УДК 621.8.03

Л.И. Гречихин, Н.Г. Куць
Минский государственный высший авиационный колледж, Беларусь
Луцкий национальный технический университет, Украина
Тел.: 0660821228; E-mail – Kuts_n@mail.ru

ФЕРРИТЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Установлена структура ферритов-шпинелей и ферритов-гранатов на наноуровне. Электрические и магнитные свойства ферритов определяются концентрацией свободных двухатомных оксидов металлов, обладающих мощным встроенным электрическим моментом. Обосновано явление охлаждения ферритов в резонансных условиях под влиянием внешнего воздействия магнитных волн земного магнетизма.
Ключевые слова: *ферриты, кластеры, магнитная проницаемость, электрическая проницаемость, ферримагнитный резонанс.*

1. Введение.

Ферриты, как твердое тело представляют собой магнитную керамику. Различают магнито-мягкие и магнито-жесткие ферриты. Магнито-мягкие ферриты широко используются в разного рода катушек индуктивностей, дросселей, трансформаторов, магнитных антенн и других высокочастотных магнитопроводов. Магнито-жесткие ферриты применяются в качестве постоянных магнитов в приборах и устройствах.

Технология изготовления и различные сферы применения магнитной керамики в основном базируются на экспериментальных данных. Теоретический анализ преимущественно основан на работах Нееля [1], который на основе данных рентгеноструктурного анализа предложил рассматривать структуру ферритов в виде встроенных двух решеток: металлической и кислородной. Рентгеноструктурный анализ действительно позволяет установить, каким образом в твердом теле расположены отдельные атомы, так как рассеяние рентгеновского излучения происходит на отдельных атомах. Реально твердое тело формируется не отдельными атомами, а отдельными молекулами, кластерами и кластерной решеточной структурой [2].

2. Цель и задачи.

Чтобы совершенствовать технологию получения магнитных диэлектриков с нужными свойствами для их применения в разных областях техники следует рассмотреть структуру, свойства и возможные применения с позиций кластерного строения твердого тела. Такой подход в физике твердого тела прочно сформировался в процессе рассмотрения твердого тела на наноразмерном уровне. В этой связи была поставлена *цель*: установить структуру и свойства разных магнитных керамик на наноразмерном уровне, и решение следующих *задач*: - установить структуру магнито-мягких и магнито-жестких ферритов; - каким образом формируются молекулы оксидов разных металлов; - как образуются сложные молекулы; - почему сложные молекулы создают кластерные образования; - к чему приводит межкластерное взаимодействие в ферритах; - рассмотреть электрические и магнитные свойства ферритов; - выяснить какие процессы происходят при распространении электромагнитных волн в ферритах; - обосновать широкое применение ферритов в различных видах техники.

3. Основная часть и результаты роботы.

Строение ферритов. Ферриты составляют группу ферромагнитных веществ, обладающих очень малой проводимостью и называемых поэтому магнитодиэлектриками. Магнито-мягкие ферриты это в основном феррошпинели, химический состав которых $MeO \cdot Fe_2O_3$, где в качестве оксидов металла применяются NiO, CoO, MnO, MgO, FeO, CuO, ZnO, CdO. Молекулы Fe_2O_3 образуют гепатит, который представляет собой типичную керамику. Оксиды металлов внедряются в такую керамику в качестве примесей. Ранее полагали, что вследствие внутренних взаимодействий возникали отдельные атомы металлов, которые обладают большим свободным встроенным магнитным моментом. В этом случае молекулы магнетита Fe_2O_4 должны создавать кластерную решеточную структуру, а в межкластерных пустотах присутствуют молекулы металлов. Тогда в силу основного закона природы, когда все тела в природе занимают минимум потенциальной энергии, неизбежно возникнут реакции вида

$$Me + Fe_2O_4 \leftrightarrow MeO + Fe_2O_3,$$

т.е., приходим к выводу, что система $Me \cdot Fe_2O_4$ переходит в систему $MeO \cdot Fe_2O_3$.

Под действием внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных атомов, молекул, кластеров выстраиваются вдоль внешнего поля, усиливая его. Однако в этом случае отдельные атомы внедренных окислов металлов должны быть также свободными. С позиций кластерного строения твердых тел магнитная анизотропия ферритов объясняется следующим образом. Синтез ферритов осуществляется по обычной керамической технологии. Порошок гематита Fe_2O_3 смешивают с оксидом металла в пропорции равной отношению их масс, т.е., молекул гематита и оксида металла. Затем прессуют и спекают при температурах от 900^0С до 1500^0С. При этом образуется керамика. Электрические, магнитные и электропроводящие свойства такой среды определяются относительной диэлектрической проницаемостью, относительной магнитной проницаемостью и элетропроводностью.

Первая теория обоснования магнитных свойств ферритов была предложена в начале 50-х годов прошлого столетия Неелем [1]. Неель исходил из предположения, что атомы металлов создают свою кристаллическую решетку (A), а атомы кислорода – свою (B). На основе такого предположения результирующую намагниченность следует рассматривать как разность намагниченностей двух подрешеток A и B.

$$M_S(T,H) = M_B(T,H) - M_A(T,H).$$

В дальнейшем не рассматриваем теорию Нееля, так как двух подрешеток в ферритах такого сорта в принципе не существует. Образуется только одна кластерная решеточная структура гематита (Fe_2O_3), в межкластерные пустоты которой внедрены молекулы оксида металла, а электрические и магнитные свойства такой структуры определяются свободными молекулами оксида металла, внедренные в решеточную структуру гематита, которая является электрически и магнитно нейтральной системой.

Формирование молекул оксидов металлов. Рассмотрим образование некоторых отдельных молекул оксидов металла MgO, MnO, Fe_2O_3 и BaO. Исходные данные для взаимодействующих отдельных атомов в молекулах оксидов металла приведены в табл. 1. По этим данным был произведен расчет встроенных дипольных электрических и магнитных моментов отдельных атомов и молекул, их энергий диссоциации и энергий ионизации.

Атомы металла в оксидной молекуле MeO на равновесном расстоянии связаны между собой ковалентной и ионной связью, а также электрон-дипольным и диполь-

дипольным взаимодействием. В процессе обмена валентными электронами между ядрами взаимодействующих атомов возникает облако отрицательного заряда, которое, взаимодействуя с ядрами атомов оксида металла, увеличивает энергию связи. Наличие встроенных электрических моментов в атомах оксида металла приводит к дополнительной связи электрон-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия. Встроенные дипольные электрические моменты внутри атомов возникают вследствие взаимодействия *p-s*, *d-s*, *f-s* и *f-d*-электронов. Схематично бинарное взаимодействие двух независимых атомов А и В, а также наиболее вероятная траектория движения валентных электронов приведены на рис.1. Получается, что за один оборот электрон может перейти от одного атома к другому. Время пребывания валентного электрона вблизи одного из ядер равно:

$$\tau = \frac{2\pi r_n}{v_n}, \qquad (1)$$

где r_n и v_n – соответственно радиус орбиты вращения валентного электрона и его скорость вращения на этой орбите. Оба эти параметра определяются из закона сохранения момента импульса. Из модели атома по Бору-Зоммерфельду скорость движения валентного электрона в заданном энергетическом состоянии ε_k из определения момента импульса и равенства центробежной и центростремительной сил выражается следующим образом

Таблица 1.Исходные данные, на основании которых производился расчет дипольного электрического и орбитального магнитного моментов

Материал	Потенциал первой, второй и третьей кратности ионизации, *эВ*			Среднее удаление электрона от ядра первой, второй и третьей кратности ионизации, Å			Эффективный заряд ядра первой, второй и третьей кратности ионизации			Дип-электр-момент, Кл·м $*10^{30}$	Дип-магнит-момент, А·м^2 $*10^{24}$
	Θ_1	Θ_2	Θ_3	r_1	r_2	r_3	Z^*_1	Z^*_2	Z^*_3	$p_Э$	$p_М$
O	13,6	35,1	54,9	0,74	0,57	0,54	0,70	1,39	2,05	5,305/ 2,755	9,17
Mg	7,65	15,0	80,1	1,72	1,55	1,25	0,91	1,62	6,97	1,25/ 33,36	15,97
Mn	7,44	15,6	33,7	1,77	1,21	0,63	0,91	1,31	1,47	18,61/ 35,28	16,23
Ba	5,21	10,0	35,8	2,78	1,81	0,98	1,01	1,25	2,43	26,5/ 32,25	21,33
Fe	7,87	16,2	30,6	1,71	1,60	1,37	0,94	1,79	2,92	18,29/ 41,90	16,16

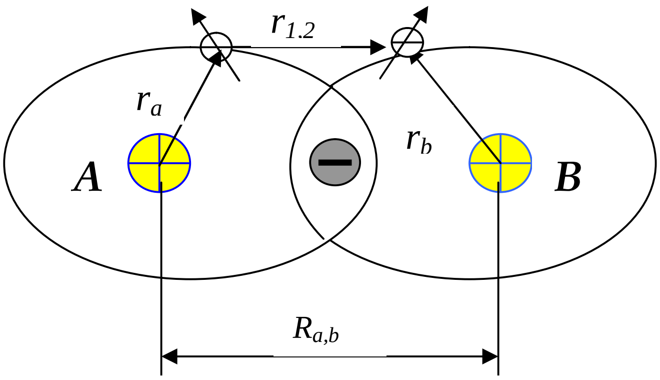

Рис. 1. Схематическое изображение бинарного взаимодействия

$$v_k = \begin{cases} \dfrac{Z^* e^2}{2\varepsilon_0 h n^*} & при \quad l = 0; \\ \dfrac{Z^* e^2}{2\varepsilon_0 h \sqrt{l(l+1)}} & при \quad l \geq 1; \end{cases} \qquad (2)$$

где n^* - эффективное главное квантовое число; e – заряд электрона; h – постоянная Планка; ε_o – диэлектрическая проницаемость вакуума, Z^* - эффективный заряд ядра атома. Квантово-механическая зависимость от азимутального квантового числа l в виде корня квадратного $\sqrt{l(l+1)}$ связана с тем, что электрон в состоянии с $l \geq 1$ в перигее проникает внутрь электронного остова и эффективный заряд ядра возрастает.

В свою очередь

$$n^* = \sqrt{\frac{E_H}{\theta_i - \varepsilon_k}}\,; Z^* = \gamma - S/2\,, \qquad (3)$$

где E_H – энергия ионизации атома водорода, θ_i – энергия ионизации атомов конденсированной среды; ε_k – рассматриваемое энергетическое состояние;

S – интеграл перекрытия и $\gamma = 4\pi\varepsilon_0 \langle r \rangle \theta_i / e^2$ - эффективный заряд изолированного нейтрального атома, определяемый из значения энергии ионизации θ_i и среднего значения радиуса атома $\langle r \rangle$

Ковалентная связь определяется по формуле:

$$E_{ков} = \sum_{i=1}^{3} N_i \kappa_i^2 \left[\sum_{k=0}^{3}\sum_{l=0}^{3} Z^*_{a,k} Z^*_{b,l} \int\limits_{(a)}\int\limits_{(b)} \rho_{e,a}(\varepsilon_k)\rho_{e,b}(\varepsilon_l) \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} \right)_{k,l} d\varepsilon_k d\varepsilon_l \right]_i . \qquad (4)$$

Здесь N_i – количество частиц в i-й координационной сфере; κ_i – коэффициент затенения частицами i-й координационной сферы; $Z^*_{a,k}$ и $Z^*_{b,l}$ - эффективные заряды взаимодействующих частиц; $\rho_{e,a}$ и $\rho_{e,b}$ - распределение электронных плотностей частиц a и b; $H_{1,1}$,$H_{1,2}$ и S – биполярные интегралы кулоновский, обменный и перекрытия; ε_k и ε_l – переменные значения энергии валентных электронов взаимодействующих частиц.

Выражение (4) позволяет получать ковалентную связь до равновесного расстояния между взаимодействующими частицами. При расстояниях, меньших равновесного, для описания бинарного взаимодействия пользуются аппроксимациями. хорошее совпадение при малых значениях расстояний между ядрами атомных систем дает аппроксимация Леннарда - Джонса вида

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}\,, \qquad (5)$$

где постоянные a и b в потенциале Леннарда - Джонса определяются по значению энергии связи и равенству нулю первой производной от выражения (4) на равновесном расстоянии $R_{a,b}$, т.е.

$$a = 2E_{св} R^6_{a,b}; \quad b = E_{св} R^{12}_{a,b}\,. \qquad (6)$$

При формировании многоатомных молекул следует на расстояниях меньших равновесного применять аппроксимацию Морза. Вероятность пребывания валентных электронов вблизи взаимодействующих атомов определяется по времени их пребывания вблизи взаимодействующих частиц, которое определяется путем анализа функции распределения Максвелла-Больцмана. Если τ_1 и τ_2 время пребывания валентного электрона соответственно вблизи первой и второй взаимодействующих частиц, то вероятность нахождения обоих электронов вблизи первой частицы:

$$P_1 = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}\left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2}\right), \qquad (7)$$

а вблизи второй частицы:

$$P_2 = \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2}\left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}\right). \qquad (8)$$

С учетом этих вероятностей и что интеграл перекрытия определяет вероятность перехода валентного электрона от одного атома к другому ионная связь в бинарной молекуле составит

$$E_{ион} = [(1-P_1)P_2 + P_1(1-P_2)]S(1-S)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e}, \text{ эВ.} \qquad (9)$$

где r_e – равновесное расстояние между ядрами в бинарной молекуле.

Поскольку ковалентная связь обусловлена обменной энергией валентных электронов, и она в основном определяет энергию связи между атомами в молекуле, то встроенные дипольные электрический моменты атомных ионов направлены своим отрицательным полюсом друг против друга. В этом случае при равенстве дипольных электрических моментов взаимодействующих атомов электрон-дипольная связь взаимно компенсируется, а когда дипольные электрические моменты разные, то возникает дополнительная связь вида

$$E_{e-\partial} = \frac{S(1-S)e}{4\pi\varepsilon_0 r_e^2}\left\{\left[P_1(1-P_2)(p_{Э,2} - p_{Э,1})\right] + \left[(1-P_1)P_2(p_{Э,1} - p_{Э,2}\right]\right\} \text{ эВ.} \qquad (10)$$

Так как встроенные дипольные электрические моменты атомов в двухатомных молекулах направлены друг на друга, то диполь-дипольное взаимодействие ослабляет энергию связи, которое определяется так:

$$E_{\partial-\partial} = 2\frac{p_{Э,1}p_{Э,2}}{4\pi\varepsilon_0 r_e^3}. \qquad (11)$$

В процессе обмена электронами вследствие взаимного отражения валентных электронов от электронного облака противоположного атома между взаимодействующими атомами возникает повышенная плотность электронного облака. Это приводит к существенной добавке к бинарной энергии связи вида

$$E_S = P_1 P_2 (1-S)^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}, \qquad (12)$$

где $r_1 = r_e/(1 + r_a/r_b)$; $r_2 = r_e - r_1$.

Результирующая энергия связи соответствует энергии диссоциации и равна $D = E_{ков.} + E_{ион.} + E_{e-\partial} + E_{\partial-\partial} + E_S$.

Применяя волновые функции вида S-состояния с эффективным главным квантовым числом и эффективным зарядом можно получить средние удаления электронов, находящихся в различных оболочках. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Средние удаления от ядра атома указанных веществ электронов *s*-, *p*-, *d*-, и *f*-состояний разные. Вследствие вытянутых орбит вращения электронов в *p*-, *d*-, и *f*-состояний происходит перекрытие их волновых функций с *s* – состоянием. Вследствие этого происходит гибридизация волновых функций *s-p, s-d, s-f* оболочек. Результирующая волновая функция является суперпозицией волновых функций этих состояний. Волновая функция является гибридной. Гибридизация волновых функций приводит к взаимному смещению относительно ядра атома сферически симметричных *S*-, *P*-, *D*- и *F*-состояний. В результате возникает внутри атома встроенный дипольный электрический момент. Расчет интеграла применительно к атому углерода был выполнен Коулсоном и составил $0{,}89a_0$. Этому значению смещения соответствует дипольный электрический момент $p_э = 7{,}33\cdot10^{-30}$ Кл·м. Это достаточно большая величина встроенного дипольного электрического момента атома углерода. При таком подходе учитывается только одна пара электронов из всех присутствующих на каждой оболочке. Чтобы учесть всю совокупность взаимодействующих электронов на каждой оболочке, необходимо учитывать их взаимное влияние.

На рис. 2 приведена схема расположения валентных электронов в заданной оболочке в разных энергетических состояниях. Приравнивая центростремительную силу, обусловленную законом Кулона, к центробежной силе для обоих электронов с учетом их взаимного отталкивания, получаем значение квадрата смещения. В биполярном интеграле следует учитывать только перекрестные значения волновых функций, так как взаимодействие электрона с самим собой не дает его смещения относительно центра атома. Дипольный электрический момент равен

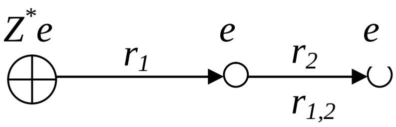

Рис. 2. Расположение валентных электронов разных состояний относительно ядра атома

$$p_э = Z_1^{*2} e\bar{x}\,. \tag{13}$$

Значения смещения электронных оболочек от центра атома и соответствующие им исходные данные, по которым производились вычисления, сведены в табл. 1. Используя все исходные данные табл. 1, по формулам (4)-(12) был произведен расчет энергий диссоциации. Результаты сведены в табл. 2.

Энергию ионизации можно оценить исходя следующим образом. В процессе образования двухатомной молекулы валентные электроны обоих атомов обобщаются. В результате валентный электрон первого атома, находясь вблизи своего атома, связан с ним энергией, равной энергии ионизации. Вероятность пребывания валентного электрона в этом случае равна ($1-P_1S$). Вероятность перехода электрона первого атома ко второму равна P_1S . Тогда энергия связи одновременно с первым и вторым атомами

$$\theta_1 = (1-P_1S)\theta_{i,1} + P_1S\theta_{i,2}\,. \tag{14}$$

Для второго электрона по аналогии получаем

$$\theta_2 = (1-P_2S)\theta_{i,2} + P_2S\theta_{i,1}\,. \tag{15}$$

Минимальное значение из полученных величин θ_1 и θ_2 и будет являться потенциалом ионизации молекулы. Полученные таким образом потенциалы ионизации некоторых оксидов металлов приведены в табл. 2. Для молекул BaO и FeO потенциалы ионизации измерены, и теоретически рассчитанные значения полностью совпадают с экспериментальными данными (приведены под чертой).

Таблица 2. Формирование энергий диссоциации двухатомных молекул оксидов металла

Парамет-ры	Молекулы			
	MgO	MnO	BaO	FeO
r_e, Å	1.75	1,77	1,94	1,63
$E_{ков.}$ эВ	-4,53	-4,53	-5,31	-5,97
$E_{ион,}$ эВ	-0,75	-0,78	-0,86	-0,91
$E_{е\text{-}д,}$ эВ	0,50	0,60	0,57	0,66
$E_{д\text{-}д,}$ эВ	1,69	2,06	1,37	2,64
E_S, эВ	-0,98	-0,93	-2,23	-0,69
$E_{рез,}$ эВ	4,15/4,16	3,58/3,7	6,46	4,27/4,2
$R_{эфф.}$, Å	1,895	1,955	2,756	1,879
$p_Э \cdot 10^{30}$ Кл·м	25,25	32,24	26,12/ 26,66	32,58
$p_М \cdot 10^{24}$ А·м^2	25,50 (2,75)	26,71 (2,88)	33,89 (3,65)	26,33 (2,84)
Θ_i, эВ	8,40	8,27	6,69/6,7	8,9/8,7

Образование молекул Fe_2O_3. Вначале формируются две молекулы FeO, а затем атом кислорода объединяет их в единую молекулу Fe_2O_3 с увеличением энергии связи на каждую частицу. Наиболее вероятное расположение атомов внутри молекулы Fe_2O_3 показано на рис. 3.

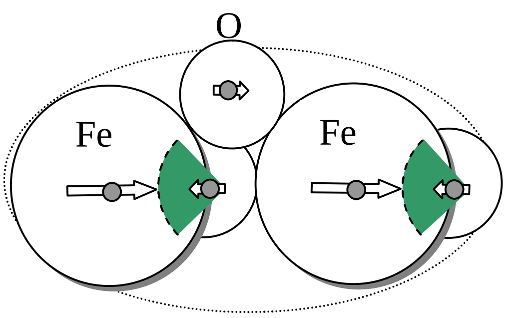

Рис. 3. Строение молекулы Fe_2O_3

В молекуле FeO дипольные электрические моменты направлены противоположно, а их разность составляет результирующий дипольный электрический момент молекулы FeO, т.е. : $\Delta p_{э,рез} = 41{,}9 \cdot 10^{-30} - 2{,}755 \cdot 10^{-30} = 39{,}14 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Межъядерное расстояние равно 1,626 Å. В соответствии с этими данными полученные расчетные данные по разным энергиям связи приведены в табл. 2. Полученная теоретически величина энергии диссоциации не противоречит экспериментальному значению Среднеэффективный ковалентный радиус молекулы FeO составляет 1,879 Å.

При недостатке кислорода на поверхности железа в реальной атмосфере образуется окисная пленка из молекул FeO. Энергия связи FeO – FeO состоит из ковалентной и ионной связей между молекулами (- 0,027 эВ); ковалентной связи между ионами однократной и двукратной ионизации атомов кислорода и железа на удалении суммы ковалентных радиусов атомов железа и кислорода (- 2,730 эВ); электрон-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия (0,418 эВ) и диполь-дипольного взаимодействия результирующих диполей молекул FeO (- 0,496 эВ). Результирующая энергия связи составляет 2,835 эВ, что соответствует стандартной теплоте образования 2,762 эВ, полученной экспериментально. Молекулы FeO в конденсированном состоянии образуют плотноупакованную гексагональную структуру.

При наличии избытка кислорода будут образовываться молекулы гематита Fe_2O_3. Энергия связи взаимодействием двух молекул FeO со встроенными электрическими дипольными моментами между собой и взаимодействием атома кислорода с двумя молекулами FeO. В результате возникают: ковалентная и ионная связь атома кислорода с молекулами FeO с ковалентным радиусом 2,1 Å (- 1,895 эВ); электрон-дипольное взаимодействие атома кислорода с электрическими диполями атомов железа и кислорода с учетом образования отрицательных ионов (- 0,198 эВ); ковалентная и ионная связь между молекулами FeO (- 0,027 эВ); уменьшение энергии связи электрон-дипольным взаимодействием между атомами в молекулах FeO с учетом смещения их дипольных электрических моментов под влиянием атома кислорода (0,086 и 0,333 эВ).

$$E_{\partial-\partial} = \left\{ \frac{2 p_{э,O} p_{э,Fe} \cos\left[\arcsin\left(\frac{1,5}{2,1}\right)\right]}{4\pi\varepsilon_0 (2r_{FeO})^3} + \frac{2 p^2_{э,O} cos\left[\arcsin\left(\frac{1,5}{2,1}\right)\right]}{4\pi\varepsilon_0 (2r_{FeO})^3} \right\} = 0,414 \text{ эВ}; \qquad (16)$$

Ковалентная и ионная связь между атомами кислорода и ионами железа и кислорода (- 1,933 и – 0,388 эВ); ковалентная и ионная связь между ионами атомов молекул FeO (- 2,730 эВ); электрон-дипольное взаимодействие между атомами внутри молекул FeO (+1,248 эВ) и диполь-дипольным взаимодействием между атомами внутри молекулы FeO (+0,66 эВ). Результирующая энергия связи всех частиц в молекуле Fe_2O_3 получается 8,74 эВ, а стандартная теплота образования составляет 8,52 эВ. Совпадение результатов в пределах ошибок измерений вполне удовлетворительное.

Проведенный расчет теплоты образования свидетельствует о прочной связи атомов в такой достаточно сложной молекуле, как Fe_2O_3. Из выполненного расчета различных энергий связи для молекулы гематита следует, что ее среднестатистический радиус примерно 2,9 Å, а результирующий дипольный электрический момент составляет $2,32 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Кластеры сложных молекул. Применительно к ферритам кластерные образования формируются сложными молекулами гематита Fe_2O_3. Все эти молекулы обладают большим значением дипольного электрического момента. Поэтому, взаимодействуя друг с другом, они образуют кластер простой кубической структуры ионного кристалла. В качестве примера на рис. 4 представлена модель кластера гематита. Усредненная энергия связи одних и тех же частиц в ионном кристалле определяется по формуле:

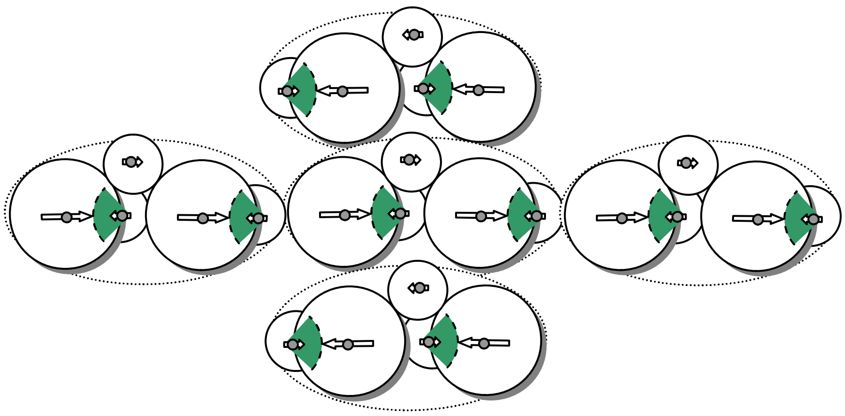

Рис. 4. Примерное расположение молекул Fe_2O_3 в кластере

$$E_{св.,кл.} = \frac{8p_э^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{эфф.}^3}\left(-1+\frac{0,5776}{2^{3.2}}-\frac{0,669}{3^{3.2}}+...\right), \qquad (17)$$

где $r_{эфф.}$ – среднее расстояние между молекулами внутри кластера.

Результаты расчета средней энергии связи частиц внутри кластера расстояния между частицами в кластере и средние дипольные электрические моменты сложных молекул формирующих кластер составляют: $r_{эфф}$ = 4,20 Å; $p_Э$ = 23,2 $\cdot 10^{-30}$ Кл·м; внутрикластерная связь на одну частицу – 3,02 эВ; энергия связи между кластерами вдоль поверхности, как это показано на рис. 5 – 0,82 эВ, а перпендикулярно поверхности – 0,41 эВ. Получается, что по диэлектрической проницаемости возникает достаточно анизотропная структура. Распад кластеров гематита при высоких температурах происходит вначале в вертикальном направлении, а затем только в горизонтальном (рис. 4).

Межкластерное взаимодействие. Межкластерное взаимодействие создает межкластерную решеточную структуру, которая определяет конденсированное состояние. На рис. 5 приведена кластерная решеточная структура ионного кристалла, сформированного молекулами Fe_2O_3. Такой кристалл пронизан в вертикальном и горизонтальном направлениях столбообразными пустотами, эффективный размер которых $d = 2r_{кл.}(\sqrt{2}-1)$. Для межкластерных пустот гематита это будет 3,48 Å. Реальные пустоты, изображенные на рис. 5 составляют ~ $2r_{FeO}$ = 3,76 Å.

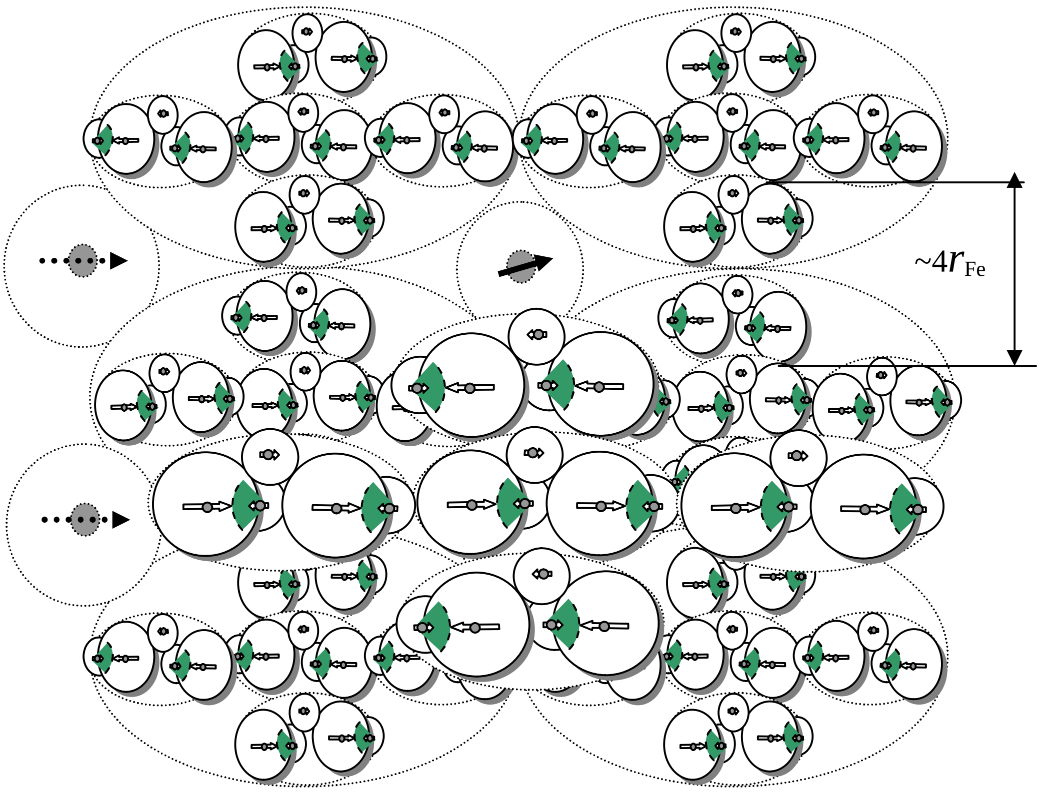

Рис. 5. Примерное расположение кластеров Fe_2O_3 в решеточной структуре

Получается, что оксиды металлов, внедренные в кристаллическую структуру гематита и образующие ферриты-шпинели, не должны искажать существенно структуру гематита и будут пребывать практически в свободном состоянии. Их концентрация соответствует концентрации молекул Fe_2O_3.

Ферриты-гранаты содержат оксиды бария или свинца. Размер этих оксидов достаточно большой и их внедрение в структуру гематита создадут существенно деформируемую напряженную структуру. Очевидно, что концентрация внедренных оксидов бария или свинца должна быть меньше концентрации молекул Fe_2O_3. Экспериментально установлено, что отношение этих концентраций составляет 1/6, т.е., на одну молекулу оксида приходится 6-ть молекул Fe_2O_3.

Поверхность феррита представляет собой периодическую электрически знакопеременную структуру. Если не учитывать процессы роста кристаллов в процессе формирования твердого тела, то рельеф поверхности должен определяться размером кластеров Fe_2O_3.Учитывая вышеизложенное, можно произвести расчет относительной диэлектрической и магнитной проницаемостей ферритов.

Электрическая проницаемость ферритов. Для относительной диэлектрической проницаемости получаем [3]:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{n_0 p_э^2}{3\varepsilon_0 k_Б T}. \qquad (18)$$

В качестве примера рассмотрим кластерную решеточную структуру гематита, армированную разными оксидами металла. Дипольный электрический момент свободных молекул оксидов металла внедренных кластерную решеточную структуру гематита приведен в табл. 2. Концентрация в единице объема – $2/(24 r_{кл.}^3)$. ($r_{кл.}$ – радиус молекулы гематита (Fe_2O_3). При нормальной температуре ε_r феррито-шпинелей, армированных MgO, MnO и FeO соответственно равны 21,13; 33,83 и 34,52. Экспериментальные данные получены для $MnOFe_2O_3$ ε_r = 9,66 при частоте 4,55 Ггц. С учетом запаздывания процесса выстраивания диполей от частоты изменения внешнего поля диэлектрическая проницаемость должна уменьшаться, что и подтверждается экспериментально. При измерениях электрических и магнитных свойств разных материалов применяют таблетки диаметром d = 1 см и толщиной l = 3 мм. Электропроводность таких таблеток

$$\sigma = \frac{\sqrt{\varepsilon_r}}{30\pi d}. \qquad (19)$$

Конкретные вычисления дают следующие значения: 4,6; 6,2; и 6,2 соответственно для MgO, MnO и FeO шпинелей. Электропроводность достаточно малая и по этому параметру ферриты-шпинели ближе к полупроводникам.

Магнито-жесткие ферриты – это гексаферриты с формулой $MeO \cdot (Fe_2O_3)_6$, где в качестве окислов металла применяются оксиды бария (BaO) или свинца (PbO). На 6-ть молекул Fe_2O_3 приходится одна молекула оксида бария или оксида свинца. Реализуется совершенно другая существенно деформируемая структура по сравнению с магнито-мягкими ферритами. Для феррита-граната $BaOFe_2O_3$ диэлектрическая проницаемость стремится к единице, так как отсутствуют свободные молекулы со встроенным электрическим моментом, и является такой феррит типичным диэлектриком.

Магнитная проницаемость ферритов. С учетом того, что $J_m = \kappa_m H$ (κ_m – магнитная восприимчивость) и магнитное поле внутри магнетика $B = B_0 + J_m = \mu_r \mu_0 H$ для магнитной восприимчивости и относительной магнитной проницаемости получаем:

$$\kappa_m = \frac{\mu_r \mu_0 n_0 p_m^2}{3k_b T} W_c; \quad \mu_r = 1 + \frac{\mu_r \mu_0 n_0 p_m^2}{3k_Б T}(1 - W_c)\,. \qquad (20)$$

Если относительная магнитная проницаемость является сложной функцией от приложенного поля, то относительную магнитную проницаемость следует представлять в виде отношения $B/\mu_0 H$. Тогда (20) представится иначе

$$\kappa_m = \frac{n_0 p_м}{H} W_c; \quad \mu_r = 1 + \frac{n_0 p_м}{H}(1 - W_c). \qquad (21)$$

Величина W_c определяет вероятность того, что магнитный диполь является связанным и определяется следующим образом

$$W_c = 1 - \int_0^{E_{д-д} - k_b T} f(\varepsilon, T)\, d\varepsilon\,, \qquad (22)$$

где $f(\varepsilon,T)$ – функция распределения Максвелла-Больцмана.

Формулы (21) справедливы только для слабых полей, т.е., применительно к ферритам-шпинелям это не более H = 10 А/м. При H = 10 А/м относительная магнитная проницаемость при полном насыщении составит: $8{,}73\cdot10^3$; $9{,}13\cdot10^3$ и $9{,}00\cdot10^3$ соответственно для MgO, MnO и FeO.

Для феррита-граната $BaOFe_2O_3$ относительная магнитная проницаемость насыщения составляет $1{,}93\cdot10^3$. Чтобы получить постоянный магнит на этом гранате необходимо спекать этот материал в постоянном магнитном поле H = 412 А/м. Такие магнитные поля достигаются без проблем.

На основании (20) и (21) следует: магнитная восприимчивость определяется количеством связанных магнитных диполей, а магнитная проницаемость в слабом магнитном поле определяется количеством свободных магнитных диполей в веществе при заданной температуре. Наличие феррито-мягких и феррито-жестких твердых тел рассматривается, как экспериментальное подтверждение их кластерное строение

Распространение электромагнитных волн в намагниченных ферритах. При наложении внешнего магнитного поля на феррит встроенные магнитные моменты кластеров, молекул, атомов выстраиваются вдоль направления приложенного магнитного поля. Следует различать магнитные моменты, обусловленные орбитальным движением электронов в атомах, молекулах и кластерах и спиновым вращательным моментом электронов. Важно при этом, чтобы эти моменты были свободными. Что касается спиновых магнитных моментов электронов, то в твердых телах электроны не свободные, а связаны в полях, создаваемых ядрами отдельных атомов и положительного остова кристаллической решетки. Это настолько сильные взаимодействия, что приложенными внешними электрическими, тем более магнитными, полями создать свободные электроны внутри кристаллической решетки не возможно. Но как только электрон становится свободным, то он теряет свой спиновый момент и не может влиять на изменение возникающего внутри твердого тела магнитного поля.

Если электрон находится в связанном состоянии внутри свободной частицы, то вследствие хаотического движения вокруг положительного остова также не в состоянии влиять на величину магнитного поля внутри твердого тела. Следовательно, только орбитальное движение валентных электронов свободных достаточно крупных частиц (молекул, кластеров) внутри твердого тела влияют на характер формирования внутреннего магнитного поля под действием внешнего поля. Свободные частицы, обладающие магнитным дипольным моментом, во внешнем магнитном поле будет испытывать со стороны этого поля действие момента силы:

$$\vec{M} = \left[\vec{p}_m \vec{B}\right]. \quad (23)$$

В результате атом развернется в магнитном поле так, что его магнитный момент совпадет с направлением магнитного поля. Но магнитный момент свободной частицы обусловлен вращением валентного электрона вокруг положительно заряженного остова или ядра атома и представляет собой миниатюрный гироскоп, который обладает моментом импульса $\vec{L}$. Поэтому вместо разворота атом во внешнем магнитном поле начнет прецессировать с некоторой угловой скоростью ω_p вокруг оси, параллельной магнитному полю.

В реальных материалах всегда возникают потери. Поэтому конец вектора магнитного момента $\vec{p}_м$ движется не по окружности, а по свертывающейся спирали. За время пребывания в возбужденном состоянии 10^{-8} с прецессия полностью прекращается, и результирующий магнитный вектор свободной частицы устанавливается параллельно приложенному внешнему полю, напряженностью $\vec{H}_0$.

Теперь рассмотрим, как по такому намагниченному материалу распространяются электромагнитные волны. Если по намагниченной под воздействием вешнего поля $\vec{H}_0$ в ферритовой среде распространяется электромагнитная волна с произвольно ориентированным вектором напряженности магнитного поля $\vec{H} = \vec{H}_{m,0} Cos(\omega t)$, то на магнитные моменты свободных частиц внутри феррита действует результирующее магнитное поле

$$H_\Sigma = \vec{H}_0 + \vec{H}_{m,0} Cos(\omega t). \quad (24)$$

В этом случае ориентация вектора $\vec{H}_\Sigma$ в пространстве не остается постоянной, так как длина вектора $\vec{H}_\Sigma$ изменяется по гармоническому закону. Изменение ориентации вектора $\vec{H}_\Sigma$ вызывает не затухающую вынужденную прецессию, частота которой совпадает с частотой электромагнитной волны. При этом выбираем ось Z по направлению приложенного внешнего магнитного поля $\vec{H}_0$. В таком выборе декартовой системы координат результирующий магнитный момент внутри феррита представится так

$$\vec{p}_{м,\Sigma} = \vec{p}_{м,0} + \vec{p}_м Cos(\omega t), \quad (25)$$

где $p_м << p_{м,0}$.

Вектор (25) в пространстве расположен произвольно. Если рассматривать его в комплексной области, то только мнимая часть, взаимодействуя с внешним полем, будет отлична от нуля. Реальная часть магнитного диполя направлена вдоль оси Z и поэтому $\theta = 0$ и момент силы равен нулю. Кроме этого следует учитывать, что произведение векторов $\left[\vec{p}_м \vec{H}_{м,0}\right]$ является величиной второго порядка малости. Результирующее векторное произведение такого магнитного диполя с внешним приложенным магнитным полем будет

$$\left[\vec{p}_\Sigma \vec{H}_\Sigma\right] = \left\{p_{м,0}\left[\vec{k}\vec{H}_{м,0}\right] + H_0\left[\vec{p}_м \vec{k}\right]\right\} Cos(\omega t) . \qquad (26)$$

Векторные произведения $\left[\vec{k}\vec{H}_{м,0}\right]$ и $\left[\vec{p}_м \vec{k}\right]$ по знаку взаимно противоположны. Само же векторное произведение является гармонической функцией, у которой амплитуда должна рассматриваться только в комплексной области. Если (32) умножить на μ_0 и поделить на механический момент, то получим $\left[\vec{\omega}\vec{H}_\Sigma\right] = \left\{-\left[\vec{\omega}_0 \vec{H}_{м,0}\right] + \left[\vec{\omega}_м \vec{H}_0\right]\right\} Cos(\omega t)$.В комплексной области это равенство запишется так

$$i\left[\vec{\omega}\vec{H}_\Sigma\right] = \left\{-\left[\vec{\omega}_0 \vec{H}_{м,0}\right] + \left[\vec{\omega}_м \vec{H}_0\right]\right\} e^{-i\omega t} . \qquad (27)$$

Решать такую систему, задавая граничные и начальные условия для электрического и магнитного поля по всем трем координатам достаточно сложно. Поэтому обычно рассмотривают только два предельных случая: когда волна распространяется вдоль направления поля $\vec{H}_0$ (продольное намагничивание) и когда волна распространяется перпендикулярно полю $\vec{H}_0$ (поперечное намагничивание). Продольная волна при распространении в ферритовой среде ослабляются под действием возникающего взаимодействия магнитного поля волны с внутренним магнитным полем феррита. Орбита валентного электрона свободных частиц вращается с частотой прецессии и одновременно стремится установиться строго перпендикулярно вектору напряженности приложенного внешнего поля $\vec{H}_0$. Вследствие такого разворота тратится энергия волны на преодоление сил трения, которое обусловлено сравнительно незначительной энергией связи квазисвободной частицы с решеточной структурой гематита. Поэтому магнитная волна по мере распространения по ферриту затухает. Но если на частоте свободной прецессии $\omega_0 = e\mu_0 H_0 / 2m_e$ передавать вращающимся валентным электронам энергию от падающей волны, которая расходуется на преодоление сил трения, то прецессия станет незатухающей. В этом случае реализуется равенство $\omega = \omega_0$ и возникает явление типа резонанса. Такой тип резонанса назван продольный ферромагнитный резонанс. Амплитуда волны падает относительно максимума как с ростом напряженности магнитного поля волны, так и с ее уменьшением. Затухание волны определяется уменьшением энергии волны, которая определяется квадратом амплитуды волны. Поэтому затухание волны происходит более заметно, чем это имеет место для амплитуды.

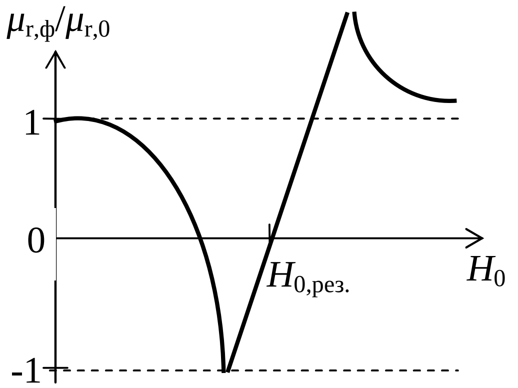

Рис. 6. Зависимость относительной магнитной проницаемости при распространении в феррите положительной волны

Для продольной волны по мере приближения частоты падающей волны к частоте свободной прецессии феррита амплитуда положительной волны должна стремиться к бесконечности. На самом деле она достигает своего максимального значения (рис. 6), которая определяется работой феррита как открытой антенной системы, которая из окружающей среды черпает энергию магнитного поля.

Количество энергии, воспринимаемое магнитной антенной, определяется ее геометрическими параметрами. Это свойство феррита находит практическое применение для получения свободной энергии в гибридных энергокомплексах [4,5].

Практическое применение ферритов в энергетике. Из рис. 6 следует, что в области резонанса относительная магнитная проницаемость резко возрастает. Если создать внутри феррита магнитное поле, обеспечивающего резонанс, и поместить такую систему в металлическую оболочку, то электрическая составляющая падающей волны внутрь не пройдет, а магнитная составляющая беспрепятственно войдет и поглотится ферритом. В результате магнитная составляющая электромагнитной волны резко увеличит амплитуду электромагнитной волны внутри феррита и при этом возрастет ее энергия. Поток энергии магнитной волны из окружающей среды

$$P = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} H_{ср.}^2 G + \Delta P_{ср.} . \qquad (28)$$

Здесь $\sqrt{\mu/\varepsilon}$ - сопротивление феррита распространению электромагнитных волн; $H_{ср.}$ – амплитуда переменной составляющей магнитного поля окружающей среды (магнетизм Земли); G – коэффициент усиления ферритовой антенны и $\Delta P_{ср.}$ - поток магнитных волн из космоса и внутренних искусственных источников магнитных волн.

Очевидно, что рост энергии волны в данном случае должен компенсироваться внутренней энергией, заключенной в феррите. Поэтому температура феррита должна падать. Падение температуры феррита приведет к конвективному теплообмену с окружающей средой. Если среда -- воздух, то конвективный теплообмен составит:

$$\dot{Q} = \frac{1}{4} \theta v_T n_{ср.} k_Б \Delta T , \qquad (29)$$

где $\theta = \frac{4Mm}{(M+m)^2}$ - доля передаваемой энергии при упругом столкновении молекул воздуха со сводными молекулами или с кластерами феррита; $v_T = \sqrt{\frac{8k_Б T}{\pi m}}$ - среднехаотическая скорость молекул воздуха; $n_{ср.}$ - концентрация молекул воздуха окружающей среды; $k_Б$ – постоянная Больцмана; ΔT - разность температур между ферритом и окружающей средой.

В условиях термодинамического равновесия

$$\Delta T = \frac{4P}{\theta v_T n_{ср.} k_Б} . \qquad (30)$$

Произведем некоторые оценки. Переменная составляющая магнитного поля Земли составляет 1% от ее постоянного значения (~ 0,5 Эрстед). Например, относительная магнитная проницаемость феррита $MgOFe_2O_3$ μ_r = $8{,}33 \cdot 10^3$, относительная диэлектрическая проницаемость ε_r = 21,13. Тогда для феррита размером диаметром 1 см и длиной 10 см получаем ΔT = 0,8 K. Падение температуры феррита не достаточно заметное. Поэтому практически на такое падение температуры просто не обращали внимания. Однако, явление охлаждения феррита в резонансных условиях его пребывания должно иметь место, а в энергетике представляет собой вихревой тепловой насос. Об этом было заявлено в работе [6].

3. Заключение. Полученные в работе результаты позволили установить структуру ферритов-шпинелей и ферритов-гранатов на наноуровне. Показано, что электрические и магнитные свойства ферритов определяются концентрацией свободных двухатомных оксидов металлов, обладающих мощным встроенным электрическим моментом. Предсказано явление охлаждения ферритов в резонансных условиях под влиянием внешнего воздействия магнитных волн земного магнетизма.

Список литературы:

1. Неель Л. Антиферромагнетизм. – М.: Изд.-во иностр. лит. 1956.

2. Гречихин Л.И. Наночастицы и нанотехнологии. – Мн.: Изд.-во ИООО «Право и экономика», 2008.

3. Гречихин Л.И. Физика. Электричество и магнетизм. Современная электродинамика. – Мн.: Изд.-во ИООО «Право и экономика», 2008.

4. Рощин В. В., Годин С. М. Экспериментальное исследование физических эффектов в динамической магнитной системе. /Международный конгресс-2000 «Фундаментальные проблемы естествознания и техники». С.-Петербург: СПбГУ, 2000, Т. 1, № 1.

5. Гречихин Л.И., Лапцевич А.А., Куць Н. Г. Аэродинамика летательных аппаратов. – Мн.: Изд.-во ИООО «Право и экономика», 2012.

6. Бигель А. С., Гречихин Л.И., Рогожинский Ю.А., Шумский И. П. Электромагнитный тепловой насос /Аграрная энергетика в XXI-м веке: Материалы Международной научно-технической конференции. (Минск, 25-26 сентября 2001 г.).Под ред. В. С. Котова. – Мн.: УП «Технопринт», 2001.

Надійшла до редколегії 03.05.2012 р.

Л.І.Гречихін, Н.Г. Куць

ФЕРИТИ:СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

Анотація. *Встановлена структура феритів-шпинелей та феритів-гранатів на нанорівні.електричні та магнітні властивості феритів визначаються концентрацією вільних двохатомних оксидів металів, що володіють потухним вбудованим електричним моментом, Оюгрунтовано явище охолодження феритів в резонансних умовах під дією зовнішнього впливу магнітних хвиль земного магнетизму.*

Ключові слова: *ферити, кластери, магнітна проникність, електрична проникність, ферамігнітний резонанс.*

L. Grechikhyn, N. Kuts

FERRITE: STRUCTURE, PROPERTIES, APPLICATION

The structure of ferrite-shpineley and ferrite pomegranates on a nanolevel is established. Electric and magnetic properties of ferrite are defined by concentration of free diatomic oxides of the metals possessing the powerful built-in electric moment. The phenomenon of cooling of ferrite in resonant conditions under the influence of external influence of magnetic waves of terrestrial magnetism is proved.

Keywords: *ferrite, clusters, magnetic permeability, electric permeability, ferrimagnitny resonance.*