

MIKROVALOVNI FERITI

Darja Lisjak

Institut Jožef Stefan, Odsek za sodobne materiale, Ljubljana, Slovenija

Ključne besede: feriti, elektromagnetne lastnosti, kristalna struktura, mikrostruktura

Izveček: V dobi vedno večjega izkoriščanja elektromagnetnega valovanja povezanega z napredkom v informacijsko-telekomunikacijski tehnologiji se povečuje potreba po boljših ali novih elektronskih komponentah ter po zaščiti pred nezaželenimi elektromagnetnimi motnjami. Celoten razvoj je odvisen od razvoja ustreznih materialov in merilnih tehnik. V prispevku je zbran pregled magnetnih feritnih materialov, t.i. mikrovalovnih feritov, primernih za uporabo v radio frekvenčnem območju. Povzete so njihove elektromagnetne lastnosti, kristalna struktura, mikrostruktura ter soodvisnost le-teh. Podana sta tudi dva primera raziskav na Odseku za sodobne materiale Instituta Jožef Stefan.

Microwave Ferrites

Key words: ferrites, electromagnetic behaviour, crystal structure, microstructure

Abstract: The demand for new and better electronic components is increasing in line with the exploitation of the electromagnetic spectrum as a consequence of the developments in information and telecommunications. These developments are basically dependent on the introduction of improved materials and measuring techniques. Magnetic ferrite materials, i.e. microwave ferrites, suitable for applications in radio-frequency range are reviewed.

The applications of microwave ferrites are based on the interactions between an electromagnetic field and the ferrites. This interaction is determined by the frequency of the applied electromagnetic field, the strength of the static external field and on the ferrites' dielectric properties, magnetization, ferromagnetic resonance, permeability and magnetic losses.

Ferrites are ferrimagnetic oxides. The source of the ferrimagnetism is the antiferromagnetically coupled ferromagnetic sublattices with different magnetic moments. The superexchange interaction between the magnetic cations strongly depends on the type of magnetic ion, the bonding length and angle between the cation and the oxygen. Therefore, it is possible to tailor the ferrites' magnetic properties (i.e. magnetization, Curie temperature, anisotropy, ferromagnetic frequency) with their composition and crystal structure. Three types of microwave ferrites can be distinguished with respect to their crystal structure: spinel, garnet and hexagonal ferrites. Among these the spinel ferrites are the most widely used. They possess the highest saturation magnetization and they are applied at 3-30 GHz. The main advantage of garnets is their low losses, which makes them the best microwave material at 1-10 GHz. Hexagonal ferrites or hexaferrites possess a very high magnetocrystalline anisotropy, which makes them suitable for applications at higher frequencies, up to 100 GHz. Due to the variety of structural modifications the greatest variety of properties among ferrites can be achieved in the hexaferrite family.

The microstructure is definitely a parameter to be considered when we discuss the electromagnetic properties of ferrites. The preparation has the greatest influence on the microstructure of the ferrite with a particular composition. Therefore, magnetic properties, like permeability, anisotropy, dielectric and magnetic losses, ferromagnetic resonance frequency, can be tailored by the preparation conditions. A survey of the microstructural parameters influencing a particular electromagnetic property is included in the paper.

Additionally, two examples of the research at the Advanced Materials Department, Jožef Stefan Institute, are summarized. The research was focused on hexaferrites as one of the most promising materials for mm-wave applications. The first example is related to the M-hexaferrites with composition $BaFe_{12-2x}A_xSn_xO_{19}$, where $A = Co, Ni, Zn$ and $x = 0.1-2.5$. Both, the saturation magnetization and the coercivity of the samples varied with the composition and the preparation method. The influence of the composition was more pronounced on the saturation magnetization, while the opposite was true for the coercivity. The second example is related to the synthesis of U-hexaferrites with the composition $Ba_4A_2Fe_{36}O_{60}$, where $A = Co, Ni, Zn$. The preparation of single-phase U-hexaferrites is very difficult, due to their complex crystal structure. A specially modified solid-state synthesis was used for this purpose. The saturation magnetization and Curie temperature varied only with the composition and not with the preparation method. The sample with composition $Ba_4Zn_2Fe_{36}O_{60}$ may be suitable for mm-wave applications.

1. Uvod

Feriti so magnetni oksidi Fe, ki združujejo najboljšo možno kombinacijo lastnosti električnih izolatorjev in magnetnih materialov z izredno fleksibilnostjo pri kontroli magnetnih in prevodniških lastnosti ter mrežnih parametrov. Mikrovalovni ferit je magneten material z visoko upornostjo, ki se uporablja pri 100 MHz – 300 GHz. Med mikrovalovne ferite štejemo garnete, spinelne in heksagonalne ferite. Njihova uporaba je odvisna od sestave, kristalne strukture in mikrostrukture. Uporabljajo se lahko kot del brezžičnih telekomunikacijskih sistemov (mobilna telefonija, satelitski sistemi, avtomobilska in vojaška industrija) ali samostojno

kot absorberji elektromagnetnega valovanja. Njihovo uporabo bi lahko razdelili v naslednje kategorije: /1-3/

- Nerecipročne naprave, za katere so feriti nena-domestljivi. Naprave so izolatorji in cirkulatorji, naprave za fazni zamik (phase shifter), filtri...
- Recipročne naprave so električno kontrolirane naprave za fazni zamik, stikala, spremenljivi atenuatorji, katere lahko nadomestimo tudi s polprevodniškimi elementi.
- Nelinearne naprave, ki izkoriščajo nelinearni odziv materiala, npr. omejevalniki moči.
- Mikrovalovni absorberji, ki absorbirajo elektromagnetno valovanje v določenem frekvenčnem območju.

2. Značilnosti polikristaliničnih feritov v radio frekvenčnem območju

Območje elektromagnetnega (EM) spektra uporabe mikrovalovnih feritov do 300 GHz imenujemo tudi radio frekvenčno (RF) območje, kar ustreza valovni dolžini v vakuumu do najmanj 1 mm. Za interakcijo EM valovanja z medijem je pomembno, da EM polje prodira v material. Interakcija med materialom in RF poljem je osnova za delovanje mikrovalovnih feritnih naprav. Širjenje EM valovanja v feritu je popolnoma definirano z Maxwell-ovimi enačbami, dielektričnimi in magnetnimi lastnostmi materiala (dielektrična konstanta, dielektrične izgube, magnetizacija, permeabilnost, magnetne izgube) ter robnimi pogoji, ki jih določa geometrija sistema.

2.1 Dielektričnost magnetnega materiala izvira iz elektronske, ionske, lastne dipolne in medploskovne (interface) polarizacije. Dielektrična konstanta (ϵ) se manjša s frekvenco in se večja s temperaturo do maksimalne vrednosti ter se z nadaljnjim večanjem temperature manjša. Do temperature maksimalne ϵ se povečuje ionska polarizacija, z nadaljnjim večanjem temperature prevladajo termične oscilacije molekul, kar zmanjša stopnjo urejenosti in s tem ϵ . Sprememba ϵ s temperaturo je večja pri nižjih frekvencah. /4, 5/

2.2 Dielektrične izgube v mikrovalovnih feritih izvirajo v elektronskem "hopping-u" med Fe^{2+} in Fe^{3+} . Za zmanjšanje izgub se je potrebno znebiti Fe^{2+} , kar pomeni ustrezno pripravo stehiometričnega produkta iz homogenega stehiometričnega izhodnega material. Merilo za dielektrične izgube je $\tan \delta_\epsilon$, ki predstavlja fazni zaostanek dipolnih oscilacij glede na zunanje električno polje. Na to vpliva število in vrsta prisotnih ionov. /2, 4/

2.3 Magnetizacija direktno določa učinkovitost materiala. Magnetizacija feritov je posledica spinskih momentov elektronov. Če postavimo elektron v usmerjeno magnetno polje, se bo njegov magnetni moment usmeril s poljem tako, da minimizira svojo potencialno energijo. Če je RF polje pravokotno na usmerjeno polje, magnetizacija precesira okrog ravnotežne smeri. /2/

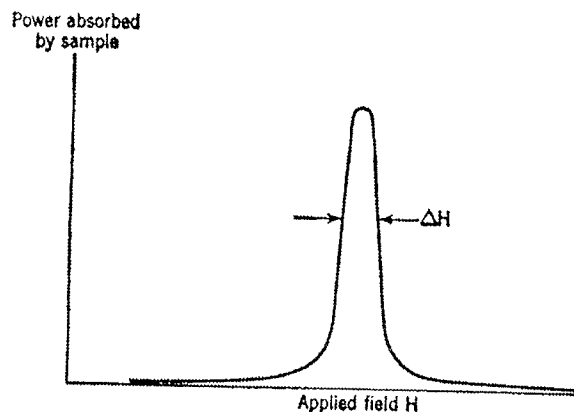
2.4 Feromagnetna resonanca (FMR): Obstajata dva osnovna načina prenašanja EM valovanja, ki potuje skozi ferit. Načina prenašanja imata nasprotni predznak polarizacije. V feritu končne dolžine ena polarizacija bolj interagira s feritom kot druga, zaradi česar je vhodno valovanje drugačno kot izhodno. Če je frekvenca tega cirkularno polariziranega polja enaka precesiji magnetnih momentov, pride do posebej močne absorpcije RF polja v feritu, kar se imenuje feromagnetna resonanca (FMR). V feritu pride do FMR, ko frekvenca spreminjajočega se polja ustreza pogojem podanim z enačbo (1)/1/, pri čemer so ω kotna hitrost ($\omega=2\pi f$), γ giromagnetno razmerje, μ_0 permeabilnost vakuumu, M_s nasičena magnetizacija, H_r rezonanco polje ter N_x , N_y in N_z faktorji demagnetizacije elipsoida v smereh x, y in z ($N_x + N_y + N_z = 1$). V materialu samem se

notranje polje spreminja od ene do druge točke in zato naravna resonanca obsega neko frekvenčno območje.

$$\omega = \gamma \mu_0 \left\{ \left[H_r - (N_x - N_y) M_s \right] \left[H_r - (N_z - N_y) M_s \right] \right\}^{1/2} \quad (1)$$

Interakcija s poljem polariziranim v nasprotni smeri je precej šibkejša. Smer rotacije magnetnih momentov je določena s smerjo zunanjega statičnega magnetnega polja. S spremembo usmeritve zunanjega polja lahko kontroliramo interakcijo med RF poljem in materialom. Ta efekt je osnova za neregipročne naprave. /2/

2.5 Magnetne izgube so izražene v imaginarnem delu permeabilnosti μ'' . Magnetne izgube so posledica premika domenskih sten in rotacije magnetizacije. μ'' je največji pri FMR. Energija, ki jo absorbira material iz RF polja, se zaradi izgub sčasoma pretvori v toploto. Izgube izraža termin dušenja, ki opisuje relaksacijski čas potreben, da magnetizacija doseže ravnotežno stanje. Dušenje je odvisno od frekvence RF polja, temperature in kristalografske smeri. Eksperimentalno izmerimo dušenje z resonančno širino (ΔH), ki je širina črte FMR absorpcijske krivulje pri resonanci na polovični višini absorpcijskega vrha. FMR absorpcijska krivulja prikazuje μ'' v odvisnosti od magnetnega polja, kar je prikazano na sliki 1. /2, 6/



Slika 1: Absorpcija ferita v RF polju (6)

3. Struktura in feromagnetizem feritov

Feriti so feromagnetni oksidi. Kisikovi ioni so razporejeni v osnovni celici okrog kovinskih v obliki tetraedra, oktaedra, dodekaedra, pentagonalne bipiramide. Med magnetnimi ioni preko kisikovih poteka superizmenjalna magnetna interakcija. Magnetni ioni v feritni mreži tvorijo magnetno podmrežo. Struktura posamezne magnetne podmreže je ponavadi kolinearna feromagnetna, različne podmreže pa so med sabo sklopljene antiferomagnetno. Rezultat različnega števila magnetnih ionov v različnih podmrežah je skupni magnetni moment, ki je izvor feromagnetizma. Ker je superizmenjalna interakcija odvisna od vrste magnetnega iona, dolžine vezi in veznega kota, je s substitucijo z različno velikimi ioni mogoče vplivati na magnetne lastnosti

kot so magnetizacija, Curijeva temperatura T_c , anizotropija, frekvenca FMR. /2, 7/

3.1 Spinelni feriti so najbolj pogosto uporabljeni mikrovalovni feriti. Uporabljajo se pri 3–30 GHz. Od vseh mikrovalovnih feritov imajo največjo nasičeno magnetizacijo, do približno 5500 G. /3/

Kristalna struktura spinelov je izomorfna z mineralom spinel $MgAl_2O_4$. Pri substituciji Al^{3+} z Fe^{3+} in Mg^{2+} z Fe^{2+} dobimo magnetit, Fe_3O_4 . V spinelnih feritih je možna substitucija Fe^{2+} z različnimi dvovalentnimi kationi (Ni, Co, Mn, Cu...). Spinelno kubično osnovno celico sestavlja osem enot s 16 M_1^{3+} in 8 M_2^{2+} kationi. V normalnem spinelu 8 M_2^{2+} zaseda osem tetraedričnih A mest in 16 M_1^{3+} zaseda 16 oktaedričnih B mest. V inverznem spinelu osem od 16 M_1^{3+} zaseda vsa tetraedrska A mesta. V spinelih so tri vrste negativne - antiferomagnetne superizmenjalne interakcije: A-A, B-B in A-B. Najmočnejša je A-B interakcija, zaradi česar sta dve podreži usmerjeni v nasprotni smeri - antiferomagnetno.

Ena izmed boljših lastnosti feritov je možnost različnih substitucij. Na ta način lahko spreminjamo magnetni moment, jakost superizmenjave, T_c , stopnjo inverzije. Efekt substitucije je osnova za pripravo mešanih feritov za mikrovalovno tehnologijo. Najbolj tipične substitucije za spremembo lastnosti spinelnih feritov: /2, 7/

- Al^{3+} zmanjša magnetizacijo;
- Co^{2+} zmanjša anizotropijo;
- Mn^{2+} zmanjša dielektrične izgube;
- Zn^{2+} poveča magnetizacijo, a zniža T_c .

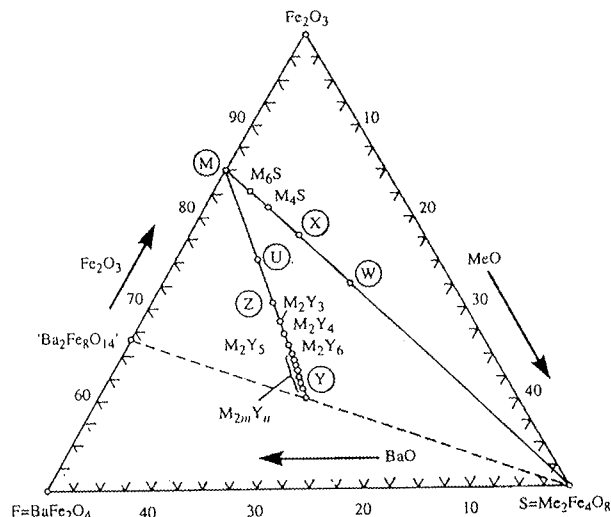
3.2 Garneti imajo manjše izgube kot spineli in so pri več aplikacijah boljši, so pa bolj občutljivi na mehanske napetosti kot spineli. Itrij železov garnet (YIG) je od svojega odkritja najboljši mikrovalovni material v območju 1-10 GHz. Za mikrovalovno napravo je potrebna majhna resonančna širina. Najboljši material je monokristal YIG, ki ima $\Delta H \leq 0.1G$ pri 10 GHz. Polikristalinični feriti imajo ΔH reda velikosti 10-100 G. /2, 8/

Ferimagnetni garneti so izomorfni z mineralom garnet $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$. Prvi mikrovalovni garnet je bil YIG, $Y_3Fe_5O_{12}$. V osnovni celici YIG je osem enot formule s skupno 160 ioni, torej 24 Y^{3+} , 40 Fe^{3+} in 96 O^{2-} . Največje nemagnetne katione Y^{3+} obdaja osem kisikovih ionov v popačenem dodekaedričnem okolju (mesta c). Pet Fe^{3+} je razdeljenih med tri tetraedrična mesta d in dve oktaedrični mesti a. Glavna superizmenjalna interakcija med mesti a in d je antiferomagnetna. Pri absolutni ničli je nasičena magnetizacija na molekulo garneta razlika med magnetizacijo ionov redkih zemelj na mestih c in vsoto magnetizacije Fe^{3+} ionov na mestih a in d. Interakcija med mesti c in d je precej šibkejša. Podreža c je pri in nad sobno temperaturo šibko namagnetena. Pri nižji temperaturi sklopitev c-d prevlada nad termičnim efektom in podreža c je z nižanjem temperature vedno bolj usmerjena, ima vedno večji prispevek k celotni magnetizaciji. /2, 7/

Ker je v garnetih Fe samo v trivalentnem stanju, imajo garneti manjše dielektrične izgube kot spineli. Magnetne lastnosti YIG lahko zelo spremenimo z različnimi substitucijami. Na magnetizacijo lahko vplivamo s substitucijo na tetra- in oktaedričnih mestih. S substitucijo na dodekaedričnih mestih z redkimi zemljami povečamo anizotropijo. Substituenti s 4f orbitalami, kot sta Ho^{3+} in Dy^{3+} , povečajo mikrovalovne izgube v obliki spinskega valovanja. S substitucijo na mestih a in d lahko vplivamo na T_c . Tako lahko načrtujemo material z ustreznimi magnetnimi lastnostmi. /3/

3.3 Heksagonalni feriti se uporabljajo pri 1-100 GHz. So trdo magnetni materiali, z veliko koercitivnostjo - so permanentni magneti. Imajo polje anizotropije do 35 kG, magnetizacijo do 5 kG in T_c okrog 500°C. Imajo pravokotno histerzno zanko. Ker je Fe samo v trivalentnem stanju, so dobri izolatorji in imajo majhne dielektrične izgube. So temperaturno stabilni. Najbolj znan heksaferit je M-tip $BaFe_{12}O_{19}$ (Ferroxdure) in njegov analog $SrFe_{12}O_{19}$. /2, 9/

Heksagonalni feriti ali krajše heksaferiti so skupina feritov s heksagonalno ali romboedrično kristalno strukturo v sistemu B-A- Fe^{3+} -O. B predstavlja velik dvovalentni kation, npr. Ba, Sr, Pb, Ca ali kombinacijo le-teh. Ker se največ uporabljajo Ba-heksaferiti, od tu dalje izraz heksaferit označuje Ba-heksaferit. A predstavlja majhen dvovalentni kation, npr. Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ali kombinacijo le-teh. Že tako veliko možnih sestav lahko povečamo z delno substitucijo Fe^{3+} s trivalentnimi kationi (Bi, In) ali kombinacijo dvo- in štirivalentnih ionov (A-Ti, A-Ru, A-Ir, A-Sn).



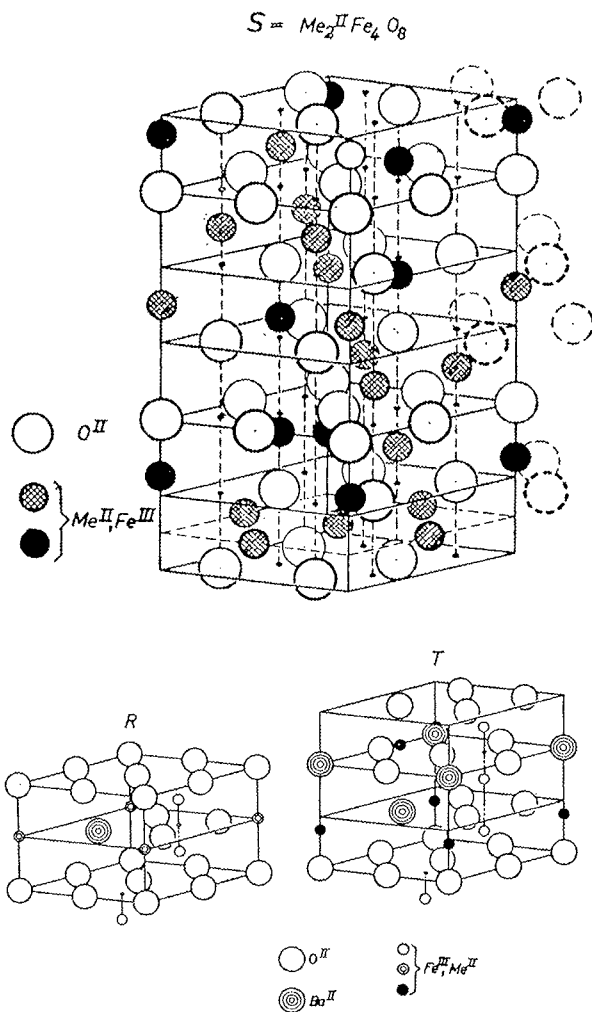
Slika 2: Fazni diagram Ba-heksaferitov /10/

Heksaferiti imajo različne kristalne strukture, odvisno od njihove sestave, kar je razvidno iz faznega diagrama Ba-heksaferitov prikazanega na sliki 2. /7, 10/ Za heksaferite je značilno da so sestavljeni iz treh osnovnih kristalnih blokov, ki se v različnem zaporedju nalagajo v smeri heksagonalne osi c in tako tvorijo različne osnovne celice. Trije osnovni kristalni bloki, S, R in T, so prikazani na sliki 3. Najbolj znani Ba-heksaferiti in njihova struktura so podani v tabeli 1. M-tip ima strukturo magnetoplumbita in je sestavljen iz R in S blokov. Na veznici M-S na sliki 2 se na-

hajata še W- in X- hexaferit, ki sta torej tudi kombinacija R in S blokov oz. M in S. Y-hexaferit je sestavljen iz T in S blokov. Na veznici M-Y najdemo še Z- in U-hexaferit, ki sta različni kombinaciji R, S in T blokov oz. M in Y. Obstaja 61 različnih strukturnih tipov hexaferitov na veznicah M-S in M-Y. Največji ($Ba_{62}A_{54}Fe_{420}O_{746}$) ima osnovno celico s konstantami $a = 5.88 \text{ \AA}$ in $c = 1577 \text{ \AA}$, ki je največja znana anorganska osnovna celica. /11/

Tabela 1: Najbolj znani tipi hexaferitov in njihova kristalna struktura. Z* je označena rotacija strukturnega bloka za 180° . /10/

tip	kristalna struktura	sestava
M	RSR*S* (TS) ₃	BaFe ₁₂ O ₁₉
Y		Ba ₂ A ₂ Fe ₁₂ O ₂₂
W	R(S) ₂ R*(S*) ₂ = MS	BaA ₂ Fe ₁₆ O ₂₇
X	(RSR*S*) ₃ = M ₂ S	Ba ₂ A ₂ Fe ₂₈ O ₄₆
Z	RSTSR*S*T*S* = M ₂ Y ₂	Ba ₆ A ₄ Fe ₄₈ O ₈₂ = Ba ₃ A ₂ Fe ₂₄ O ₄₁
U	RSR*S*T*S* = M ₂ Y	Ba ₄ A ₂ Fe ₃₆ O ₆₀



Slika 3: Osnovni strukturni bloki hexaferitov: S, R in T /7/

V hexaferitni osnovni celici so ioni Fe^{3+} na različnih mestih z različno usmerjenimi magnetnimi momenti. Npr. v najenostavnejšem M-hexaferitu $BaFe_{12}O_{19}$ sta dve naspro-

tno usmerjeni feromagnetni pod mreži. Eno sestavlja sedem Fe^{3+} na oktaedrijskih mestih in dva na bipiramidalnih, drugo pa dva Fe^{3+} na oktaedrijskih in dva na tetraedrijskih mestih. Pri substituciji Fe^{3+} z drugimi kationi tako neposredno vplivamo na skupni magnetni moment in s tem na magnetizacijo materiala. Poleg magnetnega momenta substituenta je zelo pomembna tudi njegova preferenčna zasedba kristalografskih mest. /12-14/

Ferimagnetna resonanca spinelov in garnetov se pojavi pri frekvenci do nekaj GHz. V mm-območju jo lahko dosežemo z dodatnim zunanji poljem 20 kG. Potrebi po velikem zunanji magnetnem polju se lahko izognemo z uporabo permanentnih magnetnih materialov, ki so zaradi tega bolj primerni za uporabo v mm-območju. Taki so hexaferiti z enoosno kristalno anizotropijo, ki imajo smer magnetizacije vzdolž c osi heksagona. Največjo enoosno anizotropijo imajo M-hexaferiti, katerega FMR je nad 30 GHz. /15/ Izvor velike magnetne anizotropije so Fe^{3+} na bipiramidalnih mestih s petštevno koordinacijo. /2, 3, 16-19/ S substitucijo kombinacije štirivalentnih kationov (Ti, Sn, Ir, Ru) skupaj z dvovalentnimi (Zn, Co, Ni, Mn) na mesta Fe^{3+} v M hexaferitu se pri kritičnem razmerju enoosna anizotropija spremeni v planarno. Planarni hexaferiti imajo magnetizacijo v smeri osnovne ravnine heksagona. V ostalih tipih hexaferitov so visoka anizotropna mesta "razredčena" v primerjavi z M-hexaferitom. Npr. v M-tipu je eno od 12 mest Fe bipiramidalno, v Z-tipu pa eno od 24, zato se Z-hexaferitom z ustrezno substitucijo anizotropija manj zmanjša in druge lastnosti manj spremenijo kot M-hexaferitom. Z velikostjo anizotropije v hexaferitih lahko vplivamo na frekvenco FMR, ki je tem večja, čim večja je anizotropija. Y-hexaferiti pa so že v osnovi planarno anizotropni in zato uporabni pri manjših frekvencah kot ostali tipi.

4. Mikrostruktura in elektromagnetne lastnosti feritov

Mikrostruktura feritov za uporabo v RF območju in tudi sicer zelo pomembno vpliva na njihove elektromagnetne lastnosti. Pri določeni sestavi na mikrostrukturo najbolj vpliva priprava. S spreminjanjem mikrostrukture oz. s spreminjanjem pogojev priprave lahko pripravimo material z različnimi elektromagnetnimi lastnostmi za različno uporabo. V tabeli 2 so zbrane pomembnejše elektromagnetne lastnosti za uporabo v RF območju in njihova odvisnost od posameznih mikrostrukturnih parametrov.

Za uporabo v RF območju morajo imeti feriti ustrezno permeabilnost pri frekvenci uporabe. Za frekvenco do približno 24 GHz so boljši spineli in garneti, pri večji frekvenci pa hexaferiti. Kot vidimo iz tabele 2, imajo visoko permeabilnost kemijsko homogeni grobozrnati feriti s čim večjo stopnjo orientacije zrn, čim manjšo poroznostjo, brez strukturnih in mikrostrukturnih defektov ter brez notranjih napetosti. FMR lahko povečamo z večanjem anizotropije, torej s stopnjo orientacije in z majhnimi zrn oz. s čim večjim razmerjem premer/debelina pri hexaferitih. Material, ki se uporablja za mikrovalovne naprave, mora imeti čim manjše

magnetne izgube s čim manjšo širino resonančne črte in čim manjše dielektrične izgube. Kot je razvidno iz tabele 2, tem pogojem ustreza kemijsko homogen material z minimalno poroznostjo, brez strukturnih in mikrostrukturnih defektov, brez notranjih napetosti. Po drugi strani pa mora imeti material za mikrovalovne absorberje čim večje magnetne in dielektrične izgube s čim večjo širino resonančne črte. Material ne sme imeti preveč finih zrn in mora biti čim boljše orientiran. Ker mikrostrukturni parametri različno vplivajo na različne lastnosti, je pogosto potrebno sprejeti kompromis med različnimi parametri, da bi pripravili ustrezen material za neko uporabo.

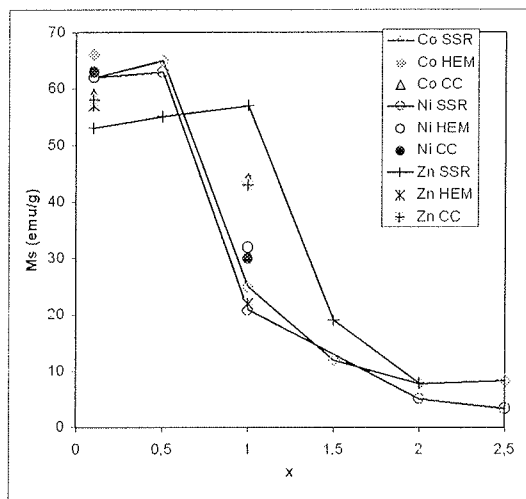
Tabela 2: Odvisnost elektromagnetnih lastnosti od mikrostrukturnih parametrov

elektromagnetna lastnost	mikrostrukturni parameter, ki jo poveča	mikrostrukturni parameter, ki jo zmanjša
permeabilnost (7, 16, 20-25)	velikost zrn stopnja orientacije	notranje napetosti poroznost lokalne kemijske, mikrostrukturne in kristalografske nehomogenosti ter napake
magnetne izgube (1, 22, 25)	poroznost stopnja orientacije velikost zrn	
anizotropija (26)	razmerje premer/debelina zrn	
notranja demagnetizacija (7)	poroznost	
koercitivnost (7, 14, 20, 27)	poroznost	velikost zrn
resonančna frekvenca (23, 28)	poroznost	velikost zrn
širina resonančne frekvence (7, 20)	notranje napetosti mikrostrukturne napake	velikost zrn
absorpcija elektromagnetnega valovanja (15, 21)	velikost zrn stopnja orientacije	
dielektričnost (25)		poroznost
dielektrične izgube (24, 25)	velikost zrn napetosti mikrostrukturne napake poroznost	

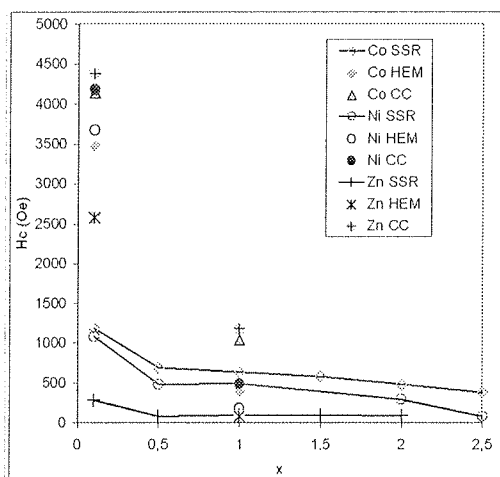
5. Raziskave na Odseku za sodobne materiale, Institut Jožef Stefan

Raziskave na Odseku za sodobne materiale so osredotočene na heksaferite. Prvi sklop raziskav obsega ASn-substituirane M-heksaferite s splošno kemijsko formulo $BaFe_{12-2x}A_xSn_xO_{19}$, pri čemer $A = Co, Ni, Zn$. /14/ Na sliki 4 je prikazana odvisnost nasičene magnetizacije (M_s) od sestave (x) in načina priprave (reakcija v trdnem – SSR, visokoenergetsko mletje – HEM in preobarjanje – CC). Vidimo, da M_s pada s stopnjo substitucije (x) za CoSn- in NiSn-substituirane vzorce. Pri ZnSn-substituiranih vzorcih pa smo najprej izmerili povečanje magnetizacije za $x \leq 1$ ter padanje z nadaljnjo substitucijo. Tako odvisnost se da razložiti s preferenčno zasedbo mest Fe^{3+} s substituenti (Glej del 3.3.). Glede na možno preferenčno zasedbo mest Co^{2+} in Sn^{4+} /13/ se magnetni moment substituiranega heksaferita zmanjša v primerjavi z nesubstituiranim. Posledica tega je zmanjšanje magnetizacije. V primeru ZnSn-substituiranih vzorcev je odvisnost magnetizacije od ses-

tave drugačna zaradi preference Zn^{2+} za zasedbo tetraedrskih mest v drugi podreži, zaradi česar se poveča skupni magnetni moment. Pri povečanju substitucije Zn^{2+} zasede tudi druga mesta v prvi podreži, zaradi česar se magnetni moment in s tem nasičena magnetizacija zmanjšata. Na sliki 4 vidimo tudi, da se magnetizacija vzorcev z $x = 0.1$ in 1.0 nekoliko razlikuje glede na način priprave. Sama priprava tudi vpliva na preferenčno zasedbo mest Fe^{3+} , zaradi česar se spremeni magnetizacija.



Slika 4: Nasičena magnetizacija (M_s) M-heksaferitov sestave $BaFe_{12-2x}A_xSn_xO_{19}$, $A = Co, Ni, Zn$, v odvisnosti od sestave (x) in načina priprave: sinteza v trdnem (SSR), visokoenergetsko mletje (HEM) in preobarjanje (CC).



Slika 5: Koercitivnost (H_c) M-heksaferitov sestave $BaFe_{12-2x}A_xSn_xO_{19}$, $A = Co, Ni, Zn$, v odvisnosti od sestave (x) in načina priprave: sinteza v trdnem (SSR), visokoenergetsko mletje (HEM) in preobarjanje (CC).

Na sliki 5 je prikazana odvisnost koercitivnosti (H_c) od sestave (x) in načina priprave (reakcija v trdnem – SSR, visokoenergetsko mletje – HEM in preobarjanje – CC). H_c po predvidevanjih pada z x . H_c je odvisna od magne-

tokristalne in anizotropije zaradi oblike zrn. Magnetnokristalna anizotropija se zmanjša s stopnjo substitucije in iz enoosne preide v planarno. Poleg tega je Hc precej večja za vzorce pripravljene s HEM in CC kot za vzorce pripravljene s SSR. Razlog je različna mikrostruktura različno pripravljenih vzorcev, kar vpliva na anizotropijo oblike zrn. Delci vzorcev SSR so precej večji (z razmerjem premer/debelina 10/2 μm) od delcev HEM (z razmerjem premer/debelina 2/0.2 μm) in delcev CC (z razmerjem premer/debelina 1/0.05 μm). Iz primera je razvidno, da se lahko s pravo izbiro sestave in načina priprave pripravimo material z željenimi lastnostmi.

Drugi del raziskav se nanaša na U-heksaferite s kemijsko formulo Ba₄A₂Fe₃₆O₆₀, A = Co, Ni, Zn, ali krajše A₂U. U-heksaferiti kristalizirajo v romboedrični prostorski skupini R3m. Dva bloka M in en blok Y se ponavljata v smeri c. V literaturi je le nekaj podatkov o lastnostih monokristalov Co₂U in Zn₂U /29, 30/ ter predvidoma enofaznem prahu in vlaknih /31, 32/. Zaradi kompleksne kristalne strukture (Glej poglavje 3.3.) heksaferitov, ki omogoča tvorbo različnih politipov je izredno težko kontrolirati vse pogoje priprave, ki vplivajo na nastanek določenih politipov. Z modificirano sintezo v trdnem nam je uspelo pripraviti enofazne polikristalinične heksaferite sestav A₂U. /27, 33/ Z običajno sintezo v trdnem je temperatura nastanka U-heksaferita previsoka, da bi lahko pripravili enofazen vzorec, ker le-ta že prične razpadati. Če reakcijsko mešanico aktiviramo, je temperatura nastanka U-heksaferita nižja in lahko pripravimo enofazen prah. Reakcijsko mešanico smo aktivirali na dva načina: z visokoenergetskim mletjem (HEM) in s topotaktično reakcijo (TR). Vzrok aktivacije pri metodi HEM je manjša velikost delcev ter nastanek notranjih napetosti in defektov. Pri TR pa izhajamo iz predreagiranih M in A₂Y sestav, ki jih stisnemo v magnetnem polju. Na ta način preskočimo nastanek prekursorja BaFe₂O₄, katerega prisotnost otežuje nadaljnjo reakcijo, ter omogočimo usmerjeno (topotaktično) rast kristalov U-heksaferita. V tabeli 3 so zbrane osnovne lastnosti vzorcev A₂U. Tc je podobno kot v primeru ostalih tipov heksaferitov /7/ največja za Ni₂U in najmanjša za Zn₂U. Obratno pa je Ms največja za Zn₂U in najmanjša za Ni₂U. V območju do 18 GHz FMR za Zn₂U še nismo opazili, zaradi česar je μ še nizka. Na osnovi tega lahko sklepamo, da je ta material je potencialno uporaben v mm-območju.

Tabela 3: Lastnosti A₂U, pripravljenih z modificirano reakcijo v trdnem

sestava	priprava	Tc (°C)	Ms (emu/g)	lastnosti pri 0.5-18GHz
Co ₂ U	HEM	434 ± 4	50 ± 1	/
Ni ₂ U	HEM	454 ± 2	46 ± 0.4	/
Zn ₂ U	HEM, TR	404 ± 4	55 ± 3	FMR >> 18GHz ε = 5.5-4.5 μ = 2-1

7. Zaključek

Za civilne namene se izkorišča mikrovalovno frekvenčno območje, večje frekvence v območju milimetrskih valov pa so običajno namenjene vojaški uporabi. Zaradi vse večjega izkoriščanja elektromagnetnega valovanja za brezžično telekomunikacijo bo v prihodnosti frekvenčno območje za civilno uporabo potrebno razširiti tudi v milimetrski pas, kar pomeni potrebo po novih materialih, napravah in merilnih sistemih. Čeprav so garneti zaradi daleč najmanjših magnetnih izgub oz. spinelni feriti zaradi najnižje cene najboljša izbira do približno 24 GHz, pa so pri večji frekvenci najboljša možna izbira heksaferiti. Njihove tri najpomembnejše prednosti so neprimerljivo večja anizotropija, zadovoljiva permeabilnost in velika specifična upornost. Heksaferite tako lahko smatramo kot material prihodnosti. Ugotovili smo, da so za ta namen poleg M-tipa zanimivi tudi U-heksaferiti.

Zahvala

Zahvaljujem se prof. Mihi Drogeniku za podporo in mag. Vladimirju Boštjanu Bregarju za koristne nasvete pri pripravi tega prispevka.

Literatura

- /1./ J. Nicholas, v Ferromagnetic Materials, A handbook on the properties of magnetically ordered substances, vol. 2, Ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1980, poglavje 4
- /2./ M. Pardavi-Horvath, Microwave Applications of Soft Ferrites, J. Magn. Magn. Mater., **215-216**, (2000), 171-183
- /3./ G. P. Rodrigue, A Generation of Microwave Ferrite Devices, Proc. IEEE, **76** (2), (1988), 121-137
- /4./ P. Singh, V. K. Babbar, A. Razdan, R. K. Puri, T. C. Goel, Complex Permittivity, Permeability, and X-band Microwave Absorption of CaCoTi Ferrite Composites, J. Appl. Phys., **87** (9), (2000), 4362-4366
- /5./ M. R. Anatharaman, S. Sindhu, S. Jagatheesan, K. A. Malini, P. Kurian, Dielectric Properties of Robber Ferrite Composites Containing Mixed Ferrites, J. Phys. D: Appl. Phys., **32**, (1999), 1801-1810
- /6./ M. Sparks, v Ferromagnetic Relaxation Theory, McGraw-Hill Inc., New York, 1964, str. 20
- /7./ J. Smit, H. P. J. Wijn, v Ferrites, Philips' Technical Library, Eindhoven, 1959, poglavja VII, IX, XIII, XIV, XV
- /8./ K. Ishino, Y. Narumiya, Development of Magnetic Ferrites: Control and Application of Losses, Ceram. Bull., **66** (10), 1987. 1469-1474
- /9./ G. H. Jonker, H. P. J. Wijn, P. B. Braun, »Ferroplana, hexagonale ferromagnetische Eisenoxydverbindungen fuer sehr hohe Frequenzen«, Philips' Technische Rundschau, **18** (9), (1956/57), 249-276
- /10./ Valenzuela, v Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, 1994, poglavje 2.3
- /11./ J. A. Kohn, D. W. Eckart, C. F. Cook, Jr., "Crystallography of the Hexagonal Ferrites", Science, **172** (3983), (1971), 519-525
- /12./ P. Wartewig, M. K. Krause, P. Esquinazi, S. Roesler, R. Sonntag, Magnetic Properties of Zn-and Ti-substituted Barium Hexaferite, J. Magn. Magn. Mater., **192**, (1999), 83-99
- /13./ D. H. Han, Z. Yang, H. X. Zeng, X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Cation Site Preference and Magnetic Properties of Co-Sn-Substi-

- tuted Ba Ferrite Particles, *J. Magn. Magn. Mater.*, **137**, (1994), 191-196
- /14./ D. Lisjak, M. Drogenik, Synthesis and characterization of A-Sn-substituted (A = Co, Ni, Zn) BaM-hexaferrite powders and ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, to be published
- /15./ C. Suerig, K. A. Hempel, Magnetic anisotropy of chemically co-precipitated Zn₂W ferrite, *IEEE Trans. Magn.*, **30** (2), (1994), 997-999
- /16./ E. Brando, H. Vincet, O. Dubrinfaut, A. Fourier-Lamer, R. Lebourgeois, Microwave Electromagnetic Characteristics of New Substituted M-Hexaferrites BaFe_{12-2x}A_xMe_xO₁₉ (A = Ru, Ir; Me = Co, Zn), *J. Phys. IV France*, **7**, (1997), C1-421 - C1-422
- /17./ P. Lubitz, New Substitutions in Hexagonal Ferrites to Reduce Anisotropy without Using Co, *J. Appl. Phys.*, **87** (9), (2000), 4978-4980
- /18./ D. Autissier, A. Podembski, C. Jacquiod, Microwave Properties of M and Z type Hexaferrites, *J. Phys. IV France*, **7**, (1997), C1-409 - C1-412
- /19./ H. Vincent, E. Brando, B. Sugg, Cationic Distribution in Relation to the Magnetic Properties of New M-Hexaferrites with Planar Magnetic Anisotropy BaFe_{12-2x}Ir_xMe_xO₁₉ (Me = Zn, Co, x » 0.85 and x » 0.50), *J. Solid State Chem.*, **120**, 1995, 17-22
- /20./ T. Inui, N. Ogasawara, Grain-Size Effect on Microwave Ferrite Magnetic Properties, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13** (6), 1977, 1729-1744
- /21./ H. Takabayashi, Y. Kato, T. Kagotani, D. Book, S. Sugimoto, M. Homma, H. Ota, Y. Houjou, Effect of Crystallographic Alignment on the Microwave Absorption Properties of BaFe_{12-x}(Ti_{0.5}Mn_{0.5})O₁₉, Ferrites, Proceedings of The Eight International Conference on Ferrites (ICF 8), Kyoto and Tokyo, Japan 2000, 985-987
- /22./ H. Marusawa, C. Kato, T. Konoike, K. Tomono, Magnetic Properties of Y-Type Hexagonal Ferrites at Ultrahigh Frequency, Ferrites, Proceedings of The Eight International Conference on Ferrites (ICF 8), Kyoto and Tokyo, Japan 2000, 942-944
- /23./ H. Zhang, Z. Liu, X. Yao, L. Zhang, M. Wu, Dielectric and magnetic properties of ZnCo-substituted X hexaferrites prepared by citrate sol-gel process, *Mat. Res. Bull.*, **38**, (2003), 363-372
- /24./ S. Ram, Observation of enhanced dielectric permittivity in Bi³⁺ doped BaFe₁₂O₁₉ ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.*, **80**, (1989), 241-245
- /25./ H. Zhang, J. Zhou, Z. Yue, P. Wu, Z. Gui, L. Li, Synthesis of Co₂Z hexagonal ferrite with planar structure by gel self-propagating method, *Mater. Lett.*, **43**, (2000), 62-65
- /26./ C. Suerig, K. A. Hempel, D. Bonnenberg, Hexaferrite particles prepared by sol-gel technique, *IEEE Trans. Magn.*, **30** (6), (1994), 4092-4094
- /27./ D. Lisjak, M. Drogenik, The synthesis and characterization of Zn₂U (Ba₄Zn₂Fe₃₆O₆₀) hexaferrite powder, *J. Appl. Phys.*, **93**, (2003), 8011-8013
- /28./ Gordon, R. L. Harvey, R. A. Braden, Preparation and magnetic properties of some hexagonal magnetic oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (6), (1962), 297-301
- /29./ J. Kerecman, A. Tauber, T. R. AuCoin, R. O. Savage, Magnetic properties of Ba₄Zn₂Fe₃₆O₆₀ single crystals, *J. Appl. Phys.*, **39** (2), (1968), 726-727
- /30./ J. Kerecman, T. R. AuCoin, W. P. Dattilo, Ferromagnetic Resonance in Ba₄Zn₂Fe₃₆O₆₀ (ZnU) and Mn-substituted ZnU single crystals, *J. Appl. Phys.*, **40** (3), (1969), 1416-1417
- /31./ R. C. Pullar, A. K. Bhattacharya, The Synthesis and Characterization of Co₂X (Ba₂Co₂Fe₂₈O₄₆) and Co₂U (Ba₄Co₂Fe₃₆O₆₀) ferrite fibres, manufactured from a sol-gel process, *J. Mater. Sci.*, **36**, (2001), 4805-4812
- /32./ G. Xiong, M. Xu, Z. Mai, Magnetic properties of Ba₄Co₂Fe₃₆O₆₀ nanocrystals prepared through a sol-gel method, *Solid State Com.*, **118**, (2001), 53-58
- /33./ D. Lisjak, M. Drogenik, The thermal stability range and magnetic properties of U-type hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.*, to be published

Dr. Darja Lisjak
Institut Jožef Stefan
Odsek za sodobne materiale
Jamova 39, 1000 Ljubljana
Tel.: +386 1 4773 4872
Faks: +386 1 4773 4875
e-mail: darja.lisjak@ijs.si

Prispelo (Arrived): 06.06.2003 Sprejeto (Accepted): 26.08.2003