

МАГНИТНЫЕ И ПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 < x < 1.2$)

С. В. Труханов^{a}, А. В. Труханов^{a,b}, В. Г. Костишин^b, Л. В. Панина^b,
И. С. Казакевич^a, В. А. Турченко^{c,d}, В. В. Олейник^e, Е. С. Яковенко^e, Л. Ю. Мацуй^e*

^a Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
220072, Минск, Белоруссия

^b Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Москва, Россия

^c Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия

^d Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина Национальной академии наук Украины
83114, Донецк, Украина

^e Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
01601, Киев, Украина

Поступила в редакцию 23 марта 2016 г.

С помощью метода порошковой рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки и уточнена кристаллическая структура твердых растворов гексагонального феррита бария М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-1.2$) с изоструктурным диамагнитным замещением катионами Ga^{3+} при $T = 300$ К. Показано, что с ростом уровня замещения параметры элементарной ячейки монотонно уменьшаются. Методом вибрационной магнитометрии исследованы температурные ($300 \text{ K} \leq T \leq 750 \text{ K}$, $H = 8.6$ кЭ) и полевые ($T = 300 \text{ K}$, $-20 \text{ кЭ} \leq H \leq 20 \text{ кЭ}$) зависимости удельной намагниченности данных твердых растворов. Построена концентрационная зависимость температуры Кюри T_C , а также спонтанной удельной намагниченности и коэрцитивной силы при 300 К. Показано, что с ростом уровня замещения магнитные параметры уменьшаются. Исследованы также микроволновые свойства рассматриваемых твердых растворов во внешнем подмагничивающем поле ($0 \leq H \leq 4$ кЭ). Показано, что с ростом концентрации катионов Ga^{3+} от $x = 0.1$ до $x = 0.6$ значение частоты естественного ферромагнитного резонанса вначале уменьшается, а при дальнейшем увеличении концентрации до $x = 1.2$ вновь возрастает. С увеличением концентрации катионов Ga^{3+} ширина линии естественного ферромагнитного резонанса возрастает, что указывает на увеличение частотного диапазона, где происходит интенсивное поглощение электромагнитного излучения. При этом амплитуда пика резонансной кривой изменяется незначительно. Сдвиг частоты естественного ферромагнитного резонанса во внешнем магнитном поле проходит более интенсивно для образцов с малыми концентрациями катионов Ga^{3+} . Показана роль диамагнитного замещения, а также перспективность и преимущество использования замещенного Ga-бариевого гексаферрита в качестве материала, поглощающего высокочастотное электромагнитное излучение.

DOI: 10.7868/S004445101609011X

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию бариевых ферритов М-типа с гексагональной структурой $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и твердых растворов на их основе, замещенных

различными концентрациями диамагнитных ионов (Al, Sc и др.) [1–5], обусловлен их высокими функциональными свойствами. Превосходная химическая стабильность и коррозионная стойкость [6] делает их экологически безопасными и годными к применению практически без ограничений во времени. Сочетание высокой коэрцитивной силы ($H_c \sim 160-55$ кА/м) [7–9] с достаточно высокой остаточной индукцией позволяет получать по-

* E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

стоянные магниты с удовлетворительной удельной магнитной энергией. Их низкая электропроводность ($\rho \sim 10^8$ Ом·см) позволяет применять гексаферритовые магниты при наличии высокочастотных магнитных полей. Впервые бариевый гексаферрит, изоморфный магнетопломбиту $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, был получен в фирме Philips [10] еще в 1950-х гг.

До недавнего времени гексаферрит бария широко использовался только в качестве постоянных магнитов [11] и в магнитных носителях записи информации высокой плотности с перпендикулярным намагничиванием [12]. В последнее время также отмечен серьезный рост количества публикаций по гексаферритам *M*-типа в области исследования таких материалов, как мультиферроики. Это материалы, сочетающие в себе одновременно наличие спонтанной намагниченности и электрической поляризации [13–18]. Однако, с точки зрения практического применения, гексаферрит бария *M*-типа сейчас имеет большие перспективы как материал для поглощения электромагнитного (ЭМ) излучения в микроволновом диапазоне. Известны работы по эффективному поглощению ЭМ-излучения данным материалом в дециметровой и сантиметровой областях спектра [19, 20], что обеспечивает электромагнитную совместимость устройств микроэлектроники и радиоаппаратуры.

К несомненным преимуществам бариевых гексаферритов относятся большая магнитокристаллическая анизотропия, а также высокое значение температуры фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик. Вследствие сильного подрешеточного обменного взаимодействия в гексаферрите формируется коллинеарное ферромагнитное упорядочение с температурой Кюри около 740 К. Изменение числа магнитных связей ионов железа в многокомпонентной оксидной системе за счет введения диамагнитных ионов-заместителей [21, 22] или создания отклонения от стехиометрии по кислороду [23] позволяет управлять ее функциональными свойствами.

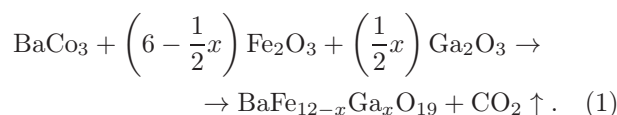
Анализ свойств ферритов в СВЧ-диапазоне показывает, что рабочий диапазон — диапазон эффективного поглощения — для гексагональных ферритов со структурой типа магнетопломбита лежит в сантиметровой области [24]. Применение гексагональных ферритов с высокой степенью магнитокристаллической анизотропии в качестве наполнителей композиционных материалов позволяет осуществлять частотно-селективное поглощение ЭМ-излучения путем управления как частотой резонанса доменных границ, так и частотой естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) ферритов. Извест-

но, что пик поглощения гексагонального феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ располагается в области примерно 47–50 ГГц [25], тогда как замещение ионов железа ионами скандия (до $x = 1.3$) снижает максимум поглощения до 8 ГГц [26]. Считается, что потери на высоких частотах обусловлены явлением ЕФМР. Контролируя уровень ионов-заместителей, можно управляемо смещать пик максимума поглощения гексагонального феррита. А получение непрерывного ряда твердых растворов с одинаковым ионом-заместителем позволит расширить полосу поглощения в СВЧ-диапазоне.

Таким образом, данная статья посвящена решению актуальных задач, стоящих перед разработчиками микроэлектронной и радиоэлектронной аппаратуры, — обеспечение внутрисистемной и межсистемной электромагнитной совместимости, а также обеспечение высоких показателей эксплуатационной надежности приборов и аппаратуры в условиях повышенного уровня СВЧ-воздействий за счет селективного поглощения ЭМ-излучения в заданном диапазоне частот.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$) были получены из оксидов Fe_2O_3 , Ga_2O_3 и карбоната BaCO_3 квалификации «ОСЧ», взятых в соответствующих пропорциях:



Исходные составы подвергались синтезирующему обжигу на воздухе при $T = 1200^\circ\text{C}$ (6 ч), а затем спекались при $T = 1300^\circ\text{C}$ (6 ч). После спекания образцы медленно охлаждались (примерно $100^\circ\text{C}/\text{ч}$).

Рентгеновская дифракция образцов проведена на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker) со следующими параметрами: 40 кВ, 40 мА, K_α -излучение Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Обработка рентгеновских дифракционных данных осуществлялась методом полнопрофильного анализа Ритвельда [27] с помощью программы FullProf [28].

Исследования удельной намагниченности выполнены с помощью универсальной криогенной высокополевого измерительной системы (Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK) при температуре 300 К в полях до 2 Тл (полевые зависимости) и в поле 8.6 кЭ в диапазоне температур 300–750 К (температурные

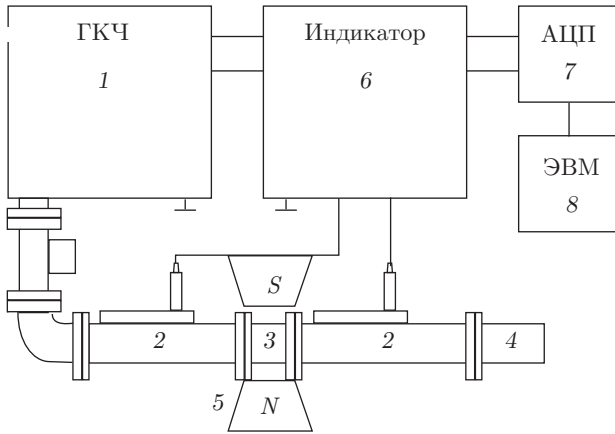


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения микроволновых свойств образцов: 1 — генератор качающей частоты; 2 — направленные ответвители падающей и отраженной волн, соответственно; 3 — волновод с образцом; 4 — согласованная нагрузка; 5 — магнит; 6 — индикатор; 7 — АЦП; 8 — ЭВМ

зависимости) [29]. Магнитные измерения проводились на поликристаллических образцах со средними размерами $2 \times 3 \times 5$ мм³. Спонтанную намагниченность определяли по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Температура магнитного фазового перехода «ферритмагнетик–парамагнетик» — температура Кюри — определялась как точка перегиба на температурной зависимости удельной намагниченности. Эта точка эквивалентна точке минимума производной удельной намагниченности по температуре ($\min\{dM_{FC}/dT\}$). В точке минимума производной меняется характер поведения с температурой кривой удельной намагниченности от «выгнутой вверх» к «выгнутой вниз», что соответствует переходу от ее быстрого убывания к медленному [30].

Измерения поглощающих свойств гексаферрита проводились в диапазоне 36–56 ГГц. На рис. 1 представлена блок-схема измерительной установки для исследования микроволновых свойств образцов в СВЧ-диапазоне. Образцы помещались в металлический волновод сечением 5.2×2.6 мм². Измерения проводились при помощи скалярного анализатора цепей P2-68. Внешнее магнитное поле прикладывалось параллельно вектору электрического поля волны в волноводе. Коэффициенты прохождения k_{tr} и отражения k_{ref} определяются как

$$k_{tr} = 10 \lg(P_{tr}/P_{inc}), \quad k_{ref} = 10 \lg(P_{ref}/P_{inc}), \quad (2)$$

где P_{inc} — мощность падающего ЭМ-излучения, P_{tr} — мощность прошедшего ЭМ-излучения, P_{ref} —

мощность отраженного ЭМ-излучения. Коэффициенты прохождения k_{tr} и отражения k_{ref} являются отрицательными, что указывает на уменьшение мощности прошедшего и отраженного ЭМ-излучения по отношению к падающему, и измеряются в децибелах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Кристаллическая структура

Спектры рентгеновской дифракции $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$), полученные с различными концентрациями катионов Ga^{3+} при комнатной температуре, представлены на рис. 2. Дифракционные спектры соответствуют однофазным образцам с гексагональной элементарной ячейкой кристаллической структуры и пространственным типом симметрии $P6_3/mmc$, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее на твердых растворах с катионами-заместителями Al^{3+} [31].

Параметры элементарной ячейки (a и c) уменьшаются линейно и незначительно. На рис. 3 представлены результаты расчетов концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки для твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$). Незначительное уменьшение параметров элементарной ячейки и, как следствие, объема ячейки обусловлено незначительным расхождением значений ионных радиусов катионов Ga^{3+} (0.62 \AA) и Fe^{3+} (0.64 \AA) [32]. Изотропное и практически линейное уменьшение параметров ячейки обусловлено статистическим распределением диамагнитных катионов-заместителей по ионным позициям (октаэдрическое, тетраэдрическое и бипирамидальное анионные окружения) из-за близости ионных радиусов железа и галлия.

3.2. Магнитные свойства

Модель магнитной структуры бариевых гексаферритов, предложенная Гортером [33], предполагает, что магнитоактивные катионы Fe^{3+} расположены в позициях, которые имеют октаэдрическое ($\text{Fe}1-2a$, $\text{Fe}4-4f_{VI}$ и $\text{Fe}5-12k$), тетраэдрическое ($\text{Fe}3-4f_{IV}$) и бипирамидальное ($\text{Fe}2-2b$) кислородные окружения. Замещение катионов железа диамагнитными катионами в зависимости от предпочтения занимаемых ими позиций может приводить к некоторому уменьшению величин магнитных моментов соответствующих позиций. Кроме того, маг-

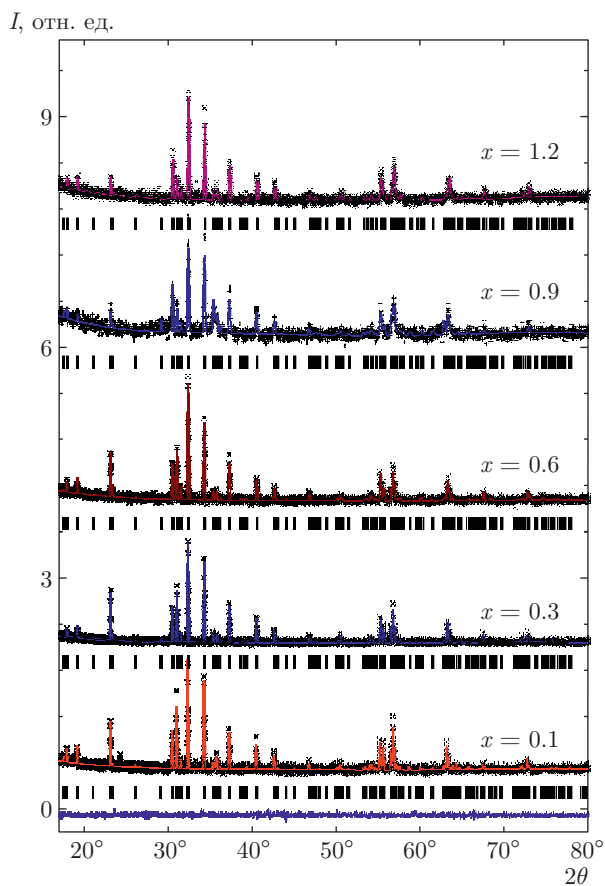


Рис. 2. Спектры порошковой рентгеновской дифракции при $T = 300$ К твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$)

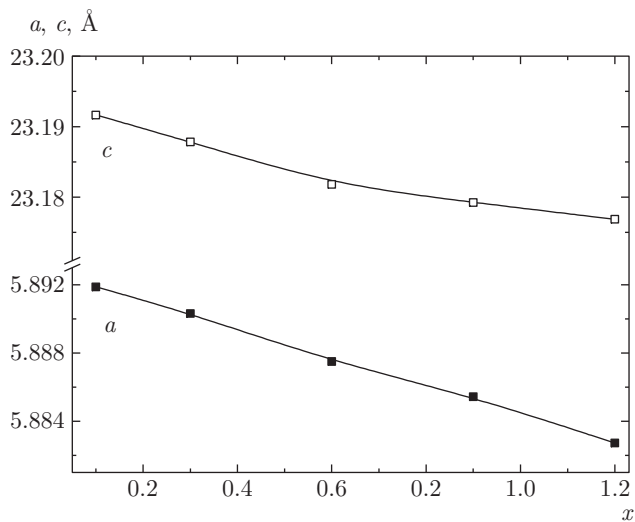


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки a (■) и c (□) при $T = 300$ К твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$)

нитные моменты названных выше позиций изначально имеют несколько различные значения из-за различной кислородной координации [34].

В соответствии с температурной зависимостью удельной намагниченности поликристаллических образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$, приведенной на рис. 4, фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик является фазовым переходом второго рода. Температура фазового перехода при увеличении концентрации катионов Ga^{3+} уменьшается плавно от $T = 646$ К (для $x = 0.1$) до $T = 577$ К (для $x = 1.2$) и значительно ниже, чем у незамещенного аналога — $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($T = 740$ К). Это подтверждает, что замещение катионов железа диамагнитными катионами галлия приводит к уменьшению количества магнитных соседей у катионов железа, и, как следствие, к более раннему разрушению дальнего магнитного порядка при нагревании. При диамагнитном замещении происходит фрустрация магнитной подсистемы твердого раствора за счет изменения длин связей между магнитоактивными катионами железа и анионами кислорода с частичным искажением валентного угла, что в совокупности может снижать энергию обменного взаимодействия.

Поведение удельной намагниченности образцов на графике полевых зависимостей (рис. 5) указывает на снижение максимальной магнитной энергии при увеличении концентрации катионов галлия. При увеличении концентрации катионов Ga^{3+} отмечается снижение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы (рис. 6). Отсутствие аномалий, т. е. отклонения от линейной зависимости снижения магнитной энергии при увеличении концентрации катионов-заместителей, на температурных и полевых зависимостях удельной намагниченности свидетельствует в пользу версии о статистическом распределении катионов галлия по подрешеткам в структуре гексагонального феррита бария M -типа.

3.3. Микроволновые свойства

В работе [35] получено выражение, определяющее величину энергии излучения, поглощенной в материале:

$$\xi_{abs} = 2\pi f(\varepsilon''E^2 + \mu''H^2), \quad (3)$$

где ε'' , μ'' — мнимые части диэлектрической и магнитной проницаемостей материала, f — частота электромагнитных колебаний. Отсюда следует, что при взаимодействии реальных материалов с электромагнитным полем возникают потери как за счет

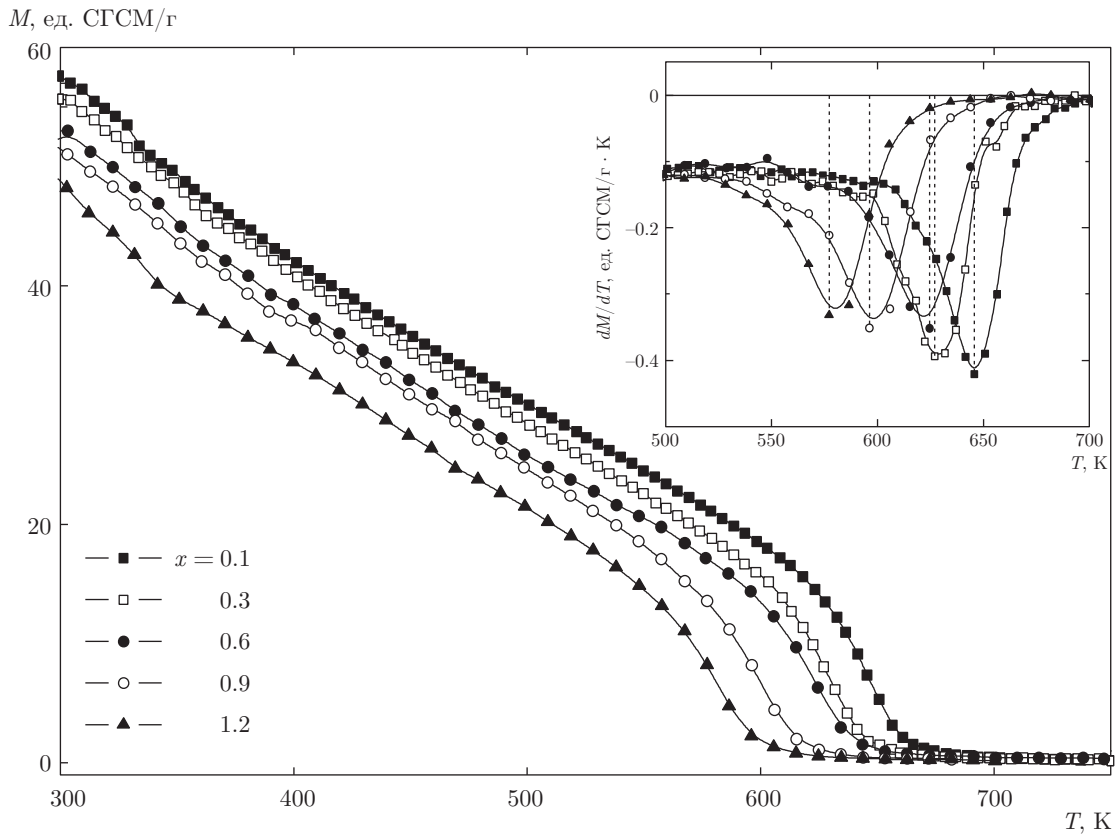


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности в поле $H = 8.6$ кЭ твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$). На вставке показана температурная зависимость производной удельной намагниченности по температуре и температура Кюри соответствующих твердых растворов

магнитных потерь μ'' , так и за счет потерь, связанных с токами проводимости и явлением диэлектрического гистерезиса, что учитывается мнимой частью диэлектрической проницаемости ϵ'' . В той же работе показано, что поглощение электромагнитной энергии в ферромагнитных материалах определяется в основном магнитными потерями — в результате естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) и резонанса доменных границ.

На рис. 7 представлены спектры прохождения ЭМ-излучения через образцы с разной концентрацией катионов Ga^{3+} , в том числе в разных внешних постоянных магнитных полях. В интервале частот 46–50 ГГц наблюдается интенсивное поглощение электромагнитной волны, обусловленное явлением ЕФМР. Значение абсциссы глобального минимума определяет резонансную частоту f_{res} . Значение ординаты глобального минимума определяет резонансную амплитуду A_{res} . Величина ширины глобального минимума, измеренная на половине амплитуды, определяет ширину полосы поглощения

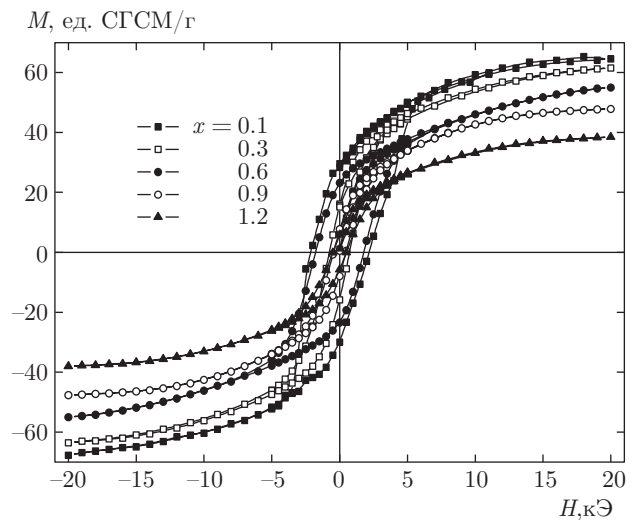


Рис. 5. Полевая зависимость удельной намагниченности при $T = 300$ К твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$)

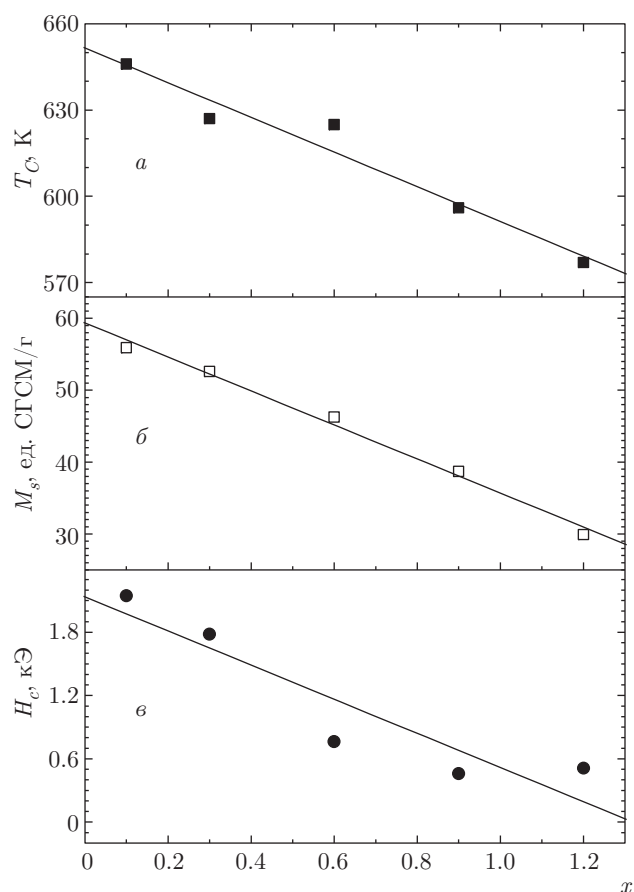


Рис. 6. Концентрационные зависимости температуры Кюри T_C (а), спонтанной удельной намагниченности M_s (б) и коэрцитивной силы H_c (в) при $T = 300$ К твердых растворов $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$)

W_{res} . На рис. 7 видно, что все эти три величины чувствительны к уровню замещения. Мощность прошедшего излучения уменьшается почти в 100 раз.

Внешнее постоянное магнитное поле также изменяет амплитудно-частотные характеристики ЕФМР. К внешнему полю более чувствительны образцы с низким уровнем замещения. При небольших значениях магнитного поля происходит смещение резонансной частоты в сторону больших частот за счет роста эффективного внутреннего магнитного поля анизотропии. При этом амплитуда кривой изменяется мало. Однако при намагничивании образца $BaFe_{10.8}Ga_{1.2}O_{19}$, где концентрация катионов Ga^{3+} наибольшая, вместе с ростом частоты ЕФМР растет и амплитуда резонансной кривой (см. рис. 7в). Рост амплитуды происходит до значения поля 1.5 кЭ, а затем амплитуда начинает уменьшаться, что соответствует поведению мнимой части магнитной проницаемости феррита в магнитном поле при ферромагнитном резонансе.

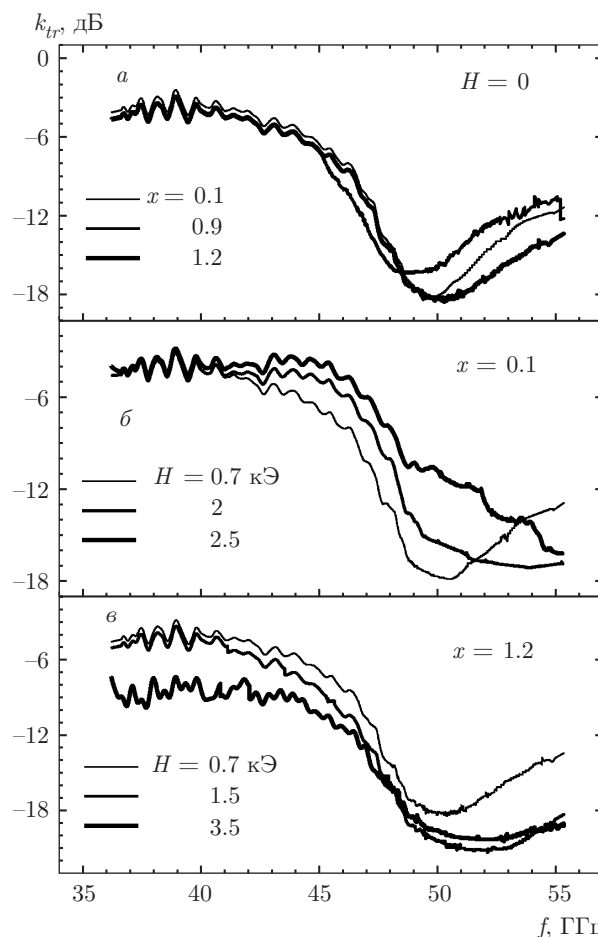


Рис. 7. Частотная зависимость коэффициента прохождения k_{tr} при $T = 300$ К в нулевом внешнем магнитном поле для твердых растворов $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ при $x = 0.1, 0.9, 1.2$ (а), во внешних магнитных полях $H = 0.7$ кЭ, $H = 2$ кЭ и $H = 2.5$ кЭ для твердого раствора $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ при $x = 0.1$ (б) и во внешних магнитных полях $H = 0.7$ кЭ, $H = 1.5$ кЭ и $H = 3.5$ кЭ для твердого раствора $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ при $x = 1.2$ (в)

На рис. 8 видно, что увеличение концентрации катионов Ga^{3+} в составе порошка гексаферрита бария вначале уменьшает значение резонансной частоты ЕФМР до $x = 0.6$, а затем ее значение растет и при $x = 1.2$ достигает максимума $f_{res} = 50.5$ ГГц (рис. 8а). Резонансная амплитуда изменяется немонотонно. При $x = 0.6$ наблюдается минимальное значение $A_{res} = -18.5$ дБ (рис. 8б). Для состава $x = 0.9$ наблюдается anomalously большое значение резонансной амплитуды прохождения $A_{res} = -16$ дБ. На кривой наблюдается резкий «выброс», в то время как другие параметры изменяются более или менее монотонно в зависимости от концентрации. Такое поведение может быть вы-

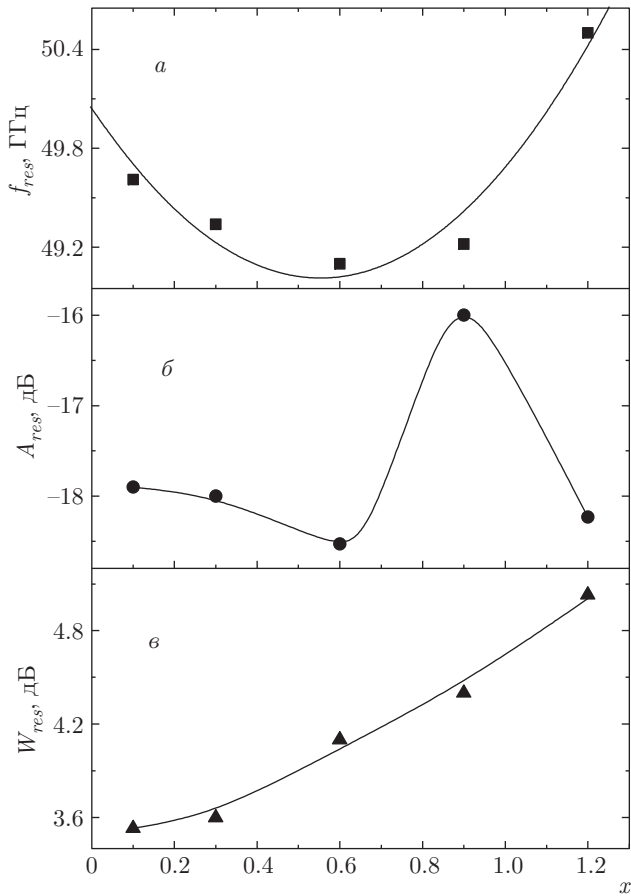


Рис. 8. Концентрационная зависимость амплитудно-частотных характеристик процесса прохождения: резонансной частоты ЕФМР f_{res} (а), амплитуды ЕФМР $A_{res} = k_{tr}^{max}$ (б) и ширины линии ЕФМР W_{res} (в) при $T = 300$ К в нулевом внешнем магнитном поле для твердых растворов $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$)

звано неоднородным распределением катионов Ga^{3+} по неэквивалентным кристаллографическим позициям при замещении катионов Fe^{3+} . А это, в свою очередь, может привести к возникновению таких дефектов кристаллической структуры, как микронапряжения и деформации, которые будут уменьшать внутреннее поле магнитной кристаллографической анизотропии. Уменьшение магнитной кристаллографической анизотропии вызовет уменьшение потерь на прохождение. Ширина полосы поглощения монотонно возрастает с ростом концентрации катиона-заместителя и при $x = 1.2$ достигает максимума $W_{res} = 5$ ГГц (рис. 8в).

На рис. 9 представлена зависимость потерь на отражения — коэффициента отражения — в децибелах для образца $BaFe_{10.8}Ga_{1.2}O_{19}$ от частоты падающего ЭМ-излучения, в том числе в разных внешних

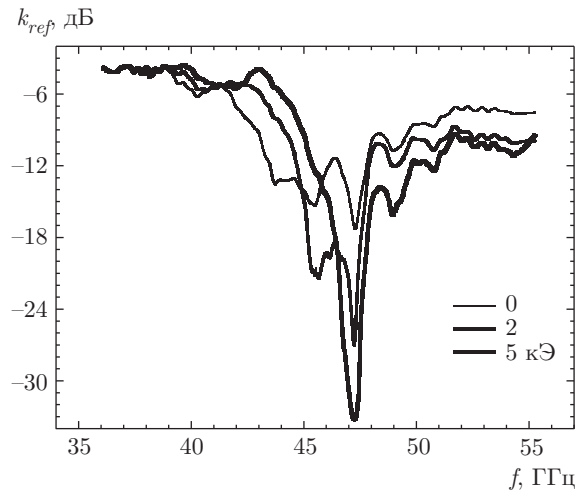


Рис. 9. Частотная зависимость коэффициента отражения (потерь на отражения) при $T = 300$ К во внешних магнитных полях $H = 0, H = 2$ кЭ и $H = 5$ кЭ для твердого раствора $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ($x = 1.2$)

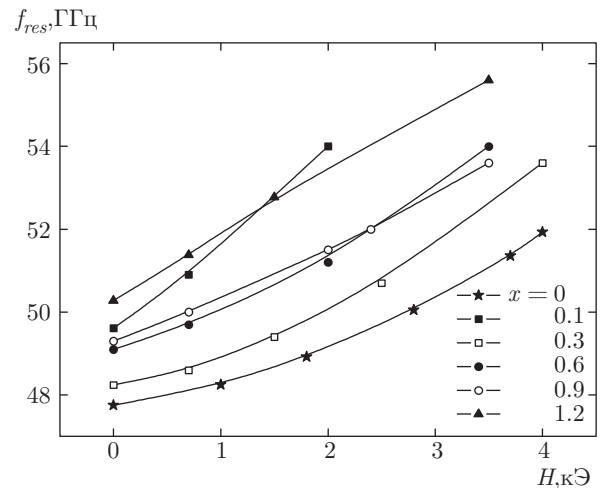


Рис. 10. Полевая зависимость резонансной частоты ЕФМР f_{res} при $T = 300$ К для твердых растворов $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$)

магнитных полях, снятая в режиме согласованной нагрузки.

Зависимость носит сложный характер для объяснения. Можно констатировать, что при увеличении магнитного поля растут потери и при достижении поля 5 кЭ достигается anomalous значение минимума, которое составляет -33 дБ. Энергия отраженного ЭМ-излучения уменьшается более, чем на три порядка. В дальнейшем увеличение магнитного поля приводит к спаду интенсивности резонансной кривой. При этом частота резонансной кривой потерь на отражения почти не изменяется.

На рис. 10 представлена зависимость значения резонансной частоты ЕФМР измеряемых образцов от величины внешнего магнитного поля. Наблюдается рост значения резонансной частоты от магнитного поля, так как возрастает внутреннее магнитное поле анизотропии. Эти зависимости носят почти линейный характер для всех образцов. Наиболее чувствительна резонансная частота для образцов с малой концентрацией катионов Ga^{3+} . В то время как почти для всех образцов резонансная частота возрастает примерно на 1.5 ГГц при увеличении внешнего магнитного поля на 1 кЭ, для образца с $x = 0.1$ резонансная частота возрастает на 2.2 ГГц.

При поиске веществ, эффективно работающих в СВЧ-диапазоне, наибольший интерес представляет область, вызванная ЕФМР [36]. Ферромагнитный резонанс приводит к потерям энергии электромагнитного поля, которые являются результатом ряда процессов при прецессии спинов катионов ферро- или ферримагнетика, связанных с дополнительными колебаниями узлов кристаллической решетки [37]. Прецессия спинов при естественном ферромагнитном резонансе происходит под воздействием локальных внутренних магнитных полей, благодаря собственной магнитной анизотропии. Вектор намагниченности M прецессирует вокруг оси легкого намагничивания так, словно на него действует магнитное поле — поле анизотропии. Физические причины, ответственные за потери при ЕФМР, те же, что при индуцированном ферромагнитном резонансе. Ими являются дополнительные колебания узлов кристаллической решетки феррита под действием спиновых волн. Таким образом, взаимодействие спиновых волн с кристаллической решеткой приводит к тому, что часть энергии внешнего переменного поля, возбуждающая тепловую прецессию спинов, а значит, и спиновые волны, переходит в тепловые колебания решетки. При этом частота ЕФМР определяется как жесткостью вращения вектора намагниченности в плоскости легкого намагничивания, так и жесткостью его вращения вне этой плоскости [38].

Получение образцов, обладающих определенным комплексом физических свойств, требуемых для эффективного поглощения, обычно достигается замещением катионов Fe^{3+} на диамагнитные и (или) парамагнитные ионы. При увеличении концентрации замещения гексаферритов катионами Sc^{3+} , $Ti^{4+} + Co^{2+}$, $Ti^{4+} + Zn^{2+}$ [39] было установлено снижение намагниченности насыщения, температуры Кюри и магнитокристаллической анизотропии, что связано с уменьшением числа магнитных катионов. Следствием снижения поля анизотропии является умень-

шение резонансной частоты. Однако введение катионов ионов Al^{3+} наряду с уменьшением намагниченности насыщения и температуры Кюри ведет к увеличению резонансной частоты, что связано с увеличением поля магнитокристаллической анизотропии [40,41]. Увеличение резонансной частоты отмечено также при увеличении степени легирования бариевых и стронциевых гексаферритов катионами Cr^{3+} [42].

Анализ амплитудно-частотных характеристик потерь на поглощение в замещенных гексаферритах показывает возможность управления частотой естественного ферромагнитного резонанса и смещения по диапазону частот путем изменения концентрации замещающих катионов. Предлагается [43] аппроксимировать изменение резонансной частоты от концентрации катионов $Ti^{3+} + Co^{3+}$ при $x = 0-3.5$ полиномом второй степени вида

$$f_{res}(x) = f_{res}(0) + Ax^2 + Bx, \quad (4)$$

где x — уровень замещения, $f_{res}(x)$ и $f_{res}(0)$ — резонансная частота для образцов с уровнем замещения x и 0, $A = -1.9$ и $B = -4.2$.

В нашем случае концентрационная зависимость резонансной частоты не монотонная и характеризуется минимумом при $x = 0.6$. Эта зависимость может быть удовлетворительно аппроксимирована полиномом второй степени вида

$$f_{res}(x) = 50.04 + 3.37x^2 - 3.73x. \quad (5)$$

Отсюда следует, что с ростом концентрации до $x \approx 0.55$ резонансная частота вначале убывает, а затем начинает возрастать. Такое концентрационное поведение наблюдается при монотонном уменьшении магнитных параметров, таких как температура Кюри, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила с ростом концентрации катионов Ga^{3+} . Таким образом, можно сделать вывод о том, что возрастание резонансной частоты при $x \geq 0.6$ вызвано увеличением поля магнитокристаллической анизотропии, которое начинает доминировать над уменьшением магнитных параметров. Поскольку образцы были получены одновременно и по одинаковой технологии, они обладают одинаковой морфологией кристаллитов. Поэтому можно предполагать, что вклад в поглощение ЭМ-излучения резонанса доменных границ не имеет определяющего значения и слабо зависит от концентрации замещения.

Коэффициент поглощения ЭМ-излучения k_{abs} может быть рассчитан из экспериментально полученных коэффициентов прохождения k_{tr} и отражения k_{ref} с учетом закона сохранения энергии по формуле

$$k_{abs} = 10 \lg(1 - 10^{0.1k_{tr}} - 10^{0.1k_{ref}}). \quad (6)$$

Все коэффициенты являются отрицательными, что указывает на уменьшение энергии ЭМ-излучения после взаимодействия с веществом, причем на практике необходимо добиваться больших отрицательных значений коэффициентов прохождения k_{tr} и отражения k_{ref} , что указывает на сильное ослабление энергии прошедшего и отраженного ЭМ-излучения. При этом коэффициент поглощения ЭМ-излучения k_{abs} будет малым отрицательным. В нашем случае коэффициент поглощения в нулевом внешнем магнитном поле равняется $k_{abs}^0 = -0.09$. В поле 5 кЭ коэффициент поглощения возрастает до $k_{abs}^5 = -0.05$. Это указывает, что почти вся энергия падающего ЭМ-излучения поглощается, причем в поле 5 кЭ наблюдается максимум поглощения. Такие вещества с большими отрицательными значениями коэффициентов прохождения k_{tr} и отражения k_{ref} и малым отрицательным коэффициентом поглощения k_{abs} имеют большую перспективу для создания защитного и противорадиолокационного покрытия объектов военно-воздушного транспорта по технологии «Stealth».

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования кристаллической структуры твердых растворов керамических образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$) методами рентгеновской дифракции в K_α -излучении Си. Все исследуемые составы соответствуют однофазным образцам с гексагональной кристаллической структурой и пространственным типом симметрии $R\bar{6}_3/mmc$. Изотропное и практически линейное уменьшение параметров ячейки обусловлено статистическим распределением диамагнитных катионов-заместителей по ионным позициям (октаэдрическое, тетраэдрическое и бипирамидальное анионные окружения) из-за близости ионных радиусов Fe^{3+} (0.64 Å) и Ga^{3+} (0.62 Å). Магнитный фазовый переход «ферримагнетик–парамагнетик» в образцах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$) является фазовым переходом второго рода. Температура фазового перехода при увеличении концентрации катионов Ga^{3+} уменьшается плавно от $T = 660$ К (для $x = 0.1$) до $T = 575$ К (для $x = 1.2$), что обусловлено снижением количества связей магнитоактивных катионов железа с анионами кислорода. Поведение намагниченности образцов указывает на снижение энергии обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ при увеличении концен-

трации катионов Ga^{3+} . Отсутствие аномалий на температурных и полевых зависимостях удельной намагниченности свидетельствует в пользу статистического распределения катионов Ga^{3+} по подрешеткам в структуре гексагонального феррита бария M -типа. Проведенные исследования поглощающих свойств показали заметное влияние диамагнитных катионов-заместителей на микроволновые характеристики твердых растворов гексагональных ферритов бария. При малых концентрациях катионов Ga^{3+} ($x \leq 0.6$) частота ЕФМР образцов уменьшается от 49.6 ГГц до 49.2 ГГц, а при дальнейшем увеличении концентрации ($0.6 < x \leq 1.2$) частота ЕФМР увеличивается до 50.6 ГГц. Интенсивность резонансных кривых при этом изменяется незначительно. Наложение внешнего магнитного поля значительно сдвигает резонансную частоту образцов при малых концентрациях катионов Ga^{3+} . Замещение катионов Fe^{3+} катионами Ga^{3+} увеличивает частотный диапазон, где происходит интенсивное поглощение электромагнитной энергии, что требуется для противорадиолокационных экранов микроволнового излучения.

Работа выполнена при софинансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (№№ К4-2015-040, К3-2016-019), в рамках государственного заказа РФ по организации научной работы и при поддержке грантов БРФФИ (№ Ф15Д-003) и ОИЯИ (№ 04-4-1121-2015/2017).

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Алешко-Ожевский, Р. А. Сизов, И. И. Ямзин и др., ЖЭТФ **55**, 820 (1968).
2. Н. Н. Ефимова, Ю. А. Мамалуй, ЖЭТФ **61**, 1073 (1971).
3. А. В. Труханов, В. А. Турченко, И. А. Бобриков и др., Кристаллография **60**, 693 (2015).
4. S. H. Jabarov, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov et al., Optoelectronics and Advanced Materials — Rapid Communications **9**, 468 (2015).
5. A. V. Trukhanov, L. V. Panina, S. V. Trukhanov et al., Chin. Phys. B **25**, 016102 (2016).
6. X. Liu, J. Wang, L. M. Gan, et al., J. Magn. Mater. **184**, 344 (1998).

7. Дж. В. Гуденаф, *Металлургия*, Москва (1968).
8. S. Castro, M. Gayoso, J. Rivas et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, 61 (1996).
9. M. H. Makled, T. Matsui, H. Tsuda et al., *J. Mater. Process. Technol.* **160**, 229 (2005).
10. J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter et al., *Philips Tech. Rev.* **13**, 194 (1952).
11. E. Richter, T. J. E. Miller, T. W. Neumann et al., *IEEE Trans. Industry Appl.* **21**, 644 (1985).
12. Q. A. Pankhurst and R. S. Pollard, *J. Phys.: Condens. Mater.* **5**, 5457 (1993).
13. Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257201 (2010).
14. G. Tan and X. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **327**, 87 (2013).
15. В. Г. Костишин, Л. В. Панина, Л. В. Кожитов и др., *ЖТФ* **85**, 85 (2015).
16. A. V. Trukhanov, V. O. Turchenko, I. A. Bobrikov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 253 (2015).
17. С. В. Труханов, А. В. Труханов, В. Г. Костишин и др., *Письма в ЖЭТФ* **103**, 106 (2016).
18. V. G. Kostishyn, L. V. Panina, A. V. Timofeev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **400**, 327 (2016).
19. S. B. Narang and I. S. Hudiara, *J. Ceram. Process. Res.* **7**, 113 (2006).
20. A. Kumar, V. Agarwala, and D. Singh, *Progress in Electromagnetics Research M* **29**, 223 (2013).
21. V. N. Dhage, M. L. Mane, A. P. Keche et al., *Physica B: Condensed Matter.* **406**, 789 (2011).
22. D. Chen, Y. Liu, Y. Li et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **337–338**, 65 (2013).
23. С. В. Труханов, А. В. Труханов, А. Н. Васильев и др., *ЖЭТФ* **138**, 236 (2010).
24. В. В. Винников, *Основы проектирования РЭС. Электромагнитная совместимость и конструирование экранов*, Северо-Западный государственный заочный технический университет, Санкт-Петербург (2006).
25. M. Labeyrie, J. C. Mage, and W. Simonet, *IEEE Trans. Magn.* **5**, 1224 (1984).
26. В. П. Чепарин, А. П. Черкасов, *Неорг. матер.* **8**, 196 (1972).
27. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
28. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
29. С. В. Труханов, А. В. Труханов, А. Н. Васильев и др., *ЖЭТФ* **140**, 942 (2011).
30. С. В. Труханов, А. В. Труханов, А. Н. Васильев и др., *Письма в ЖЭТФ* **85**, 615 (2007).
31. В. А. Турченко, А. В. Труханов, И. А. Бобриков и др., *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 21 (2015).
32. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
33. E. W. Gorter, *Proc. IEEE Suppl. B* **104**, 225 (1957).
34. S. V. Trukhanov, *J. Mater. Chem.* **13**, 347 (2003).
35. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Гостехиздат, Москва (1957).
36. Z. H. Hua, S. Z. Li, Z. D. Han et al., *Mater. Sci. and Eng. A* **448**, 326 (2007).
37. Г. А. Смоленский, В. В. Леманов, *Ферриты и их техническое применение*, Наука, Ленинград (1975).
38. Т. Такэси, *Ферриты*, *Металлургия*, Москва (1964).
39. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
40. L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.* **26**, 1289 (1955).
41. F. Kindervater and U. L. Farbe, *J. Appl. Phys.* **71**, 445 (1965).
42. Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк, *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*, *Металлургия*, Москва (1979).
43. Л. Л. Еремцова, И. Недков, В. П. Чепарин и др., *Неорг. матер.* **8**, 59 (1972).