

УДК 544.22

Замещение железа в монокристаллах гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ (Me=Al, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, W)

Д.А. Винник¹, С.А. Гудкова^{1,2},

¹Южно-Уральский государственный университет

²Московский физико-технический институт (государственный университет)

Ферриты представляют интерес для внедрения в различные отрасли промышленности как перспективный функциональный материал. Особенностью ферритов является сочетание очень хороших магнитных свойств, малая коэрцитивная сила, высокое значение намагниченности насыщения и очень высокое электрическое сопротивление. Поэтому ферриты незаменимы в сверхвысокочастотной технике, где обычные ферромагнитные материалы, обладающие низким сопротивлением, применяться не могут из-за очень высоких потерь.

Востребованность электронных средств связи, средств передачи информации и др. привело к высокой плотности используемых рабочих частот и как следствие взаимному перекрыванию сигналов. Для уменьшения потерь сигналов и их перекрываний повышаются требования к точности задания частоты при передаче и приеме высокочастотного сигнала. А следовательно, наиболее жесткие требования предъявляются к частоте резонанса исходного материала излучателя.

Одним из широко используемых в высокочастотной области магнитных материалов является гексаферрит бария. Частота ферромагнитного резонанса (ФМР) монокристаллического $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляет порядка 50 ГГц. При этом модифицирование структуры гексаферрита бария с целью смещения частоты ФМР позволило бы расширить спектр его применения в СВЧ электронике.

Одним из путей усовершенствования гексаферрита бария является замещение одного или нескольких атомов железа в кристаллической решетке другими атомами для увеличения магнитного момента домена и, как следствие, увеличения суммарной намагниченности. В качестве замещающих элементов представляют интерес атомы с не полностью заполненными d- и f- орбиталями, такие как Al, Ti, Mn, Cu, Zn, W. Особое внимание в качестве легирующей примеси привлекают ферромагнитные элементы Co, Ni.

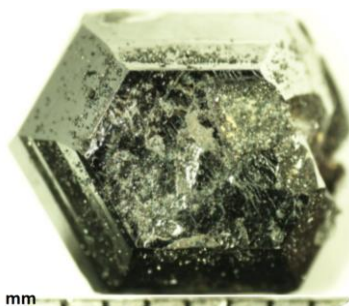


Рис. 1. Монокристалл чистого $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

В качестве исходных компонентов шихты использовали оксид железа (III) Fe_2O_3 , в качестве растворителя использовались карбонат бария BaCO_3 , карбонат натрия Na_2CO_3 , PbO , Al_2O_3 , MnO , CoO , NiO , CuO , Zn , WO_3 , Cr_2O_3 .

Смесь исходных компонентов перетирала в агатовой ступе и засыпали в платиновый тигель объемом 30 мл. Тигель помещали в печь с резистивным нагревателем. Для гомогенизации содержимого тигля при температуре 1260°C производили выдержку в течение 3 часов. После этого раствор охлаждали со скоростью $4.5^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 900°C , после чего печь отключали. Во всех опытах кристаллы отделяли от остатков раствора кипячением в азотной кислоте [1].

Для определения элементного состава порошковые и монокристаллические образцы исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (Jeol JSM7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80). Кристаллическую структуру порошковых образцов уточняли с помощью порошковой дифрактометрии (Rigaku Ultima IV), для монокристаллических объектов применяли методы монокристаллической дифрактометрии (NONIUS κ -CCD). Для измерения магнитных свойств использовали магнетометр VSM LakeShore 7407. Температура Кюри определяли по средствам дифференциального термического анализа (Netzsch 449C Jupiter).

В результате проведенной экспериментальной серии получены гексагональные огранённые монокристаллы. С помощью EDX определен элементный состав кристаллов и концентрации легирующих примесей. Предельно достигнутые степени замещения x для соединений $BaMe_xFe_{12-x}O_{19}$ представлены в Табл. 1.

Табл. 1.

		$BaMe_xFe_{12-x}O_{19}$								
		Al	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	W
x		3,6	1,3	0,07	1,5	0,31	0,29	0,032	0,065	0,06

На основе данных рентгеновской порошковой дифракции сделан вывод о структуре полученных кристаллов, определены параметры кристаллической решетки. Исследуемые образцы обладают структурой решетки гексаферрита бария для всех легирующих элементов.

Анализ измерений значений намагниченности насыщения от степени замещения различными легирующими показал, что чем больше свободных d орбиталей у легирующего элемента, тем выше степень замещения и тем слабее спадает кривая намагниченности [2,3].

Методом спонтанной кристаллизации получены монокристаллы гексаферрита бария, частично замещенные атомами $Me = Al, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cu, W$. Наибольшая степень замещения $BaMe_xFe_{12-x}O_{19}$ достигнута для Al $x=3,6$. Установлены механизмы замещения атомов железа в гексаферрите бария от электронной структуры легирующего элемента. Выявлена зависимость намагниченности насыщения монокристаллов $BaMe_xFe_{12-x}O_{19}$ от величины и направления вектора магнитного момента замещающего иона. Значения температуры Кюри уменьшаются при увеличении степени замещения железа.

Авторы выражают благодарность за активное участие в проведении эксперимента и обсуждении результатов Жеребцову Д.А. (ЮУрГУ), Машковцевой Л.С. (ЮУрГУ), Галимову Д.М. (ЮУрГУ), Перову Н.С. (МГУ), Семисаловой А.С. (МГУ), Niewa R. (IAC University of Stuttgart), Nemrava S. (IAC University of Stuttgart)

Литература

1. Винник Д.А., Арчугов С.А., Гудкова С.А., Михайлов Г.Г. Конструкция теплового узла установки роста кристаллов // Бут. Сообщ. 2012. V. 29(1). P.112.
2. D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, M. Bischoff, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa, Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 1043.
3. V. V. Atuchin, D. A. Vinnik, T. A. Gavrilova, S. A. Gudkova, L. I. Isaenko, X. Jiang, L. D. Pokrovsky, I. P. Prosvirin, L. S. Mashkovtseva, Z. Lin Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of $BaFe_{12}O_{19}$ Hexaferrite // J. of Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 5114.