия: ускорение охлаждения понижает электросопротивление

удельная теплота испарения этилового спирта в 2.6 раза меньше,

пневматические форсунки при давлении сжатого воздуха 0.1–0.2 МПа