

УДК 537.621:53.098:546.02

МОДИФИКАЦИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦИНК-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ БАРИЯ ДЛЯ МИКРОВОЛНОВЫХ УСТРОЙСТВ ПРИ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2023 г. М. Н. Шипко¹, *, В. В. Коровушкин², М. А. Степович³, А. В. Труханов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина”, Иваново, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия

*E-mail: michael-1946@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Изложены результаты исследований влияния магнитоимпульсной обработки на локальную структуру и магнитные свойства замещённого феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($0.25 \geq x \geq 0$) для микроволновых устройств. Изменение магнитных свойств ферритов в результате воздействия на них импульсами слабого магнитного поля указывает на возможность управления параметрами ферритов посредством магнитного поля и тем самым влиять на резонансные характеристики СВЧ-устройств на их основе.

DOI: 10.31857/S0367676523702897, EDN: FKQXSB

Интерес к изучению керамических гексагональных ферритов бария с частичным замещением ионов железа ионами Al^{3+} , In^{3+} , Se^{3+} , Zn^{2+} связан с возможностью их применения в микроволновых устройствах [1, 2]. Керамические материалы, по сравнению с монокристаллическими аналогами, обладают более широкими возможностями изменения их состава, более высокой технологичностью их изготовления, а также более широкими возможностями изменения диапазона их резонансных частот [3, 4]. Посредством внешних воздействий можно влиять на характер распределения дефектов и ионов заместителей в кристаллической структуре феррита и, как следствие, на поля магнитной кристаллографической анизотропии, а, значит, и на параметры СВЧ-устройств [5]. Наиболее актуально использование таких воздействий для ферритов с неизоморфным замещением ионов железа слабо магнитными или диамагнитными ионами. При этом для повышения эксплуатационных свойств различных материалов сравнительно недавно стало использоваться воздействие на них слабых импульсных магнитных полей (см. [6–12] и литературу там же), что и составляет предмет рассмотрения в настоящей работе. Исследовано влияние магнито-

импульсной обработки (МИО) на локальную структуру и магнитные свойства замещённого феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, где ($0.25 \geq x \geq 0$)

Синтез ферритов осуществляли в воздушной атмосфере по традиционной керамической технологии. Спекание ферритизованной шихты проводили при нормальных атмосферных условиях при температуре 950–1100°C в течение двух часов. Образцы в виде колец с внешним диаметром 16 мм, внутренним диаметром 7 мм, высотой 5–6 мм проходили полный цикл исследований: рентгеновский, масс-спектрометрический, микроскопический. Магнитные характеристики изучали на установке МК-3Э. Регистрацию мёссбауэровских спектров после измельчения образцов проводили на спектрометре MS-1104Ems с источником излучения Co^{57} в матрице хрома. Для МИО использовали импульсы магнитного поля амплитудой 100 Э, длительностью 0.1–0.5 с с интервалом между импульсами 1–2 с. Количество импульсов составляло 10–50.

По данным рентгеноструктурного анализа ферриты $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ имели структуру гексагонального феррита бария. Такая структура сохранялась и после МИО. Наиболее заметные из-

Таблица 1. Магнитные параметры феррита $\text{BaFe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ до и после магнитоимпульсной обработки различной длительности

Длительность обработки, с	Удельная намагниченность насыщения, $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Коэрцитивная сила, $\text{кA} \cdot \text{м}^{-1}$	Температура Кюри, К
0	52.5	60	700
5	51.5	58	690
20	46.1	40	686

Таблица 2. Параметры сверхтонкой структуры секстиплета феррита $\text{BaFe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ от ионов железа, расположенных на границе гексагонального и шпинельного блока (подрешетка $12k$)

Длительность обработки, с	Магнитное поле на ядрах Fe^{57} , кЭ	Изомерный сдвиг, $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Квадрупольное расщепление, $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Относительная площадь компонентов подрешетки $12k$, отн. ед.
0	412	0.36	0.42	46.1
5	416	0.35	0.40	46.5
20	408	0.40	0.36	47.0

менения после МИО претерпевала коэрцитивная сила и удельная намагниченность насыщения (табл. 1). Коэрцитивная сила уменьшалась с 60 до $40 \text{ кA} \cdot \text{м}^{-1}$, а намагниченность насыщения — с 52.5 до $46.1 \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Наблюдаемое изменение этих параметров может быть связано с перераспределением ионов и кислородных вакансий.

Локальная структура, распределение ионов Fe^{3+} по кристаллографическим позициям до и после МИО изучали методом мёссбауэровской спектроскопии. Наиболее заметное изменение параметров сверхтонкой структуры мёссбауэровских спектров после МИО образцов было обнаружено для состава $\text{BaFe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ (табл. 2). Для оценки причин их изменения (снижения) были использованы результаты мёссбауэровских исследований, обеспечивающие оценку изменений локального окружения ядер ионов Fe в кристаллической структуре феррита. Полученные картины сверхтонкой структуры мёссбауэровских спектров соответствовали гексагональному ферриту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с отличающимся распределением ионов и дефектов по узлам его кристаллической структуры. Такие различия отчетливо прослеживаются на поведении параметров сверхтонкой структуры ЯГР-спектров исследованных образцов (табл. 2). После МИО интенсивность секстиплета от подрешетки $12k$ увеличивалась. Одновременно увеличивалось квадрупольное расщепление и уменьшался изомерный сдвиг спектра, которые указывают на изменение степени локальных искажений октаэдров. В соответствии с данными по изменению изомерного сдвига можно судить о дополнительном смещении ионов Fe_{12k} или кислорода относительно центра полиэдров $12k$, либо с упорядочением кислородных вакансий в ближайшем окружении ионов железа.

Принимая во внимание ионные радиусы цинка и железа, наблюдаемый эффект может быть связан с частичной локализацией ионов Zn^{2+} в ближайших к позициям $12k$ тетраэдрическим узлам (подрешетка $2c$). Такое перераспределение ионов может способствовать снижению локальных искажений кристаллической структуры, уменьшению поля анизотропии и, как следствие, коэрцитивной силы феррита.

Полученные данные указывают на изменение локализации ионов Zn^{2+} в октаэдрических позициях подрешетки $12k$. После МИО интенсивность секстиплета от подрешетки $12k$ несколько возрастает. Изменение квадрупольного и изомерного сдвигов указывает на уменьшение степени локальных искажений октаэдров, являющихся ближайшими соседями этой подрешетки. Такой эффект возникает либо в результате дополнительных смещений ионов Fe^{3+} или кислорода относительно центра полиэдра, либо с упорядочением вакансий кислорода в ближайшем окружении ионов железа. Принимая во внимание ионные радиусы цинка и железа, наблюдаемый эффект можно связать с частичной локализацией ионов Zn^{2+} в тетраэдрической подрешетке феррита. Такое перераспределение ионов может быть связано с процессами упорядочения кислородных вакансий, способствующее снижению локальных искажений кристаллической структуры, уменьшению поля анизотропии и, как следствие, коэрцитивной силы феррита. Это обеспечивает уменьшение температуры Кюри примерно на 2%, намагниченности насыщения на 11% и коэрцитивная сила с 60 до 40 кA/м . Наблюдаемая тенденция изменения магнитных свойств ферритов указывает на возможность управления их параметрами посредством МИО и тем самым влиять

на резонансные характеристики устройств СВЧ на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Калужской области (проект № 23-21-10069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 417. P. 130.
2. *Kojima H.* // In: Hand book of ferromagnetic materials. V. 3. Amsterdam, 1982. 305 p.
3. *Труханов С.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 3(9). С. 536; *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al.* // JETP. 2016. V. 123. No. 3. P. 461.
4. *Машиковцева Л.С.* Получение и исследование структуры и магнитных свойств кристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария: Дис. ... канд. хим. наук. Челябинск: Южно-Урал. гос. ун-т, 2017. 146 с.
5. *Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. и др.* // Тр. XIII междунар. конф. "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". Ч. 2. (Курск, 2016). С. 241.
6. *Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржиц Е.А.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 826; *Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaeva M.V., Petrzhik E.A.* // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. No. 5. P. 768.
7. *Коровушкин В.В., Костишин В.Г., Степович М.А., Шипко М.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 12. С. 1643; *Korovushkin V.V., Kostishyn V.G., Stepovich M.A., Shipko M.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 12. P. 1450.
8. *Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1090; *Shipko M.N., Tikhonov A.I., Stepovich M.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 988.
9. *Viryus A.A., Kaminskaya T.P., Shipko M.N. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. Art. No. 012085.
10. *Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Степович М.А. и др.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2021. № 9. С. 80; *Shipko M.N., Sibirev A.L., Stepovich M.A. et al.* // J. Surface Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. No. 5. P. 970.
11. *Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 11. С. 1528; *Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 11. P. 1191.
12. *Шипко М.Н., Каминская Т.П., Степович М.А. и др.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2023. № 2. С. 17; *Shipko M.N., Kaminskaya T.P., Stepovich M.A. et al.* // J. Surface Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. No. 1. P. 186.

Modification of the local structure and properties of zinc-substituted hexagonal barium ferrites for microwave devices under magnetic pulsed processing

M. N. Shipko^{a, *}, V. V. Korovushkin^b, M. A. Stepovich^c, A. V. Trukhanov^b

^aIvanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia

^bThe National University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia

^cTsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

*e-mail: michael-1946@mail.ru

The results of studies of the effect of magnetic pulse treatment on the local structure and magnetic properties of substituted ferrite for microwave devices are presented. The change in the magnetic properties of ferrites as a result of exposure to them by pulses of a weak magnetic field indicates the possibility of controlling the parameters of ferrites by means of a magnetic field and thereby influence the resonant characteristics of microwave devices based on them.

Keywords: barium ferrites, weak pulsed magnetic field, local distortions, magnetic properties