Becmhuk

МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

r.....

№ 4 --- 1968

УДК 621.318.136.029.64

in we want

Е. В. ЛЕБЕДЕВА, А. И. ПИЛЬЩИКОВ, Н. С. СЕДЛЕЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК НА ПОТЕРИ СПИНОВЫХ ВОЛН В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТАХ

Исследовано влияние различных присадок на потери спиновых волн ΔH_k в поликристаллических образцах шпинелей и гранатов (Li, LiZn, LiTi, MgMn, MgAl, MgCr, NiAl). Измерения проведены на частотах 9400 и 2800 мгги методом «параллельной» накачки. Показано, что немагнитные ионы влияют на ΔH_k только косвенно через изменение температуры спекания и связанное с этим изменение размера и плотности зерна, концентрации ионов Fe²⁺ и т. д. Редкоземельные присадки оказываются эффективными только для гранатов. Для шпинелей из исследованных присадок ионов редкоземельных элементов, Fe²⁺ и Co²⁺ наиболее эффективными оказываются ионы Co²⁺.

Методом параллельной накачки исследовалось влияние различных магнитных и немагнитных присадок на потери спиновых волн ΔH_h в поликристаллических ферритах. В работе [1] было показано, что при достаточно большом размере зерна (>5µ) поликристалличность не сказывается заметным образом на пороге возбуждения спиновых волн и условия нестабильного роста амплитуды спиновых волн определяются свойствами зерен, т. е. свойствами кристаллической решетки материала. Поэтому для поликристаллов, так же, как для монокристаллов, на величину потерь спиновых волн можно влиять, вводя в кристаллическую решетку те или иные ионы. Такие присадки имеет смысл разделить на две группы.

§ 1. Моны с вырожденным нижним орбитальным уровнем

Мы рассмотрим влияние редкоземельных ионов, ионов Fe²⁺ и Co²⁺. Все эти ионы благодаря вырожденному нижнему орбитальному уровню резко увеличивают связь спинов, участвующих в прецессии, с кристаллической решеткой образца, увеличивая потери спиновых волн. Однако введение этих ионов в решетку неравноценно.

Ионы редкоземельных элементов. Влияние редкоземельных элементов на порог нестабильности спиновых волн в YIG хорошо изучено [2].

Известно, что все они за исключением гадолиния, у которого орбитальный момент равен нулю, приводят к повышению порога, причем по крайней мере для не очень больших концентраций, рост порога пропорционален количеству присадки. По степени влияния их можно расположить в следующий ряд: Yb, Er, Sm, Dy, Ho, Tb.

Измерения, проведенные нами на образцах Re_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO₁₂, где в качестве Re были выбраны Eu, Yb, Tb, в общем подтверждают эти результаты.

Как и в случае YIG, наибольшее возрастание порога наблюдалось в случае присадок Tb, при этом так же, как и для YIG, степень влияния зависит от частоты. В табл. 1 приведены значения ΔH_k , полученные на образцах Са—V системы в диапазонах 3 и 10 см.

_		~					
	~	~	-			^	
	- 24	••		14		- 14	
	-	•••		rr		-	- 1
_	_	_			_		

Образец	Присадка, 3 вес. %	∆Н (3 см), эрст	ΔH _k (3 см), эрст	$\left \begin{array}{c} \Delta H_k (10 \ cm),\\ \qquad \qquad$
Са—V гранат » »	без присадок Ец Үb Тb	150 260 200 240	2,26 5,0 7,2	$\begin{array}{ c c} 2,2\\ \hline 4,8\\ 27,6 \end{array}$

Порог на образце с присадкой Ть на 3 см достигнут не был.

В случае шпинели никакого определенного результата получено не было. И дело, видимо, не в том, что редкоземельные ионы не влияют на потери спиновых волн в шпинелях, а в том, что они, как правило, не входят в шпинельную решетку.

Наши измерения были проведены на MgCr поликристаллах с присадками Eu, Yb, Tb. Для всех присадок потери спиновых волн оказываются примерно одинаковыми (см. табл. 2).

Т	а	б	Л	И	Ш	а	2
_	_	_			_	_	_

Образец	Присадка,	ΔH (3 см),	ΔH _k (3 см),
	5 вес. %	эрст	эрст
MgCr	без присадок	$ \begin{array}{r} 150\\ 200\\ \hline 175 \end{array} $	8
феррит	Еи		10,8
»	Үb		12
»	Тb		12

Измерения постоянной решетки этих образцов показали, что параметр решетки остается постоянным, независимо от процентного содержания редкоземельных ионов. Это указывает на то, что данные ионы не вошли в решетку, так как в противном случае эти ионы, отличаясь значительно большими ионными радиусами (0,99—1,22 Å) по сравнению с радиусом Mg^{2+} (0,66 Å), Cr^{3+} (0,63 Å) и Fe^{3+} (0,67 Å), должны были бы приводить к росту параметра решетки.

Этот вывод согласуется с данными работы [3], посвященной влиянию окислов редкоземельных элементов (Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Yb₂O₃) на свойства марганцевых и магниевых ферритов.

Основываясь на измерении начальной магнитной проницаемости, температуры Кюри, постоянной решетки, электросопротивления и намагниченности насыщения, авторы приходят к выводу, что ввиду больших ионных радиусов редкоземельных элементов растворимость их в решетке мала, потому большая часть этих ионов остается вне решетки на границах зерен. Ионы **Fe**²⁺. Исследование влияния ионов Fe²⁺ на величину ΔH_h было проведено на поликристаллических образцах литневого феррита с различными присадками [4] MgMn феррита, MgAl феррита и монокристаллах никелевого феррита.

Во всех случаях присутствие ионов Fe²⁺ приводит к возрастанию потерь спиновых волн.

Хорошо известно, что в образцах с большим содержанием железа (50% и более) всегда имеется избыток ионов Fe^{2+} , если не приняты какие-либо специальные меры к уменьшению их содержания. Все такие образцы, как правило, дают высокие значения ΔH_k .

Для сраннения рассмотрим поликристаллические образцы LiZn и Li—Ti—Zn ферритов. В последних за счет введения титана количество железа было уменьшено до 44,5% (из рис. 1 видно, что присадки титана мало влияют на величину ΔH_k). Количество цинка в образцах обеих систем было одинаково.

Проведенный химический анализ показал для всех образцов LiZn очень высокий процент ионов Fe²⁺. Все эти образцы отличаются высоким значением ΔH_k . Еще выше оно для поликристалла чисто литиевого феррита, для которого величина ΔH_k больше чем на порядок отличается от значений, получаемых на монокристаллах Li ферритов.

Для образцов Li—Ti—Zn ферритов химический анализ на Fe²⁺ не проводился из-за переменной валентности ионов титана. Косвенными признаками, указывающими на малое количество ионов Fe²⁺ в этих образцах, является высокое удельное сопротивление порядка 10¹⁰ ом · см и малые дизлектрические потери $\varepsilon'' \approx 0,003$. На всех этих образцах наблюдались низкие значения ΔH_k около 2 эрст. В табл. З приводятся данные по удельному сопротивлению, концентрации ионов Fe²⁺ и ΔH_k для образцов этих систем.

Таблица З

Состав	∆Н, эрст	р, ом.см	£″]	4лМ, гс	FeO, вес. %	ΔH _k , эрст
Li _{0,5-0,5x} Fe _{2,5-0,5x} Zn_xO_4 x = 0 x = 0,3 x = 0,4 x = 0,5 Li E2	550 300 320 370	$8 \cdot 10^{3} \\ 7 \cdot 10^{4} \\ 7 \cdot 10^{4} \\ 1 \cdot 10^{6}$	б.д.п. б.д.п. б.д.п. б.д.п.	3540 4100 4800 4800	1,51 0,455 0,37 0,2	12 9,5 9,2 8,7
$ \begin{array}{c} L^{1}0.5 + 0.5t - 0.5x \mathrm{F}^{12} \cdot 2.5 - 1.5t - 0.5x \\ TitZh_{x}O_{4} \\ x \neq 0 \\ t = 0.6 x \neq 0.1 \\ x \neq 0.2 \\ x \neq 0.3 \end{array} $		$ \begin{array}{r} 13, 3 \cdot 10^{9} \\ 9 \cdot 10^{9} \\ 1, 3 \cdot 10^{11} \\ 7, 3 \cdot 10^{9} \end{array} $	0,003 0,004 0,06	1000 1350 1600 1700		$ \begin{array}{c} 1,7\\ 1,9\\ 3,1\\ 2,1 \end{array} $

б. д. п. --- Сольшие диэлектрические потери.

Такая же зависимость (увеличение ΔH_h при возрастании общего содержания железа выше 50%) наблюдалась на двух образцах монокристаллов составов 50Fe₂O₃50NiO и 55Fe₂O₃45NiO. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Однако и оны Fe^{2+} одновременно с повышением ΔH_k изменяют ряд других свойств материала, часто в нежелательную сторону.

К ним и первую очередь относятся сопротивление и диэлектрические потери. Измерения показывают, что достаточно очень незначительного изменения концентрации ионов Fe²⁺, чтобы удельное сопротивление р изменилось от 10² до 10¹⁰ ом см. В то же время такое изменение концентрации ионов Fe²⁺ оказывает очень малое влияние на величину ΔH_k . В качестве примера можно указать на систему Li_{0,5+0,5/}Fe_{2,5-1,5t}Ti_tO₄ (см. рис. 1), в которой при изменении t от 0,3 до 0,4 удельное сопротивление меняется от 10³ до 10⁹ ом см, а ΔH_x от 2,5 до 2,2 эрст.



Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления $\rho(x)$, $4\pi M(\bigcirc)$ и потерь спиновых волн $\Delta Hk(\bullet)$ от содержания титана в литий—титановых ферритах $\mathrm{Li}_{0,5+0,5}t\mathrm{Fe}_{2,5-1,5}t\mathrm{Ti}_tO_4$. Высокое значение ΔH_k и низкое ρ для t=0,1 и 0,2 связаны с ионами Fe²⁺. Частота накачки 9400 мегц



Рис. 2. Зависимость порога нестабильности спиновых волн в поликристаллах MgMn феррита от дополнительного обжига. О — обжиг на воздухе при 1300°С З часа, Δ — дополнительный обжиг в воздушной среде при 900°С 10 час

В работе [5] измерение ΔH_h проводилось на образцах LiTi ферритов одного состава с $4\pi M$ порядка 1600 *гаусс*, прошедших дополнительный обжиг при различных температурах в различных средах. Полученные данные показывают, что при изменении атмосферы и длительности обжига в первую очередь происходит резкое падение сопротивления материала. Наблюдающийся рост потерь спиновых волн происходит значительно медленнее.

Такие же результаты были получены нами на образцах MgMn ферритов. По данным химического анализа [6], в этих образцах содержится небольшое количество ионов Fe²⁺ (0,01—0,05 мол. %), которые определяют удельное сопротивление этих образцов и диэлектрические потери. Дополнительный обжиг, уменьшая концентрацию ионов Fe²⁺, снижает на порядок диэлектрические потери. Величина ΔH_h при этом почти не меняется (рис. 2).

Из всего сказанного ясно, что использование ионов Fe²⁺ для повышения порога не выгодно, так как при этом одновременно происходит значительно более резкое падение электрического сопротивления и рост диэлектрических потерь образца.

Интересно отметить, что ионы Fe^{2+} играют различную роль в уширении линии однородной прецессии ΔH и ширины линии спиновой волны ΔH_k . Как следует из приведенных данных (см. например, рис. 1) и из измерений на монокристаллах, изменение проводимости почти не сказывается на величине ΔH_k и возрастание ΔH_k связано с механизмом быстрорелаксирующих ионов, к которым относятся ионы Fe^{2+} . В случае однородной прецессии возрастание проводимости приводит, особенно для монокристаллов, к значительному дополнительному уширению линии и появлению размерного эффекта.

Ионы Co²⁺. Влияние ионов Co²⁺ на величину порога нестабильности изучалось и ранее. Так, в работе [2] было показано, что увеличение содержания ионов кобальта Ni_{1- α}Co_{α}Fe_{1,9}Mn_{0,02}O₄ в поликристаллическом фер-

Таблица 4

Состав, мол. %	Δ <i>H</i> [111],	ΔH [100],	ΔH _k [111],	ΔH _k [100],
	эрст	эрст	эрст	эрст
50 Ni O 50Fe ₂ O ₃	18	13,5	5,8	4
45 Ni O 55 Fe ₂ O ₃	108	99	18	10,7

рите (α = 0 - 0,05) приводит к увеличению порога, пропорционально количеству прис**ад**ки.

Здесь же нам хотелось бы указать на те преимущества, которые имеют эти ионы перед ионами Fe²⁺.

Таблица 5

Состав	Содержание СоО, мол. %	4лМ, гс	р. ом.см	8"	ΔН _k , 'эрст
MgAl — ф ер рит » » » » » »	0 0,25 0,62 0,95 1,34	632 624 634 647 640	$\begin{array}{c} 3,5\cdot10^8\\ 5\cdot10^8\\ 4,6\cdot10^{10}\\ 7,3\cdot10^8\\ 1\cdot10^{10}\end{array}$	0,005 0,019 0,005 0,005 0,006	2,9 5,1 9,8 14,7 29

В табл. 5 приведены данные о влиянии малых добавок CoO (до 1,34 мол.%) на ΔH_k в поликристаллических MgAl ферритах. Там же приведены некоторые параметры исследованных образцов. Из приведенных данных видно, что введение небольшого количества ионов Co²⁺ значительно повышает ΔH_k , не влияя на такие важные характеристики материала, как намагниченность, удельное сопротивление и диэлектрические потери. Больше того, как показано в работе [7], введение ионов кобальта приводит к уменьшению содержания ионов Fe²⁺, т. е. к улучшению электрических свойств материала.

В образцах литий-титановых ферритов при введении 2,3 вес. % СоО наблюдалось увеличение порога от 5,5 до 52 эрст.

§ 2. Немагнитные ионы и ионы с невырожденным орбитальным состоянием

Измерения, проведенные на образцах YAlIG, NiAl, MgAl, MgCr и литиевых ферритов с присадками Ti, Zn, Al, показывают, что в шпинелях и гранатах такие присадки почти не влияют на величину ΔH_k . Значения ΔH_k , полученные на образцах исследованных систем, приведены в табл. 6—9. На рис. 3 приведены зависимости ΔH_k от присадки Al₂O₃ в образцах LiTi ферритов. Кажущееся некоторое уменьшение ΔH_k при добавлении алюминия объясняется тем, что расчет ΔH_k для этих образиов проводился из-за отсутствия данных о рентгеновской плотности по средней намагниченности, а не по намагниченности зерна. По мере увеличения процентного содержания алюминия плотность образцов уменьшается и разность между средней намагниченностью и намагниченностью зерна возрастает.

Следует заметить, что все сказанное относится к случаю, когда рассматриваемые ионы не приводят к структурным изменениям материала. Известно, что введение тех или иных ионов часто изменяет температуру спекания ферритов, влияющую на плотность и размер зерна, что в соответствии с данными работы [1] может влиять на порог воз-

Таблица б

Состав	4пМ, ес	Q, ОМ∙СМ	ΔH _k , эpcm
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	720 905 1050 1490 1600	$1,08 \cdot 10^{7} \\ 3,9 \cdot 10^{6} \\ 1,1 \cdot 10^{6} \\ 3,9 \cdot 10^{6} \\ 6,09 \cdot 10^{6}$	$ \begin{array}{c} 2,8\\2,1\\3,3\\3,1\\2,6 \end{array} $

Таблица 7

Состав	4πМ, ес	р, ом.см	ΔН _k , эрст
30Fe ₂ O ₃ 50MgO 20A1 ₂ O ₃	340	$2 \cdot 10^8$	3
30Fe ₂ O ₃ 50MgO 15A1 ₂ O ₃	500	9,4 \cdot 10^7	2,5
37, 5Fe ₂ O ₃ 50MgO 12,5A1 ₂ O ₃	650	7,4 \cdot 10^7	2,7
40Fe ₂ O ₃ 50MgO 10A1 ₂ O ₃	810	5,3 \cdot 10^7	4,2

Таблица 8

Состав	4πМ, гс	F, ОМ∙СМ	_ΔH _k , эрст
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{r} 380 \\ 510 \\ 670 \\ 780 \\ 920 \\ \\ 830 \\ 1050 \\ 790 \\ 600 \\ 1150 \\ \end{array} $	$ \begin{array}{c} 2, 4 \cdot 10^{7} \\ 10^{7} \\ 3, 7 \cdot 10^{7} \\ -$	$3,2 3,6 3,9 4,4 \overline{4,9}34,34,13,5$

Таблица 9

	Состав	4πМ, гс	Ø, ом∙см	ΔH _k , эpcm
Li _{0,5+0,5}	t = 0.5x Fe _{2,5} =1,5 t =0,5 xTi_tZn_xO4			
t = 0, 4	$ \begin{aligned} x &= 0 \\ x &= 0, 1 \\ x &= 0, 2 \end{aligned} $	1940 2020 2360	$\begin{array}{c} 2, 2 \cdot 10^9 \\ 4, 1 \cdot 10^7 \\ 4, 7 \cdot 10^5 \end{array}$	2,7 2,7 2,5
t = 0, 6	$ \begin{array}{l} x = 0,3 \\ x = 0,4 \\ x = 0 \end{array} $	2560 2660 1020	$3,4\cdot 10^{5}$ 1,2\cdot 10^{6} 13,3\cdot 10^{9}	2,75 3,4 1,75
	x = 0, 1 x = 0, 2 x = 0, 3	1330 1630 1700	$ \begin{array}{c c} 9.10^{9} \\ 1,3.10^{11} \\ 7,3.10^{9} \end{array} $	1,8 2,6 1,8
	x = 0,4	1740	3,5.109	2,8

буждения сниновых волн. Повышение температуры спекания может также приведить к образованию ионов Fe²⁺, увеличивающих потери спиновых волн (см. § 1). Такие случаи в настоящем параграфе не рас-



Рис. 3. Зависимость ΔH_k от Al_2O_3 Li_{0,540,5}tFe_{2,5+1,5+y}Ti_tAl_yO₄ х. Читота накачки 9400 и R ферритах. 2800 мггц. $\Delta - t = 0,3, \Box - t =$ $= 0,4, \quad \bullet - t = 0,5, \\ \times - t = 0,6, \\ \circ - t = 0,7$

сматриваются.

Анализ результатов работ по повышению порога нестабильности спиновых волн путем воздействия на размеры зерна [1] или его состав позволяет сделать следующее заключение.

1. Для всех исследованных систем шпинелей и гранатов, полученных по различной технологии (нормальный режим, изменение температуры спекания, горячее прессование), при неизменном составе зерна можно ожидать повышения ΔH_h только в случае, когда изменение технологии приводит к уменьшению

зерна до размеров, сравнимых с длиной параметрически возбуждаемых спиновых волн. В этом смысле в некоторых случаях оказывается достаточным лишь изменение стандартной технологии (понижение температуры спекания) без применения сложной технологии метода горячего прессования.

2. Введение немагнитных присадок (Al, Ti, Zn) в шпинели и гранаты влияет на условия спекания образцов, но не дает существенного изменения **М***H*_k.

3. Эффективность воздействия быстрорелаксирующих ионов на ΔH_k зависит от кристаллической структуры и состава ферримагнетика. Так, например, с помощью ионов редких земель удается значительно повысить порог нестабильности в гранатах. В то же время попытки использовать их для повышения порога в шпинелях пока не дали положительных ссультатов.

Для понышения порога в шпинелях перспективными являются ионы кобальта.

Очевидаю, наибольший эффект может быть достигнут при разумном сочетании метода получения мелкозернистых ферритов с введением быстрорелаксирующих ионов. Применение этого метода должно сопровождаться подбором технологических условий, обеспечивающих малые магинтные и диэлектрические потери.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам лабораторий В. Я. Дубоссарской и И. И. Сильвестрович за предоставленные образцы и результаты статических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедева Е. В., Пильщиков А. И., Седлецкая Н. С. (в печати). 2. Schlömann E., Green J., Milano V. J. Appl. Phys., 31, No. 5, 386, 1960. 3. Францевич И. Н., Гунченко А. И. Физические свойства ферритов. Минск, «Наука и техника», 1967.

4. Силывестрович И. И., Солодухина Р. В. Тезисы доклада на конференции по физико-химическим свойствам ферритов. Минск, 1967.

5. Hickernell T. S., West R. G., Sikiotis W. S. J. Appl. Phys., 34, No. 4 (2), 1294, 1963.

6. Силавестрович И. И., Роднова Л. Тезисы доклада на конференции по физико-хищическим свойствам ферритов. Минск, 1967.

7. Paladino A. E., Wangh J. S., Green J. J., Booth A. E. J. Appl. Phys., 37, 3371, 1966,

Поступила в редакцию 14.9 1967 г.

Кафедра радиотехники