МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ.

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 3. С. 166—174.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-166-174

УДК 621.318

Влияние замещения алюминием на поле эффективной магнитной анизотропии и степень магнитной текстуры анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов бария и стронция для подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники

© 2018 г. С. В. Щербаков¹, А. Г. Налогин¹, В. Г. Костишин^{2,§},
А. А. Алексеев^{1,2}, Е. А. Белоконов^{1,2}, И. М. Исаев²

¹ АО «НПП «Исток им. Шокина»,
Вокзальная ул., д. 2а, Фрязино, Московская область, 141190, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Аннотация. Изучено влияние замещения ионами Al^{3+} на величину поля эффективной магнитной анизотропии $H_{Aэфф}$ и степень магнитной текстуры f анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов бария и стронция. Партии образцов получены методом керамической технологии, текстура сформирована путем прессования в магнитном поле. Детально представлена технология получения объектов исследования. Синтезированы партии гексаферритов бария с концентрацией ионов Al^{3+} 0,9, 1,4, 2,5 и 2,6 форм. ед. и партии гексаферритов стронция с концентрацией 0,1 форм. ед. Показано, что используемая технология позволяет получать гексаферриты бария и стронция со значениями $H_{Aэфф} = 19 \div 35$ кЭ и $f = 80 \div 83$ %. Указанных значений $H_{Aэфф}$ и f может быть вполне достаточно для производства подложек для микрополосковых СВЧ-приборов миллиметрового диапазона длин волн.

Впервые обнаружен рост степени магнитной текстуры поликристаллических гексаферритов бария с ростом концентрации ионов Al^{3+} ; также обнаружена незначительная магнитная текстура 5,5—5,8 % в изотропных стронциевых гексаферритах. Представлены объяснения полученных результатов. Предложен механизм формирования магнитной текстуры в исследованных гексаферритах в процессе синтеза.

Ключевые слова: ферриты бария и стронция, поле эффективной магнитной кристаллографической анизотропии, магнитная текстура, керамическая технология, прессование в магнитном поле, легирование ионами Al^{3+} , рекристаллизация

Введение

Интенсивное развитие СВЧ-электроники в последние годы осуществляется по направлению продвижения в область миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов электромагнитных волн [1, 2].

Одними из наиболее перспективных материалов для реализации такого продвижения являются гексагональные ферриты, — монокристаллы или поликристаллы с высокой степенью магнитной текстуры [3—6]. Эти материалы относятся к так называемым магнитноодноосным и обладают высокими

Щербаков Сергей Владиленович¹ — канд. техн. наук, заместитель генерального директора — директор по научной работе; **Налогин Алексей Григорьевич**¹ — канд. техн. наук, начальник НПК-9, e-mail: alexeinalogin@gmail.com; **Костишин Владимир Григорьевич**^{2,§} — доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой ТМЭ, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Алексеев Альберт Александрович**^{1,2} — начальник сектора 91, e-mail: alekseevalbert@bk.ru; **Белоконов Евгений Анатольевич**^{1,2} — инженер второй категории, e-mail: amon.moment@gmail.com; **Исаев Игорь Магомедович**² — канд. техн. наук, проректор по безопасности и общим вопросам, e-mail: isa@msis.ru

§ Автор для переписки

значениями полей магнитной анизотропии [4—6]. Применение указанных материалов в ферритовых СВЧ-приборах резонансного типа позволит уменьшить напряженность внешнего поля и, следовательно, габариты и массу магнитной системы [6].

Для индуцирования высоких значений магнитной кристаллографической анизотропии в гексагональных ферритах используют легирование ионами Al^{3+} [4, 5, 7]. На сегодняшний день в научной литературе вопросам управления магнитной кристаллографической анизотропии, а также других свойств посредством легирования поликристаллических гексаферритов диамагнитными ионами посвящено большое количество исследований (например, [7—15]). Но все эти исследования касаются изотропных поликристаллических гексаферритов. В то же время, в поликристаллических анизотропных гексаферритах имеет место некая специфика формирования физических свойств и эксплуатационных параметров при замещении ионов Fe^{3+} на диамагнитные ионы [16, 17].

Цель работы — изучение влияния диамагнитных ионов Al^{3+} на поле эффективной магнитной ани-

зотропии и степень магнитной текстуры замещенных анизотропных гексагональных поликристаллических ферритов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$, полученных методом керамической технологии.

Образцы и методы исследований

Объектами исследования в работе являлись сложнзамещенные поликристаллические гексагональные ферриты бария и стронция с индуцированной магнитной текстурой. Образцы были получены методом керамической технологии с прессованием сырых заготовок в магнитном поле [4, 5]. Особенностью изготовления анизотропных гексагональных ферритов является создание преимущественной кристаллографической ориентации частиц гексаферрита в спрессованном образце. Ориентация зерен происходит под воздействием внешнего магнитного поля в процессе прессования образцов [4, 5, 16, 17]. Технологическая схема получения образцов представлена на рис. 1.

В качестве исходного сырья для гексаферрита стронция использовали оксида железа Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–5346–87, оксид алюминия Al_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–426–75, углекислый кальций $CaCO_3$ марки «ос.ч.» 16–2 ТУ 6–09–895–77, оксид кремния SiO_2 марки «ч.д.а.» ГОСТ 9428–73 и карбонат стронция $SrCO_3$ марки «ч.» ТУ 6–09–4165–84. Карбонат стронция при температуре 1100–1200 °С разлагается на оксид стронция SrO и углекислый газ CO_2 . Карбонат стронция был выбран по причине его лучшей реакционной способности, чем оксид стронция.

Для бариевого гексаферрита в качестве исходного сырья использовали: оксид железа Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–5346–87, оксид алюминия Al_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–426–75, углекислый марганец $MnCO_3$ омов. водн. «ч» ГОСТ 7205–77 и барий углекислый $BaCO_3$ марки «ч.д.а.» ГОСТ 4158–80. Карбонат бария, аналогично как и карбонат стронция, при температуре выше 1000 °С разлагается на оксид бария и углекислый газ CO_2 .

Легирующие добавки были выбраны по следующим причинам:

- оксид алюминия повышает коэрцитивную силу H_C , поле анизотропии H_A и магнитную энергию $(BH)_{max}$;
- оксид кремния задерживает рост кристаллических зерен, обеспечивает спекание в жидкой фазе и повышает плотность;
- углекислый кальций повышает коэрцитивную силу;
- марганец увеличивает электросопротивление ферритов и уменьшает диэлектрические потери.

Оксиды после взвешивания помещали в четырех литровый фарфоровый барабан (ГОСТ 9147–80) со стальными шарами и заливали деионизованной

Рис. 1. Технологическая схема получения анизотропных гексагональных поликристаллических ферритов

Fig. 1. Technological scheme for producing anisotropic hexagonal polycrystalline ferrites

водой. Смешивание исходных компонентов проводили в течение 24 ч в шаровой мельнице при соотношении шаров : шихты : воды = 2 : 1 : 1. По окончании операции смешивания шихту помещали в кювету из нержавеющей стали и ставили в сушильный шкаф, в котором выдерживали при температуре 130 °С до полного испарения влаги. После операции сушки шихту перетирали через сито и высыпали в кювету из никеля. После этого шихту помещали в силитовую электропечь и проводили ферритизацию. Температура ферритизации составляла 1150 °С для партий гексаферрита стронция (ГС) и 1250 °С для партий гексаферрита бария (ГБ). Изотермическая выдержка составляла 5 ч.

По окончании операции ферритизации осуществляли мокрый помол шихты в шаровой мельнице с таким же соотношением шаров, шихты и воды в течение 96 ч. Полученную в результате мокрого помола водную суспензию переливали в емкость и отстаивали в нормальных условиях 3 и более суток. После этого излишки воды удаляли, а полученную густую суспензию направляли на операцию прессования. Влажность суспензии перед проведением операции прессования составляла 30—35 %.

Получение прессовок гексаферрита осуществляли в пресс-форме с матрицей из латуни и с пуансонами из магнитомягкой стали. Конструкция прессформы позволяет создавать магнитное поле в зазоре между пуансонами, куда размещают подлежащую текстурированию суспензию. Нижний пуансон снабжен отверстиями для удаления воды через фетровый фильтр, расположенный на нем. Дополнительно пуансоны оснащены фильтрами из хлопчатобумажной бязи для исключения прилипания заготовок.

Магнитное поле создавалось электромагнитом, состоящим из двух катушек, закрепленных на станине (рис. 2). Станина одновременно выполняет функцию магнитопровода. В верхнюю катушку входит плунжер пресса с укрепленным на нем наконечником. Форма наконечника способствует концентрации магнитного поля. В нижней катушке расположено основание для пресс-формы с отверстием для стока воды, оканчивающееся штуцером для крепления шланга, соединенного через ловушку с форвакуумным насосом.

Прессование проводили в присутствии магнитного поля, приложенного вдоль направления прессования. Излишки влаги из пресс-формы удаляли форвакуумным насосом через каналы на нижнем пуансоне с фильтрующими элементами в течение 5 мин при включенном магнитном поле. Использовали оптимальное давление прессования, позволяющее получать плотные образцы без трещин и расслоений. Намагничивающее поле в процессе прессования составляло 10 кЭ, остаточная влажность отпрессованных заготовок — ~10 %.

Спрессованные заготовки сушили в естественных условиях не менее 2 сут. Затем они поступали на спекание. Спекание проводили в камерной силитовой электропечи в обычной атмосфере. Температура спекания составляла 1330 °С (для ГБ) и 1190 °С (для ГС).

Полученные спеченные образцы представляли собой диски диаметром 50 мм и толщиной 10 мм. После спекания и естественного охлаждения образцов вместе с печкой в течение 24 ч, проводили их шлифовку и полировку по стандартной методике [6]. Для исследований из полученных дисков путем механической обработки (резка, шлифовка и полировка) по стандартным отработанным методикам [6] были изготовлены сферы диаметром 1—3 мм и тонкие пластины толщиной 200 мкм.

Химический состав и особенности технологии изготовления полученных гексаферритов представлены в табл. 1.

Плотность ρ объектов исследования определялась методом Архимеда с помощью электронных весов UW620H с приспособлением для измерения плотности.

Рис. 2. Внешний вид пресса (а) и пресс-формы (б) для получения сырых заготовок анизотропных гексаферритов: б: 1 — матрица; 2 — верхний пуансон; 3 — нижний пуансон; 4 — фетровый фильтр; 5 — фильтр из х/б бязи; 6 — распрессовочное кольцо

Fig. 2. The appearance of the press (a) and the mold (b) to obtain crude blanks of anisotropic hexaferrites: б: (1) matrix; (2) upper punch; (3) lower punch; (4) felt filter; (5) cotton filter; (6) decompression ring

Таблица 1

**Химический состав и особенности технологии получения сложнозамещенных
поликристаллических анизотропных гексагональных ферритов бария и стронция**
[Chemical composition and features of technology for producing complex polycrystalline anisotropic
hexagonal barium and strontium ferrites]

№ п/п	Партия	Химический состав	Давление прессования, МПа	Магнитное поле прессования, кЭ	Время от качки влаги из прессформы, мин
1	ГБ-2-5	BaFe ₁₂ O ₁₉	8,0	10,0	5,0
2	ГБ-8	BaFe _{10,9} Al _{0,9} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
3	ГБ-9	BaFe _{10,4} Al _{1,4} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
4	ГБ-13	BaFe _{9,4} Al _{2,5} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
5	ГБ-14	BaFe _{9,3} Al _{2,6} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
6	ГС-0-1	SrFe ₁₂ O ₁₉	8,0	0,0	5,0
7	ГС-1-2	SrFe _{11,3} Al _{0,1} Si _{0,15} Ca _{0,15} O ₁₉	4,0	10,0	5,0
8	ГС-8-0	SrFe _{11,3} Al _{0,1} Si _{0,15} Ca _{0,15} O ₁₉	8,0	0,00	5,0
9	ГС-8-1	SrFe _{11,3} Al _{0,1} Si _{0,15} Ca _{0,15} O ₁₉	8,0	10,0	3,0

Магнитные свойства (намагниченность насыщения $4\pi M_s$, остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила по индукции H_{cb} , коэрцитивная сила по намагниченности H_{cj}) были получены из петель магнитного гистерезиса [18], зарегистрированных на гистерезисграфе модели АМТ-4 с электромагнитом ДСТ-200 с максимальным достижимым полем в 29 кЭ. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне полей до 12 кЭ. Значения напряженности магнитного поля в рабочем зазоре фиксировали датчиком Холла.

Поле эффективной магнитной анизотропии $H_{Aэфф}$ и ширину линии ферромагнитного резонанса (ФМР) ΔH регистрировали в диапазоне частот 78,33—118,1 ГГц СВЧ-диапазона электромагнитных волн по методике, представленной в работе [19]:

$$H_{Aэфф} = \left[\left(\frac{f_p}{\gamma} \right) - \frac{2}{3} 4\pi M_s \right]; \quad (1)$$

$$\Delta H = \frac{f_2 - f_1}{\gamma}; \quad (2)$$

$$f_p = \frac{f_1 + f_2}{2}, \quad (3)$$

где f_p — частота естественного ФМР; γ — гиромагнитное отношение; $4\pi M_s$ — намагниченность насыщения; f_1, f_2 — значения частот на резонансной линии магнитного резонанса по уровню измерения, соответствующему половинному значению поглощенной мощности.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 (Россия, АО НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Использовали $\text{CoK}\alpha$ -излучение.

Длина волны излучения $\lambda = 0,178897$ нм. Фокусировку осуществляли по методу Брэгга—Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения проводили при комнатной температуре.

Степень магнитной текстуры образцов определяли с использованием рентгеновского метода. Измеряли интенсивности базисной линии и линии сравнения. Для гексаферритов бария наиболее удобными являются линии с индексами $\langle 008 \rangle$ и $\langle 107 \rangle$, как наиболее интенсивные. Аналогичные измерения проводили и для изотропного образца того же состава. Степень текстуры оценивали по формуле

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где

$$P_0 = \frac{I_{008}^0}{I_{008}^0 + I_{107}^0}; \quad P = \frac{I_{008}}{I_{008} + I_{107}}; \quad I_{008}^0, I_{107}^0, I_{008}, I_{107} — \text{ин-}$$

тенсивности базисной линии и линии сравнения для нетекстурированного и текстурированного образцов соответственно.

Результаты и их обсуждение

Как показали рентгенофазовые исследования, все полученные гексаферриты бария и стронция являлись однофазными и имели гексагональную структуру магнетоплюмбита.

Установлено, что с увеличением концентрации ионов Al^{3+} от 0 до 2,6 форм. ед. в сложнозамещенных гексаферритах бария $H_{Aэфф}$ растет от 17,5 до 35,0 кЭ, $4\pi M_s$ уменьшается от 3660 до 1400 Гс, B_r уменьшается от 3300 до 1320 Гс, H_{cj} увеличивается с 2,1 до 3,0 кЭ, H_{cb} увеличивается с 1,7 до 2,3 кЭ,

ΔH уменьшается от 4,85 до 1,7 кЭ. На рис. 3 представлена кривая зависимости эффективной магнитной анизотропии от концентрации ионов Al^{3+} .

Характерно, что рост значения магнитной анизотропии с повышением концентрации ионов Al^{3+} имеет место и для изотропных гексагональных ферритов. Однако, по сравнению с рассматриваемым случаем, для изотропных гексагональных ферритов [7], значение $H_{Aэфф}$ уже при $C_{Al} \geq 2,0$ форм. ед. выходит на насыщение. Для случая же анизотропных гексаферритов (см. рис. 3) продолжается дальнейший интенсивный рост $H_{Aэфф}$.

На рис. 4 представлена кривая зависимости степени магнитной текстуры полученных анизотропных замещенных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+} . Как видно из рис. 4, имеет место прямолинейный рост f от 80 % до (82,5—83,0) %. Следует отметить, что факт роста степени магнитной текстуры гексагональных поликристаллических ферритов с увеличением концентрации ионов алюминия обнаружен впервые. Рост — небольшой, но он — неоспоримый.

Важно также отметить, что с ростом концентрации ионов Al^{3+} растет и плотность объектов исследования (рис. 5). Составляя 4,905 г/см³ для образцов партии ГБ–2–5 ($BaFe_{12}O_{19}$; $C_{Al} = 0$), с ростом C_{Al} до 0,9—2,6 форм. ед. ρ увеличивается до 4,98—5,01 г/см³.

Имея меньший по значению ионный радиус по сравнению с ионами Fe^{3+} , ионы Al^{3+} делают кристаллическую решетку более «компактной».

В табл. 2 представлены физические свойства полученных в работе поликристаллических гексагональных ферритов стронция.

К сожалению, в настоящей работе не был получен ряд стронциевых гексаферритов, столь же обширный по значению концентрации алюминия, как ряд бариевых гексаферритов. Тем не менее, данные табл. 2 позволяют сделать ряд важных выводов. Как видно из табл. 2, формирование эффективной магнитной анизотропии определяется исключительно легированием и слабо зависит от приложенного в

Рис. 3. Зависимость поля эффективной магнитной анизотропии $H_{Aэфф}$ анизотропных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+}

Fig. 3. Dependence of the effective magnetic anisotropy field on H_{Aeff} anisotropic polycrystalline barium hexaferrites on the concentration of Al^{3+} ions

Рис. 4. Зависимость степени магнитной текстуры f анизотропных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+}

Fig. 4. Dependence of the degree of magnetic texture f of anisotropic polycrystalline barium hexaferrites on the concentration of Al^{3+} ions

процессе прессования магнитного поля. Не влияет приложенное магнитное поле и на плотность гексаферритов стронция. Здесь большее влияние оказывает значение давления прессования. Прес-

Таблица 2

Физические свойства полученных в работе сложнзамещенных анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов стронция

[Physical properties of complex-substituted anisotropic polycrystalline hexagonal strontium ferrites obtained in the work]

Партия	Химический состав	$H_{Aэфф}$, кЭ	B_r , Гс	$4\pi M_s$, Гс	H_{cb} , кЭ	H_{cj} , кЭ	ρ , г/см ³	f , %	ΔH , кЭ
ГС–0–1	$SrFe_{12}O_{19}$	16	2350	3300	1,6	1,8	4,90	5,5	4,8
ГС–1–2	$SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$	22	3500	3700	1,6	2,0	4,910	80,5	4,24
ГС–8–0	$SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$	22	2270	3460	1,3	1,8	4,951	5,8	5,0
ГС–8–1	$SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$	22	3460	3730	1,5	2,0	4,962	82,3	3,63

Рис. 5. Зависимость плотности ρ анизотропных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+}

Fig. 5. Dependence of the density ρ of anisotropic polycrystalline barium hexaferrites on the concentration of Al^{3+} ions

сование в магнитном поле повышает коэффициент прямоугольности петель гистерезиса стронциевых гексаферритов. В пользу такого вывода говорят значения остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы образцов, спрессованных с приложенным магнитным полем $H = 10$ кЭ и без него. Как показали проведенные в работе исследования, если использовать поле меньших значений напряженности, то требуемых значений степени магнитной текстуры можно достичь только в тонких заготовках, с которыми дальнейшая работа вызывает много практических трудностей. В то же время, для достижения в прессовке магнитных полей, хотя бы на 30 % больших 10 кЭ, необходимы пресс-формы существенно больших размеров.

Особо следует остановиться на степени магнитной текстуры объектов исследования.

Как видно из рис. 4 и табл. 2, использование магнитного поля в процессе прессования позволяет достичь как в бариевых, так и в стронциевых поликристаллических гексагональных ферритах степени магнитной текстуры 80—83 %. Такого уровня магнитной текстуры может быть вполне достаточно для получения подложек для качественных микрополосковых СВЧ-приборов миллиметрового диапазона длин волн.

В результате прессования в магнитном поле формируются компактные сырые заготовки гексагональных ферритов бария (стронция), в которых частицы порошка ориентированы осями легкого намагничивания вдоль намагничивающего поля. Следует отметить, что по окончании процесса прессования степень магнитной текстуры сырых заготовок достигала 45—50 %. Остаточная влажность прессовок составляла 10 %. Таким образом, остальные 30—35 % степени магнитной текстуры

формируются в процессе спекания. То есть в процессе спекания происходит не только усадка и уплотнение образцов гексаферритов (уменьшение пористости), но и повышение их степени магнитной текстуры. Впервые существенное увеличение текстуры гексагональных ферритов типа М в процессе спекания было обнаружено авторами работы [20]. На основании полученных экспериментальных данных авторы работы [20] полагали, что степень текстуры во время спекания растет по той причине, что плохо ориентированные мелкие кристаллиты поглощаются выгоднее ориентированными и большими по размеру кристаллитами. По данным работы [21], полученным при исследовании свинцового феррита $PbFe_{12}O_{19}$, увеличение степени текстуры гексаферритов тесно связано с диффузионными процессами при вторичной рекристаллизации. Аналогичные результаты были получены в работе [22], при исследовании процессов обжига бариевых и стронциевых поликристаллических гексагональных ферритов с различными стехиометрическими составами. Авторы работы [22] показали, что скорость увеличения степени магнитной текстуры прямо связана со скоростью роста зерен кристаллической структуры гексаферрита при высокой температуре.

По мнению авторов настоящей работы, интенсивный рост степени магнитной текстуры поликристаллических гексагональных ферритов в процессе спекания обусловлен процессами рекристаллизации: увеличением размеров выгодно расположенных кристаллитов за счет поглощения невыгодно расположенных.

Как видно из данных табл. 1 и 2, гексагональные ферриты стронция (номинально чистый (ГС-0-1; $SrFe_{12}O_{19}$), и сложнзамещенный (ГС-8-0; $SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$)), полученные без приложения магнитного поля в процессе прессования, обладают небольшими (5,5—5,8 %) значениями степени магнитной текстуры. Наличие незначительной магнитной текстуры в изотропных гексаферритах бария было обнаружено ранее в работах [23, 24]. Указанная текстура обусловлена тем, что частички гексаферрита, образованные в процессе ферритизации, имеют форму чешуек. При прессовании сырой заготовки изотропного гексаферрита, несмотря на отсутствие магнитного поля, частицы гексаферрита ориентируются плоскостью чешуйки перпендикулярно к оси прессования. В результате образуется магнитная текстура, степень которой увеличивается при спекании [23, 24].

Заключение

Представлена технология, позволяющая получать поликристаллические гексагональные ферриты бария и стронция типа М со значениями

поля эффективной магнитной анизотропии $H_{\text{Аэфф}} = 19 \div 35$ кЭ и степенью магнитной текстуры $f = 80 \div 83$ %. Указанных значений $H_{\text{Аэфф}}$ и f может быть вполне достаточно для производства подложек для микрополосковых СВЧ-приборов миллиметрового диапазона длин волн.

Установлено, что формирование эффективной магнитной анизотропии поликристаллических анизотропных гексаферритов бария и стронция определяется легированием и слабо зависит от напряженности приложенного в процессе прессования магнитного поля.

Прессование в магнитном поле существенно повышает коэффициент прямоугольности петель магнитного гистерезиса бариевых и стронциевых гексаферритов.

Впервые обнаружен рост степени магнитной текстуры анизотропных поликристаллических гексаферритов бария с увеличением концентрации ионов Al^{3+} .

Показано, что формирование магнитной текстуры в анизотропных гексаферритах бария и стронция обусловлено двумя механизмами:

- при комнатной температуре — за счет прессования в магнитном поле (рост f до 45—50 %);
- при спекании — за счет процессов усадки и рекристаллизации.

Обнаружена незначительная магнитная текстура (5,5—5,8 %) в изотропных стронциевых гексаферритах, обусловленная чешуйчатой формой частиц гексаферрита, образованных в процессе ферритизации и их упорядоченной укладкой при прессовании.

Библиографический список

1. Щербаков С. В. Развитие СВЧ-электроники в рамках реализации государственных программ / Электроника и микроэлектроника СВЧ. Сб. статей VI Всерос. конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 15—23.
2. Мальцев П., Шахнович И. СВЧ-технологии — основа электроники будущего. Тенденции и рынки // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2015. № 8. С. 72—84. URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/4/article_4906_855.pdf
3. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы. Ну как без них СВЧ-приборам обойтись! // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2000. № 1. С. 24—27. URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/1/article_1518_892.pdf
4. Летюк Л. М., Костишин В. Г., Гончар А. В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
5. Анциферов В. Н., Летюк Л. М., Андреев В. Г., Гончар А. В., Дубров А. Н., Костишин В. Г., Майоров В. Р., Сатин А. И. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. V. Технология производства порошковых ферритовых материалов: учебник для студентов вузов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 408 с.
6. Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Сов. радио, 1975. 360 с.
7. Костишин В. Г., Андреев В. Г., Читанов Д. Н., Налогин А. Г., Урсуляк Н. Д., Алексеев А. А., Тимофеев А. В., Адамцов А. Ю. Влияние базового состава и легирующих добавок на свойства гексагональных ферритов // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 3. С. 294—299. DOI: 10.7868/S0044457X16030119
8. Труханов А. В., Труханов С. В., Костишин В. Г., Панина Л. В., Салем М. М., Казакевич И. С., Турченко В. А., Кочервинский В. В., Кривченко Д. А. Мультиферроидные свойства и структурные особенности Al-замещенных гексаферритов бария М-типа // ФТТ. 2017. Т. 59, Вып. 4. С. 721—729. DOI: 10.121883/FTT.2017.04.44274.328
9. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Turchenko V. A., Salem M. M., Balagurov A. M. Evolution of structure and magnetic properties for $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ hexaferrite in a wide temperature range // J. Mag. Mag. Mater. 2017. V. 426. P. 487—496. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.140
10. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Chitanov D. N., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Turchenko V. A., Salem M. M. Strong correlation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics // Ceramics International. 2017. V. 43, Iss. 7. P. 5635—5641. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.096
11. Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Turchenko V. A., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Balagurov A. M. Thermal evolution of exchange interactions in lightly doped barium hexaferrites // J. Mag. Mag. Mater. 2017. V. 426. P. 554—562. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.151
12. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Zagorodnii V. V., Launetz V. L., Oliynyk V. V., Zubar T. I., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L. Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites // J. Mag. Mag. Mater. 2018. V. 462. P. 127—135. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.006
13. Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Thakur P., Thakur A., Yang Y., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Matzui L. Yu., Trukhanova E. L., Trukhanov S. V. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites // J. Alloys Compd. 2018. V. 754. P. 247—256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150
14. Trukhanov A. V., Panina L. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Zubar T. I., Yakovenko E. S., Macuy L. Yu., Trukhanova E. L. Critical influence of different diamagnetic ions on electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ // Ceramics International. 2018. V. 44, Iss. 12. P. 13520—13529. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.183
15. Kostishyn V., Korovushkin V., Isaev I., Trukhanov A. Study of the features of the magnetic and crystal structures of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ substituted hexagonal ferrites // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. V. 1, N 5. P. 10—15. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.91409
16. Петрова И. И. Анализ влияния диа- и парамагнитных ионов на свойства гексаферритов // Электронная техника. Сер. Материалы. 1990. Вып. 4(249). С. 28—32.
17. Григорьева Л. Н., Петрова И. И. Свойства высокоанизотропных гексаферритов М-типа // Электронная техника. Сер. Материалы. 1991. Вып. 1(255). С. 18—21.
18. Чечерников В. И. Магнитные измерения / Под ред. проф. Е. И. Кондорского. М.: Изд-во МГУ, 1969. 388 с.
19. Семенов А. С., Семенов М. Г., Мясников А. В., Налогин А. Г. Метрологическое обеспечение разработок ферритовых материалов для сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн / Электроника и микроэлектроника СВЧ. Сб. статей VI Всерос. конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 27—31.
20. Rathenau G. W., Smit J., Stuyts A. L. Ferromagnetic properties of hexagonal iron-oxide compounds with and without a preferred orientation // Zeitschrift für Physik. 1952. V. 133, Iss. 1–2. P. 250—260. DOI: 10.1007/BF01948700
21. Tokar M. Increase in preferred orientation in lead ferrite by firing // J. Amer. Cer. Soc. 1968. V. 51, Iss. 10. P. 601. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb13331.x
22. Reed J. S., Fulrath R. M. Characterization and sintering behavior of Ba and Sr ferrites // J. Amer. Cer. Soc. 1973. V. 56, Iss. 4. P. 207—211. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12458.x
23. Канева И. И., Костишин В. Г., Андреев В. Г., Читанов Д. Н., Николаев А. Н., Кислякова Е. И. Получение гексаферрита бария с повышенными изотропными свойствами // Известия вузов. Материалы электрон. техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 183—188. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-183-188

24. Исаев И. М. Радиационно-термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_x\text{O}_{19}$ для постоянных маг-

нитов и подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. М., 2017. 31 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.575.21.0030 от 27 июня 2014 г. (RFMEFI57514X0030).

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 166—174.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-166-174

Influence of aluminum substitution on the field of effective magnetic anisotropy and the degree of magnetic texture of anisotropic polycrystalline hexagonal ferrites of barium and strontium for substrates of microstrip devices of microwave electronics

S. V. Shcherbakov¹, A. G. Nalogin¹, V. G. Kostishin^{2,§}, A. A. Alekseev^{1,2},
E. A. Belokon^{1,2}, I. M. Isaev²

¹ JSC «RPC «Istok» named after Shokin», 2A, Vokzalnaya Str., Fryazino, Moscow Region 141190, Russia

² National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

Abstract. In this paper, the effect of Al^{3+} ions substitutions on the value of the effective magnetic anisotropy field H_{Aeff} and the degree of magnetic texture f of the anisotropic polycrystalline hexagonal barium and strontium ferrites were studied. The samples were obtained by the ceramic technology method and the texture was formed by pressing in a magnetic field. The sample preparation technology presented in detail. The batches of barium hexaferrites were synthesized with the concentration of Al^{3+} ions: 0.9; 1.4; 2.5 and 2.6 formula units while strontium hexaferrites had Al^{3+} concentration of 0.1 formula units. It has been shown that by this technology barium and strontium hexaferrites with high value of (in range of 19—35 kOe) and with $f = 80$ —83% could be obtained. The achieved values of H_{Aeff} and f could be sufficient for the production of substrates for microstrip microwave devices in millimeter-wave region.

For the first time a raise in the degree of magnetic texture of polycrystalline barium hexaferrites with an increase of concentration of Al^{3+} ions were detected; a slight (5.5—5.8%) magnetic texture of isotropic strontium hexaferrites was also detected. The achieved results discussed in detail. For studied hexaferrites the mechanism of magnetic texture formation during the process of synthesis is proposed.

Keywords: anisotropic polycrystalline hexagonal barium ferrites, anisotropic polycrystalline hexagonal strontium ferrites, effective magnetic crystallographic anisotropy field, degree of magnetic texture, millimeterwave, ceramic technology, pressing in a magnetic field, doping with Al^{3+} ions, dry grinding, wet grinding, ferritization, agglomerating, shrinkage, recrystallization, formation mechanism of texture

References

1. Shcherbakov S. V. The development of microwave electronics in the framework of the implementation of state programs. *Materialy VI-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Elektronika i mikroelektronika SVCh» = Proceedings of the VIth All-Russian Scientific-Technical Conference «Electronics and Microelectronics of Microwave»*. St. Petersburg: SPbGETU «LETI», 2017, pp. 15—23. (In Russ.)
2. Maltsev P., Shakhnovich I. The basis of future electronics. Trends and markets. *Electronics: Science, Technology, Business*, 2015, no. 8, pp. 72—84. (In Russ.). URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/4/article_4906_855.pdf
3. Harinskaya M. Microwave ferrite materials. Well how can microwave devices do without them? *Electronics: Science, Technology, Business*, 2000, no. 1, pp. 24—27. (In Russ.). URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/1/article_1518_892.pdf
4. Letyuk L. M., Kostishin V. G., Gonchar A. V. *Tekhnologiya ferritovykh materialov magnitoelektroniki* [Technology of ferrite

materials of magnetoelectronics]. Moscow: MISiS, 2005, 352 p. (In Russ.)

5. Antsiferov V. N., Letyuk L. M., Andreev V. G., Gonchar A. V., Dubrov A. N., Kostishin V. G., Satin A. I. *Problemy poroshkovogo materialovedeniya. Chast' V. Tekhnologiya proizvodstva poroshkovykh ferritovykh materialov* [Problems of powder materials. Part V. The technology of production of powdered ferrite materials]. Ekaterinburg: Uro RAN, 2005. 408 p. (In Russ.)

6. Yakovlev Yu. M., Gendelev S. Sh. *Monokristally ferritov v radioelektronike* [Single crystals of ferrites in radio electronics]. Moscow: Sovetskoe radio, 1975, 360 p. (In Russ.)

7. Kostishin V. G., Chitanov D. N., Nalogin A. G., Alekseev A. A., Timofeev A. V., Adamtsev A. Y., Andreev V. G., Ursulyak N. D. Effects of base composition and dopants on the properties of hexagonal ferrites. *Russian J. Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 279—283. DOI: 10.1134/S0036023616030116

8. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishin V. G., Panina L. V., Salem M. M., Kazakevich I. S., Krivchenya D. A., Turchenko V. A., Kochervinskii V. V. Multiferroic properties and struc-

Information about authors:

Sergey V. Shcherbakov¹: Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Ddirector — Director of Science; **Aleksey G. Nalogin**¹: Cand. Sci. (Eng.), Head of Scientific Industrial Complex-9 (alexeinalogin@gmail.com); **Vladimir G. Kostishin**^{2,§}: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Department of «Technology for Electronic Materials» (drvvgkostishyn@mail.ru); **Albert A. Alekseev**^{1,2}: Head of Sector 91 (alekseevalbert@bk.ru); **Evgeny A. Belokon**^{1,2}: Engineer (amon.moment@gmail.com); **Igor M. Isaev**²: Cand. Sci. (Eng.), Vice-Rector (isa@misiss.ru)

§ Corresponding author

tural features of M-type Al-substituted barium hexaferrites. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, no. 4, pp. 737—745. DOI: 10.1134/S1063783417040308

9. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Kazakevich I. S., Trukhanov An. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Turchenko V. A., Salem M. M., Balagurov A. M. Evolution of structure and magnetic properties for $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ hexaferrite in a wide temperature range. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2017, vol. 426, pp. 487—496. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.140

10. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Chitanov D. N., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Turchenko V. A., Salem M. M. Strong correlation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 5635—5641. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.096

11. Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Turchenko V. A., Kazakevich I. S., Trukhanov An. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Balagurov A. M. Thermal evolution of exchange interactions in lightly doped barium hexaferrites. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2017, vol. 426, pp. 554—562. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.151

12. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Zagorodnii V. V., Launetz V. L., Oliynyk V. V., Zubar T. I., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L. Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2018, vol. 462, pp. 127—135. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.006

13. Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Thakur P., Thakur A., Yang Y., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Matzui L. Yu., Trukhanova E. L., Trukhanov S. V. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites. *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 754, pp. 247—256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150

14. Trukhanov A. V., Panina L. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Zubar T. I., Yakovenko E. S., Macuy L. Yu., Trukhanova E. L. Critical influence of different diamagnetic ions on electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 12, pp. 13520—13529. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.183

15. Kostishyn V., Korovushkin V., Isaev I., Trukhanov A. Study of the features of the magnetic and crystal structures of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ substituted hexagonal ferrites.

Eastern-European J. Enterprise Technologies, 2017, vol. 1, no. 5, pp. 10—15. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.91409

16. Petrova I. I. Analysis of the effect of diamagnetic and paramagnetic ions on the properties of hexaferrites. *Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy*, 1990, no. 4, pp. 28—32 (In Russ.)

17. Grigorieva L. N., Petrova I. I. Properties of highly anisotropic M-type hexaferrites. *Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy*, 1991, no. 1, pp. 18—21. (In Russ.)

18. Chechernikov V. I. *Magnitnye izmereniya* [Magnetic measurements]. Moscow: Izd-vo MGU, 1969, 388 p. (In Russ.)

19. Semenov A. S., Semenov M. G., Myasnikov A. V., Nalagin A. G. Metrological support for the development of ferrite materials for the centimeter and millimeter wavelength ranges. *Materialy VI-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Elektronika i mikroelektronika SVCh» = Proceedings of the VIth All-Russian Scientific-Technical Conference “Electronics and Microelectronics of Microwave”*. St. Petersburg: SPbGETU «LETI», 2017, pp. 27—31. (In Russ.)

20. Rathenau G. W., Smit J., Stuyts A. L. Ferromagnetic properties of hexagonal iron-oxide compounds with and without a preferred orientation. *Zeitschrift für Physik*, 1952, vol. 133, no. 1–2, pp. 250—260. DOI: 10.1007/BF01948700

21. Tokar M. Increase in preferred orientation in lead ferrite by firing. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1968, vol. 51, no. 10, pp. 601. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb13331.x

22. Reed J. S., Fulrath R. M. Characterization and sintering behavior of Ba and Sr ferrites. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1973, vol. 56, no. 4, pp. 207—211. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12458.x

23. Kaneva I. I., Kostishyn V. G., Andreev V. G., Chitanov D. N., Nikolaev A. N., Kislyakova E. I. Obtaining barium hexaferrite brand 7BI215 with isotropic properties. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, no. 3, pp. 183—188. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-183-188

24. Isaev I. M. Radiation-thermal sintering in a beam of fast electrons polycrystalline hexagonal ferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_x\text{O}_{19}$ for permanent magnets and substrates of microstrip microwave electronics devices. Summary of Cand. Diss. (Eng.). Moscow, 2017, 31 p. (In Russ.)

Acknowledgments. The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the grant agreement No. 14.575.21.0030 dated June 27, 2014 (RFMEFI57514X0030).

Received November 30, 2018

* * *