



УДК 621.396.96

Д. А. Винник

Южно-Уральский государственный университет

И. А. Устинова, А. Б. Устинов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

Исследование замещенных алюминием монокристаллов гексаферрита бария-свинца ($Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$), полученных методом спонтанной кристаллизации¹

Впервые исследованы сверхвысокочастотные свойства монокристаллов гексаферрита бария-свинца, замещенного алюминием, состава $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$ при $x \leq 0.2$ и $y \leq 2.7$, полученных методом спонтанной кристаллизации из раствора на основе оксида свинца. Показано, что частоты ферромагнитного резонанса (ФМР) в образцах в магнитных полях до 4.5 кЭ лежат в диапазоне 80...100 ГГц. Ширина кривой ФМР варьируется от 150 до 550 Э в зависимости от степени замещения алюминием.

Гексагональные ферриты, ферромагнитный резонанс

Интерес к получению гексагональных ферритов в мире значительно возрос в последнее десятилетие благодаря перспективе их применения для устройств электроники миллиметрового диапазона [1]. Бариевые ферриты являются перспективными наполнителями радиопоглощающих покрытий [1]. К их достоинствам следует отнести невысокую стоимость, высокую химическую стабильность, а также высокие значения поля магнитной кристаллографической анизотропии. Кроме того, частичным замещением магнитных ионов железа на немагнитные ионы, например алюминия, удается в значительной степени модифицировать структуры и изменять комплекс физических свойств данного материала [1]–[6].

Для оптимизации свойств матрицы гексагональных ферритов под требования электроники миллиметрового диапазона (повышения поля анизотропии и частоты ферромагнитного резонанса (ФМР)) частично замещают ионы железа диамагнитными ионами [7]–[8]. Так, в [9], [10] опубликованы результаты исследования замещенных алюминием монокристаллических пленок гексаферрита бария в миллиметровом и субтерагерцовом диапазонах.

Результаты выращивания объемных монокристаллов $BaFe_{12-y}Al_yO_{19}$ из раствора на основе Na_2O

и исследования их сверхвысокочастотных характеристик опубликованы в [11]. Целью работы, представленной в настоящей статье, являлось исследование замещенных алюминием монокристаллов гексаферрита бария-свинца ($Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$).

Рассмотрим методику получения монокристаллов гексаферрита бария-свинца [11]. Монокристаллы выращивались из раствора на основе оксида свинца. Для снижения испарения растворителя и повышения контролируемости процесса кристаллообразования в раствор добавляли борный ангидрид. Из раствора, содержащего массовые доли Al_2O_3 – 4.350 %, Fe_2O_3 – 17.466 %, $BaCO_3$ – 5.396 %, B_2O_3 – 15.991 % и PbO – 56.797 %, были получены кристаллы $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$ при $x \leq 0.2$, $y \leq 2.8$ размером до 5 мм.

Химический состав монокристаллов определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA X-max 80. Для исследования структуры использовали дифрактометр Rigaku Ultima IV. Дифрактограммы получены в интервале углов 10...80° со скоростью 1°/мин. Для исследова-

¹ Работа поддержана: в СПбГЭТУ Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-32-50106 мол_нр); в ЮУрГУ Правительством РФ (постановление № 211 от 16.03.2013, соглашение № 02.А03.21.0011).

Таблица 1

Брутто-формула кристалла	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
BaFe ₁₂ O ₁₉ [12]	5.893	23.194	697.5
Ba _{0.8} Pb _{0.2} Fe ₁₀ Al ₂ O ₁₉	5.8176(5)	22.8992(13)	671.17(8)

дований отобранные наиболее ограненные монокристаллы перетирались в агатовой ступе. Порошок размещали в держателе из монокристаллического кремния. Установлено, что все образцы были монофазными гексаферритами со структурой магнетоплюмбита [1].

В табл. 1 приведены значения параметров кристаллической решетки изготовленных образцов состава Ba_{0.8}Pb_{0.2}Fe₁₀Al₂O₁₉ (a, c – параметры ячейки; V – ее объем; в скобках указан номер резонанса). Из таблицы следует, что параметры кристаллической решетки экспериментальных образцов заметно ниже, чем приведенные в [12] значения для чистой матрицы BaFe₁₂O₁₉. Это можно объяснить меньшим размером ионов алюминия и свинца по сравнению с ионами железа и бария [13].

После подтверждения монофазности полученных материалов были отобраны восемь единичных наиболее ограненных монокристаллов. Из них откалыванием изготовлены пластины толщиной от 100 до 200 мкм. Площадь больших плоскостей составляла около 2 мм². Ось легкого намагничивания была ориентирована перпендикулярно плоскости образца.

Экспериментальное исследование сверхвысокочастотных и магнитных свойств серии гексаферритов состава Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO₁₉ проведено путем измерения резонансных кривых при различных значениях напряженности внешнего магнитного поля смещения H_{ext} в диапазоне 0...4.5 кЭ. Измерялись спектры отражения

$$S_{11}(f) = 20 \log [P_{ref}(f)/P_{in}(f)],$$

где f – частота возбуждения; P_{ref} , P_{in} – отраженная и падающая мощности соответственно. По результатам измерений построены частотно-полевые зависимости и определены магнитные свойства материалов.

Резонансные кривые исследовались в частотном диапазоне 75...110 ГГц. Измерения проведены с помощью векторного анализатора цепей Rohde&Schwarz ZVA 40 с преобразователем частоты Rohde&Schwarz ZVA-Z110. Для измерений использовался волновод WR-10. Каждый магнитный образец был приклеен на латунную пластину

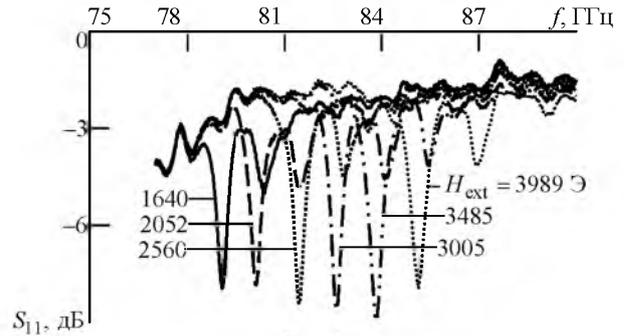


Рис. 1

толщиной 3 мм с ровными поверхностями. Пластина с образцом прикреплялась к фланцу с открытого конца волновода образцом вовнутрь. Латунная пластина замыкала накоротко фланец с образцом, являвшийся измерительной ячейкой. Резонаторы намагничивались однородным магнитным полем, направленным перпендикулярно к их плоскости, т.е. параллельно легкой оси гексаферрита.

Рассмотрим полученные результаты. Типичные кривые поглощения гексаферритового резонатора состава Ba_{0.8}Pb_{0.2}Fe₁₀Al₂O₁₉, измеренные при воздействии внешнего магнитного поля со значениями напряженности, превышающими напряженность насыщения (рис. 1), демонстрируют два ярко выраженных резонансных пика, соответствующих низшим ферромагнитным модам. Повышение частоты этих пиков с ростом напряженности по линейному закону с угловым коэффициентом около 2.8 МГц/Э свидетельствует об их ферромагнитной природе. Аналогичные частотные отклики наблюдались для других магнитных образцов. Диэлектрические моды резонаторов не наблюдались, так как при толщине образцов менее 200 мкм частота диэлектрической моды превышает 150 ГГц.

На рис. 2 показана зависимость частоты ФМР f_0 от напряженности внешнего магнитного поля H_{ext} . Маркерами представлены экспериментальные данные, линиями – результат их линейной аппроксимации. Цифрами указан номер резонанса.

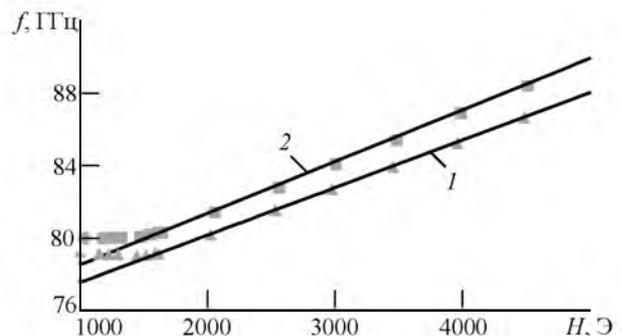


Рис. 2

Таблица 2

Брутто-формула кристалла	f_0 , ГГц	$H_{\text{ext. s}}$, кЭ	$2\Delta H$, Э	γ_{exp} , МГц/Э	f_{0s} , ГГц	H_a , кЭ
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (1)	97.5...101.48	1.738	552	1.419	97.5	68.71
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (2)	94.28...98.5	1.738	390	1.499	94.28	62.9
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (1)	95.8...100.4	1.653	244	1.623	95.8	59.03
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (2)	97.6...101.4	1.653	215	1.36	97.6	71.76
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{9.9}\text{Al}_{2.1}\text{O}_{19}$ (1)	83.54...90.18	1.432	451	2.263	83.54	36.92
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{9.9}\text{Al}_{2.1}\text{O}_{19}$ (1)	80.0...88.436	1.545	174	2.84	80.226	28.2
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{9.9}\text{Al}_{2.1}\text{O}_{19}$ (2)	78.976...86.536	1.545	156	2.618	78.976	30.167
$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{10.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{19}$ (1)	90.18...97.52	1.265	283	2.49	90.18	36.22

Зависимость $f_0(H_{\text{ext}})$ линейна для полей смещения с напряженностью, превышающей порог насыщения, что соответствует теории ФМР. Для полей смещения с меньшей напряженностью имеет место гистерезис резонансной частоты: частоты ФМР, измеренные при возрастании H_{ext} и при ее убывании, различны, что аналогично исследованию [14]. Зависимости на рис. 2 получены при возрастающем поле.

Результаты аналогичных измерений для гексаферритовых образцов других составов представлены в табл. 2. В скобках указан номер резонанса. Представленные данные показывают, что при нулевой напряженности поля частота ФМР f_0 находится в диапазоне 79...97.5 ГГц и зависит в основном от уровня замещения алюминия y в $\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Fe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{19}$. Благодаря магнитным диполям в гексаферритовой пленке внутреннее магнитное поле, выравненное полем анизотропии, не увеличивается, пока его напряженность не превысит порог насыщения

$$H_{\text{ext. s}} = 4\pi M_s, \quad (1)$$

где $4\pi M_s$ – намагниченность насыщения.

Поэтому с ростом намагничивания пленочных резонаторов от нулевого значения частота ФМР приблизительно постоянна при H_{ext} ниже этого порога.

Из частотно-полевых зависимостей (см. рис. 2) определены гиромагнитное соотношение γ_{exp} , намагниченность насыщения $H_{\text{ext. s}}$, напряженность поля одноосной магнитной кристаллографической анизотропии H_a и полная ширина кри-

вой ФМР $2\Delta H$. Ширина кривой ФМР определялась как ширина кривой резонансного поглощения на половинном уровне поглощения.

В соответствии с теорией для гексагональных ферритов [15] частота ФМР определяется как

$$f_0 = \gamma(H_{\text{ext}} + H_a - 4\pi M_s), \quad (2)$$

где $\gamma = 2.8$ МГц/Э – гиромагнитное соотношение. Экспериментальные значения гиромагнитного отношения насыщения γ_{exp} определялись как наклон кривой $f_0(H_{\text{ext}})$.

Напряженность поля анизотропии определена по значению частоты f_{0s} , при которой происходит переход в насыщение. Как следует из (2) с учетом (1):

$$H_a = f_{0s} / \gamma_{\text{exp}}.$$

Полная ширина кривой ФМР $2\Delta H$ определена из ширины резонансной кривой, измеренной на половине уровня мощности поглощения с учетом коэффициента связи резонатора с волноводом.

Таким образом, частоты ФМР в образцах лежат в диапазоне 80...100 ГГц. Напряженность поля магнитной кристаллографической анизотропии меняется в пределах 28...72 кЭ. Образцы с высоким полем анизотропии имеют малое значение гиромагнитного отношения. По результатам исследований следует сделать вывод, что у образцов, демонстрировавших гиромагнитное отношение, близкое к стандартному значению 2.8 МГц/Э, наблюдавшиеся резонансы имеют ферромагнитную природу. Природа резонансов образцов с низким значением гиромагнитного отношения 1.3...1.7 МГц/Э требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harris V. G. Modern Microwave Ferrites // IEEE Trans. on Magn. 2012. Vol. M-48, iss. 3. P. 1075–1104.
- Computational and Experimental Study on the Cation Distribution of La-Cu Substituted Barium Hexafer-

- rites / C. Wu, Z. Yu, Y. Yang, K. Sun, J. Nie, Y. Liu, X. Jiang, Z. Lan // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 664. P. 406–410.

- Synthesis, Characterization and Magneto-optical properties of $\text{BaBi}_x\text{La}_x\text{Y}_x\text{Fe}_{12-3x}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) Hex-

aferrites / S. Güner, I. A. Auwal, A. Baykal, H. Sözeri // J. Magn. Magn. Mat. 2016. Vol. 416. P. 261–268.

4. Investigation of the Microwave Absorptive Behavior of Doped Barium Ferrites / A. Ghasemi, A. Hossienpour, A. Morisako, X. Liu, A. Ashrafizadeh // Mater. Des. 2008. Vol. 29. P. 112–117.

5. Afghahi S. S. S., Jafarian M., Atassi Y. Microstructural and Magnetic Studies on $BaMg_xZn_xX_{2x}Fe_{12-4x}O_{19}$ ($x = Zr, Ce, Sn$) Prepared via Mechanical Activation Method to Act as a Microwave Absorber in X-band // J. Magn. Magn. Mat. 2016. Vol. 406. P. 184–191.

6. Effect of Mg^{2+} and Ti^{4+} Dopants on the Structural, Magnetic and High Frequency Ferromagnetic Properties of Barium Hexaferrite / M. H. Shams, A. S. H. Rozatian, M. H. Yousefi, J. Valíček, V. Šepelák // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 399. P. 10–18.

7. Исследование кристаллической и магнитной структуры бариевых ферритов, допированных диамагнитными ионами / А. В. Труханов, В. А. Турченко, И. А. Бобриков, С. В. Труханов, А. М. Балагуров // Кристаллография. 2015. Т. 60. С. 693–700.

8. Evolution of Structure and Physical Properties in Al-Substituted Ba-Hexaferrites / A. Trukhanov, L. Panina, S. Trukhanov, V. Turchenko, M. Salem // Chin. Phys. B. 2016. Vol. 25. P. 016102.

D. A. Vinnik

South Ural State University

I. A. Ustinova, A. B. Ustinov

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

Investigation of Aluminum Substituted Single-Crystal Barium Lead Hexaferrites $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$ Grown by Flux Technique

Microwave properties of aluminum substituted single-crystal barium lead hexaferrites $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$ ($x \leq 0.2$ and $y \leq 2.7$) grown by flux technique have been investigated for the first time. It is shown that ferromagnetic resonance frequencies are in the range 80...100 GHz at magnetic fields of 4.5 kOe. The width of ferromagnetic resonance curve varies from 150 Oe to 550 Oe and depends on the degree of aluminum substitution.

Hexagonal ferrites, ferromagnetic resonance

Статья поступила в редакцию 7 октября 2016 г.

9. Al Substituted Ba-Hexaferrite Single-Crystal Films for Millimeter-Wave Devices / A. B. Ustinov, A. S. Tatarenko, G. Srinivasan, A. M. Balbashov // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 105–108.

10. Ustinov A. B., Srinivasan G. Subterahertz Excitations and Magnetoelectric Effects in Hexaferrite-Piezoelectric Bilayers // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 93–95.

11. Structural and Millimeter-Wave Characterization of flux Grown Al Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D. A. Vinnik, A. B. Ustinov, D. A. Zherebtsov, V. V. Vitko, S. A. Gudkova, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, R. Niewa // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 12728–12733.

12. Townes W. D., Fang J. H., Perrotta A. J. The Crystal Structure and Refinement of Ferromagnetic Barium Ferrite, $BaFe_{12}O_{19}$ // Z. Kristallogr. 1967. Vol. 125. P. 437–449.

13. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. Vol. A32. P. 751–767.

14. Wang S. G., Yoon S. D., Vittoria C. Microwave and Magnetic Properties of Double-Sided Hexaferrite Films on (111) Magnesium Oxide Substrates // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. P. 6728–6732.

15. Kittel C. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption // Phys. Rev. 1948. Vol. 73, iss. 2. P. 155–161.