

掺铟的铋钙钒石榴石铁氧体 单晶生长与磁性*

中国科学院物理研究所磁性单晶组

提 要

用助熔剂法生长了石榴石型铁氧体 ($\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{3-x-y}\text{In}_y\text{V}_x\text{O}_{12}$) 单晶, 成分为 $x = 1.35 \pm 0.02$, $y = 0 - 0.388$. 采用本文所述工艺, 对不同掺铟量的材料都长出了线度在 10 毫米以上的包容物很少的单晶. 这个系列的单晶材料和 Ga-YIG 相比居里温度要高 $10 - 30^\circ\text{C}$; 磁晶各向异性常数随非磁性离子铟的代入量的增加而很快下降; 各向异性场随饱和和磁化强度的降低开始略有下降, 而后缓慢增加, 饱和磁化强度在 530—200 高斯范围, 各向异性场都在 40 奥以下; X 波段共振线宽随饱和和磁化强度的降低而增加, 似乎存在着与偶极致窄相联系的损耗机构, 在上述饱和和磁化强度范围, 线宽为 1—4 奥. 目前获得的最好材料其磁晶各向异性场为 16 奥, 线宽 0.7 奥. 这些结果表明, 这个系列的材料适用于低微波频率单晶器件.

一、引 言

低损耗铁氧体单晶材料已被广泛应用于微波器件, 如电调滤波器和固态讯号源等. 工作于二千兆赫以下到数百兆赫的低微波频率器件, 要求低饱和和磁化强度的单晶材料. 这曾遇到许多困难. 首先, 目前使用的掺镓的钇铁石榴石 (Ga-YIG) 材料, 随着掺镓量的增多以及饱和和磁化强度的降低, 共振线宽也增加, 特别是在 300 高斯以下, 随饱和和磁化强度的降低线宽增加很快^[1], 这使得低频下钇铁石榴石单晶球的 Q 值很低. 另一个尚未引起普遍重视的困难是, 掺镓的钇铁石榴石及纯铋钙钒石榴石 (BiCaVIG) 单晶, 各向异性场随温度降低增加很快, 在室温或稍低于室温, 其值超过纯 YIG^[2], 这就导致低频器件温度稳定性变差^[3], 并出现较大的由各向异性场引起的非线性调谐^[4,7].

本工作的目的在于研制一种低饱和和磁化强度、低线宽、低各向异性场的单晶材料, 以便克服上述困难. 已有不少多晶材料工作表明, 在钇钙钒等石榴石铁氧体中掺铟、铈、锡、钛等非磁性离子, 可以有效地降低各向异性场, 结果使多晶材料线宽降至数奥^[4,5]. 钇钙钒石榴石单晶生长工艺尚不成熟, 成分难于在较宽范围内进行控制^[6]. 这里选择 BiCaVIG 为基础, 掺入铟, 化学式可表示为 $\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{3-x-y}\text{In}_y\text{V}_x\text{O}_{12}$. 对几种不同含铟量的材料, 都长出了相当大的单晶. 相应的饱和和磁化强度在 200 至 530 高斯之间, X 波段共振线宽在 1—4 奥, 各向异性场也有显著降低. 生长这类单晶使用的助熔剂挥发性低, 因之毒性和腐蚀性也低一些, 加之原材料便宜, 单晶成本低, 具有实用价值.

* 1976年2月9日收到.

二、晶体生长

晶体生长采用助熔剂法,基本工艺类似于 Hodges 等人的工作^[2]. 使用的助熔剂为 PbO 加 Bi₂O₃, 后者同时作为晶体的一个成份,改变二者的比例,将影响铋钙钒单晶的钒含量,从而改变饱和磁化强度^[2]. 生长不掺钢的纯 BiCaVIG 单晶时,不同的铅与铋的氧化物克分子比与生长出的晶体的饱和磁化强度的关系见图 1.

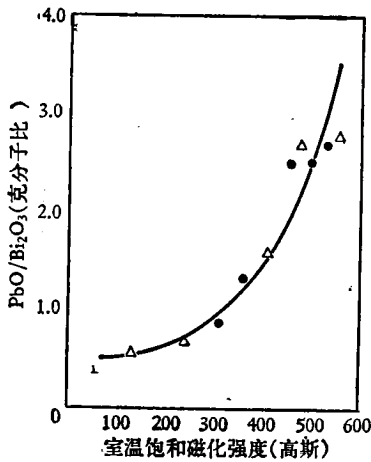


图 1 PbO/Bi₂O₃ 克分子比与室温饱和磁化强度的关系

- 表示配方为 30CaCO₃·6V₂O₅·36Fe₂O₃·28(Bi₂O₃ + PbO);
- 表示配方为 33CaCO₃·7V₂O₅·30Fe₂O₃·30(Bi₂O₃ + PbO)

在最初的实验中, PbO/Bi₂O₃ 克分子比固定为 2.75, 配方取(克分子百分数) PbO(22), Bi₂O₃(8), CaCO₃(33), V₂O₅(7), Fe₂O₃(30—*W*), In₂O₃(*W*), 其中氧化铟含量 $W = 0-5$ 克分子%。一般使用 50 立方厘米铂坩埚, 装入 250 克混合研细的原料, 需分两次加入坩埚, 预熔温度 1100℃。所有配方都采用相同的热过程: 1200℃ 保温八小时, 然后以每小时 1℃ 的速度降至 1140℃ 左右, 再保温十小时, 这段保温程序对于生长出大而均匀的晶体是有益的^[2]. 自 1140℃ 再以每小时 1℃ 的速度降温, 至 1020℃ 停止生长。坩埚随炉冷却, 或者在高温下迅速将助熔剂倒出, 再置入炉内冷却。用 1:3 的热稀硝酸清除残余助熔剂。采用上述工艺过程, 一般均能生长出线度在一厘米以上的包杂很少的单晶。图 2 是一张编号为 BIn-2 的晶体照片, 最大线度 1.8 厘米。对于含氧化铟较多的配方, 如 BIn(6), 适当提高保温温度是有益的。晶体生长的温度不要低于 1020℃。在此温度附近片状的磁铅石或针状的钙铁氧体开始大量形成, 吸取了溶液中大量的 Fe₂O₃, 石榴石成为不稳定相, 出现类似于 YIG 生长中的回溶现象^[7], 晶体棱角变浑圆, 表面失去光泽, 严重时有很密而深的蚀坑, 表面粗糙, 有时附有第二相的树枝状骸晶。图 3 示出了一颗有回溶现象的晶体照片。



图 2 掺钢的铋钙钒单晶
钢含量每分子 0.139, $4\pi M = 350$ 高斯, 50 立方厘米坩埚生长(编号 BIn-2)。图内刻度为厘米

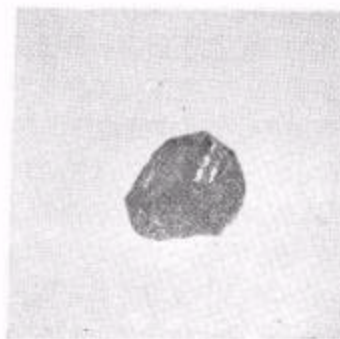


图 3 停止生长温度过低时, 晶体的回溶(编号 BIn-3)

表 1 掺钨的铋钙钒石榴石配方、晶体成份、磁化强度

编 号	配 方 ¹⁾		$\frac{\text{In}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (克分子比)	V 含 量 (x)	In 含 量 (y)	σ (高斯·厘米 ³ / 克)	4 π M (高斯)	理论密度 (克/厘米 ³)
	Fe ₂ O ₃ (克分子)	In ₂ O ₃ (克分子)						
BIn(0)	30	0	0	1.35	0	9.91	540	4.33
BIn(1)	29.5	0.5	0.017	1.36	0.02	8.58	470	4.33
BIn(2)	29.0	1.0	0.035	1.36	0.139	6.42	350	4.35
BIn(3)	28.5	1.5	0.053	1.37	0.200	5.12	280	4.38
BIn(4)	28.0	2.0	0.071	1.34	0.233	3.79	210	4.42
BIn(5)	27.5	2.5	0.091	1.36	0.265	1.25	70	
BIn(6)	25.0	5	0.200	1.33	0.388	0.99	56	

1) 其它成份为(克分子) CaCO₃(33), V₂O₅(7), PbO(22), Bi₂O₃(8)

表 2 生长在坩埚上部和底部的晶体的成份分析结果

编 号	晶 体 位 置	V 含 量 (x)	In 含 量 (y)
BIn(1)	坩埚顶部	1.36	0.072
	坩埚底部	1.32	0.073

晶体成份的化学分析结果示于表 1 和图 4。上述系列不同配方生长的晶体含有大致相同的钒含量，一般为 $x = 1.35 \pm 0.02$ ，其变化幅度大致在化学分析误差范围内。In₂O₃ 在溶液中的行为类似于 Fe₂O₃，较容易地掺入晶体。含钨量大时，进入晶体的钨逐渐趋于饱和。

BiCaInVIG 晶体生长，类似于一般复合石榴石单晶(如 Ca-YIG)，在生长过程中，随着溶液温度的降低，所析出的晶体成份发生变化。开始生长的晶体比后来生长的晶体含有更少的钨，这引起晶体的饱和磁化强度不均匀，有一梯度分布。这个事实在生长 YCaVInIG 单晶时已被注意到^[8]。我们的实验还发现，生长于溶液上面的晶体和底部的晶体具有不同的钒含量。对于 BIn(1) 的分析结果示于表 2。产生这个现象的原因尚不清楚，很难用上部和底部晶体成核迟早不同来解释。

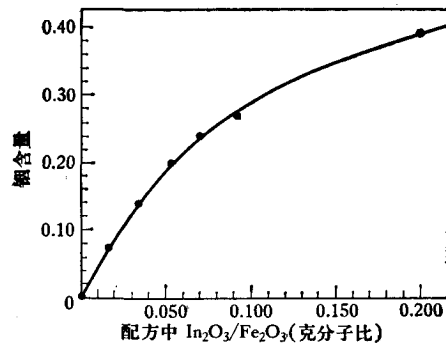
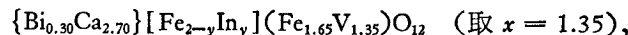


图 4 BiCaInVIG 晶体钨含量与配方中钨铁氧化物克分子比的关系

三、饱和磁化强度及居里点

1. 室温饱和磁化强度

BiCaInVIG 的化学式可写为



其中 { }, [], () 分别表示十二面体、八面体和四面体晶位。四、八面体晶位上的铁离子磁矩呈反铁磁耦合。当 $y = 0$ 时，八面体铁离子数比四面体的多 0.35，提供了有效磁

矩。代钢量增加时,八面体铁离子数相应减少,饱和磁化强度降低(图5),大约在 $y = 0.35$ 附近趋于零。钢含量高于 0.35, 饱和磁化强度再增加, 此时磁矩的贡献来自四面体的铁离子。

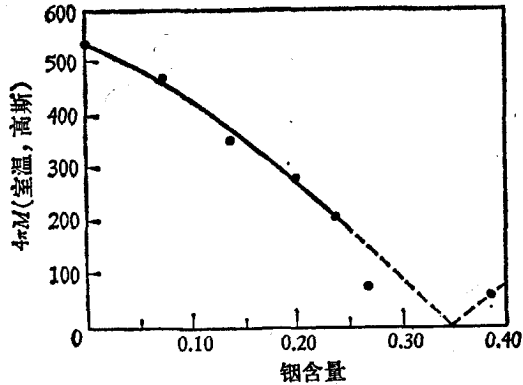


图5 BiCaInVIG 单晶室温饱和磁化强度与代钢量的关系

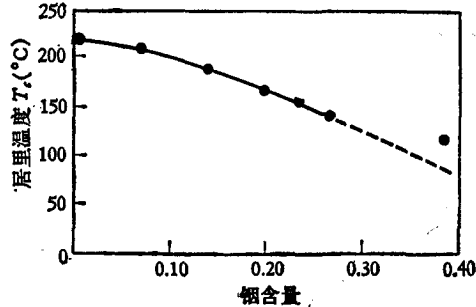


图7 BiCaInVIG 中钢含量与居里点的关系

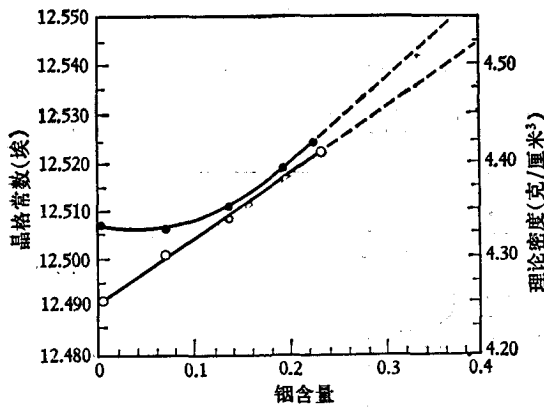


图6 BiCaInVIG 的晶格常数与理论密度
●——理论密度; ○——晶格常数

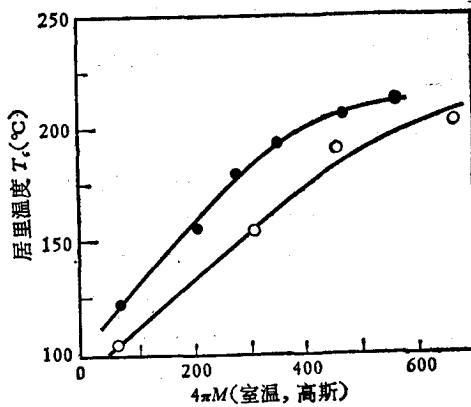


图8 BiCaInVIG 单晶室温饱和磁化强度与居里点的关系
●——BiCaInVIG;
○——Ga-YIG^[9]

2. 密度与晶格常数

不同掺钢量的铋钙钒石榴石晶格常数示于图6。钢离子半径(0.81 埃)比铁离子(0.64 埃)大^[6], 随掺钢量的增加, 晶格常数线性增大。按照化学分析结果和晶格常数计算的理论密度也表示在图6中, 密度随钢含量而略有增加。

曾经通过测量抛光小球的重量和直径来测量密度。测重误差 1%, 小球非球形百分偏差优于 1%, 因此密度误差为 4%。所有样品的实测密度都落在 4.45 ± 0.2 克/厘米³ 范围, 过大的测量误差难于判别不同晶体的密度差别。

3. 居里温度

不同钢含量的BiCaInVIG单晶的居里点示于图7, 图8表示出掺钢量不同的BiCaInVIG单晶室温饱和磁化强度与居里点的关系。从图中可看出, 随着掺钢量的增加, 交换作用被

“稀释”, 居里点降低。作为比较, 图中画出了 Ga-YIG 饱和磁化强度与居里点的关系, 数据取自 Hansen 的工作^[9]。可以看到, 在 $4\pi M = 100-600$ 高斯范围内, BiCaInVIG 的居里点比 $4\pi M$ 相同的 Ga-YIG 要高, 一般高出 $10-30^\circ\text{C}$ 。

4. 饱和磁化强度与温度关系

掺镱的铋钙钒石榴石饱和磁化强度与温度的关系示于图 9。BIn(5) 样品显示了一种类似于在尖晶石型铁氧体中出现的饱和磁化强度的温度曲线^[10], 即在低温区, 饱和磁化强度先是随温度上升而增加, 而后再降低直至居里温度。在这类曲线至正常的饱和磁化强度单调下降的曲线(如 BIn(0), BIn(1) 等)之间的过渡区域, 如 BIn(3), BIn(4), 似乎显示出饱和磁化强度随温度变化较平坦的趋势, 使材料具有较小的温度系数。

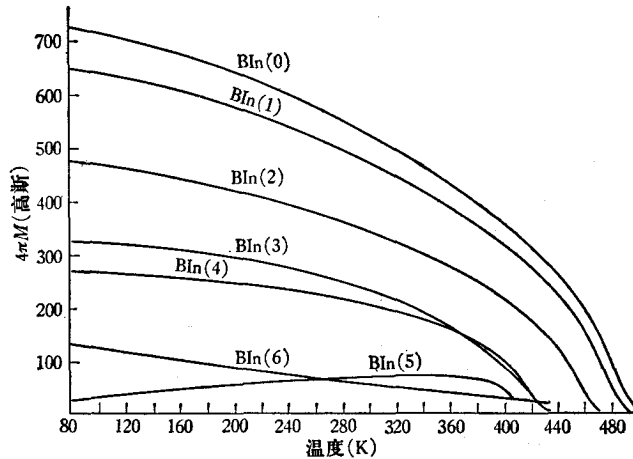


图 9 BiCaInVIG 单晶饱和磁化强度与温度的关系

饱和磁化强度的测量是在磁环秤和磁天平上进行的。均未做顺磁修正。对于低饱和磁化强度的材料, 这会引起饱和磁化强度和居里温度的测量误差。

四、磁晶各向异性场

BiCaInVIG 单晶磁晶各向异性常数与掺镱量的关系示于图 10。随着掺镱量的增加, 各向异性常数急剧下降。

非磁性离子部分地代替石榴石铁氧体中的铁离子, 除引起各向异性常数 $|K_1|$ 降低之外, 同时引起饱和磁矩 M 降低。在许多情况下, 磁矩 M 降低的速度更快, 结果使磁晶各向异性场 $\left|\frac{K_1}{M}\right|$ 随饱和磁化强度降低而很快增加, 正如引言中提到的, 这给低微波频率应用的铁氧体材料带来许多困难。按照单离子模型, 磁晶各向异性能等于每个磁性离子贡献的各向异性能的叠加。单离子模型适用于铁氧体材料。但是, 对于 YIG 中四面体和八面体晶位上的铁离子对磁晶各向异性的贡献, 不同作者给出很不相同的数值^[11]。在某些实验提供的结果中, 四面体晶位铁离子提供了较大的各向异性能。但 In-YIG 和 Sc-YIG

的结果表明, 占优势的各向异性似乎与八面体铁离子相联系着. Hansen 给出 Ga-YIG 在绝对零度的各向异性常数与掺镓量关系的经验公式^[9]:

$$K_1(z) = \frac{1}{5} N [2(1-x)K_8 + 3(1-y)K_4].$$

并根据实验资料, 确定出与晶场参数相关的常数 $K_8 = -0.012$ 厘米⁻¹, $K_4 = -0.0019$ 厘米⁻¹. 这里 N 等于每立方厘米晶体含的铁离子数 ($N = 2.11 \times 10^{22}$ 厘米⁻³, 对于纯 YIG), $z = x + y$, z 是 Ga-YIG 化学式中 Ga 离子数, x, y 分别是占据八面体和四面体晶位的镓离子数. 由此看出, 八面体参数 K_8 比四面体参数 K_4 大一个数量级. 因此非磁性离子代入八面体对于各向异性的影响远比代入四面体晶位要强得多. BiCaInVIG 材料更接近这

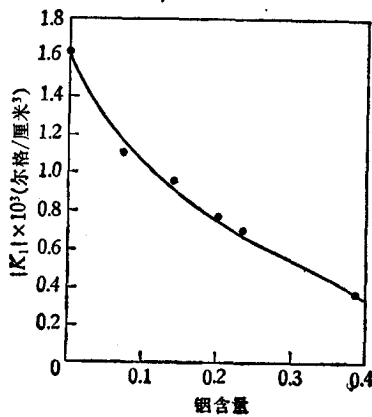


图 10 BiCaInVIG 中镓含量与室温各向异性常数 $|K_1|$ 的关系

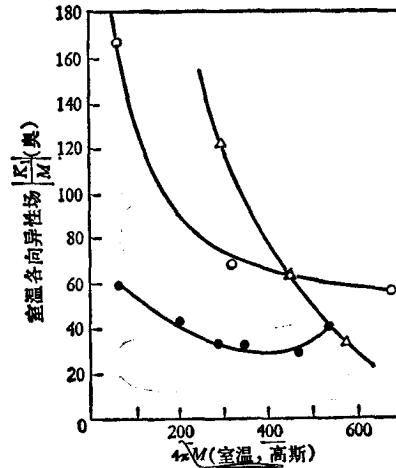


图 11 室温下各向异性场与饱和磁化强度的关系
●——BiCaInVIG; ×——Ga-YIG^[9];
△——BiCaVIG^[11]

种情况. 图 11 同时示出三种晶体经过非磁性离子替代后饱和磁化强度与磁晶各向异性场的关系. BiCaInVIG 中非磁性离子 V^{5+} 仅进入四面体, 由于 $|K_1|$ 降低慢而饱和磁矩 M 降低快, 结果 $\frac{|K_1|}{M}$ 在低饱和磁化强度时增加很快. Ga-YIG 中, 由于 Ga 也部分地进入八面体, 各向异性场随饱和磁化强度的降低而增加的速度比 BiCaVIG 要慢些. 镓离子仅进入八面体, 各向异性常数降得很快, 使得 BiCaInVIG 在相当低的饱和磁化强度下, 仍具有低的各向异性场. 镓离子代入 YIG, 对各向异性的影响不仅是简单的“稀释”作用, 它可能直接影响到晶场参数的改变, 使 K_8 变小, 各向异性的降低比预计的还快^[10].

五、共振线宽

室温下在 9300 兆赫测量了 BiCaInVIG 的共振线宽. 图 12 示出饱和磁化强度与线宽的关系. 作为比较, 图中同时画出了 BiCaVIG 和 Ga-YIG 单晶的线宽随饱和磁化强度的变化. 随着饱和磁化强度的降低, 线宽都在增加, 但是, BiCaInVIG 线宽增加的速度看起来要慢一点. 共振线宽与原材料纯度, 晶体质量及单晶球的抛光都很有关系. 这里的数

据选自各配方中线宽最低的球。

非磁性离子掺杂导致共振线宽增加，其机理还不十分清楚。在 Clogston 等提出的偶极致窄机构中^[12,13]

$$\Delta H = 2\pi \frac{H_p^2}{4\pi M} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - 2N_i}}$$

H_p 为不均匀场幅度， N_i 为横向退磁因子。这个公式适用于场不均匀区域远大于原子间距的情况。在非磁性掺杂的铁氧体中，不均匀性线度显然具有原子间距那么大，不符合偶极致窄的前提条件。这种情形似乎应遵从如下交换作用致窄规律^[13]：

$$\Delta H = \frac{3}{20\pi} H_p^2 \frac{(4\pi M)^{1/2}}{H_c^{3/2}} I \left(N_i, \frac{H}{4\pi M} \right),$$

H_c 为等效的交换场， I 是一个复杂积分，对于球状样品，其值约等于 1。但是，如果取 $I = 1$ ，假定 $H_c \propto T_c$ ，利用图 12 的结果，发现 ΔH 和 $\left(\frac{4\pi M}{T_c^3}\right)^{1/2}$ 之间并不存在线性关系。图 13 示出几种材料的线宽与饱和磁化强度的倒数的关系，很明显地具有线性关系。这似乎说明，这里存在着某种与偶极致窄相联系的损耗机构。不同材料 $\Delta H \sim \frac{1}{4\pi M}$ 的斜率不同，反映出不同非磁性离子在弛豫过程中起着不完全相同的作用。研究非磁性掺杂的损耗机制，对于探索低损耗、低饱和磁化强度材料是很有意义的。

单晶球机械抛光过程中表面缺陷和应变层导致线宽的增加^[14]。BiCaInVIG 单晶较纯 YIG 软，抛光应变影响更大。600℃ 左右回火半小时，可使线宽降低 20% 左右。化学抛光的效果更显著。将正磷酸加热到 350℃ 脱水，然后降至 290℃ 左右。在此温度将单晶球抛光 5—7 分钟，线宽可降低 20—40%。图 13 中也表明了化学抛光后线宽降低的结果。

经机械抛光的 BiCaInVIG 单晶球线宽具有明显的各向异性。(110) 面的铁磁共振线宽各向异性结果示于图 14。与 YIG 结果^[15]恰相反，(111) 方向线宽具有极小值，(100) 方

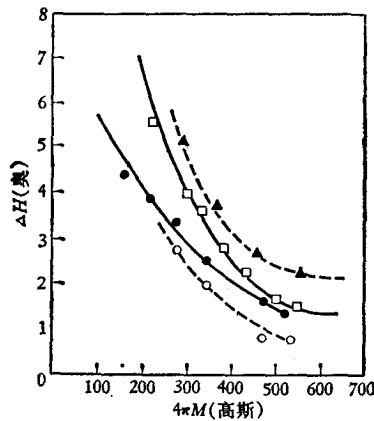


图 12 饱和磁化强度与共振线宽的关系 (室温, X 波段, BiCaInVIG 取 $\Delta H_{(111)}$)
 ▲——Ga-YIG; □——BiCaVIG;
 ●——BiCaInVIG; ○——BiCaInVIG
 (经化学抛光)

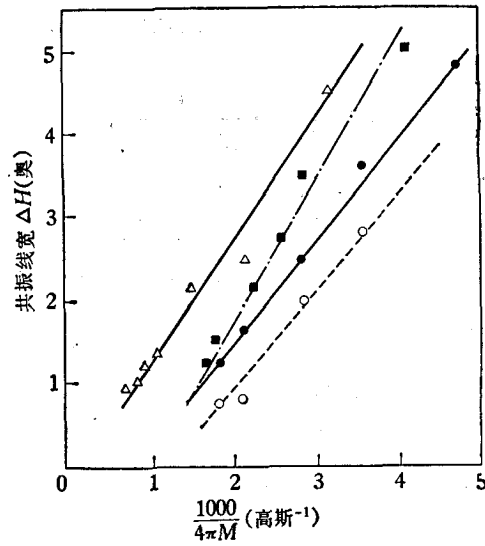


图 13 几种单晶铁氧体共振线宽与饱和磁化强度倒数的关系
 \triangle —Ga-YIG^[9]; \blacksquare —BiCaVIG;
 \bullet —BiCaInVIG; \circ —BiCaInVIG
 (经化学抛光)

向具有极大值。这与纯 BiCaVIG 结果相同^[4]。化学抛光后，线宽各向异性减弱很多。线宽各向异性除内禀贡献外，在机械抛光过程中由于单晶体力学上的各向异性所产生的表面应变各向异性，也是其重要（或主要的）来源。BiCaInVIG 的 (111) 面在力学上似乎比 (100) 面硬一些，而 YIG 则恰相反。在实用中，线宽各向异性的减小对单晶器件的调制有良好影响。

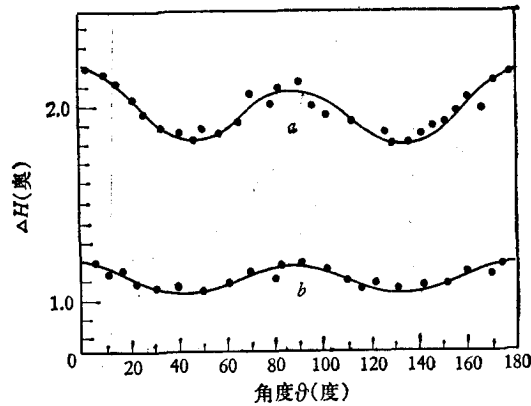


图 14 BiCaInVIG 单晶球在 (110) 晶面内显示的线宽各向异性
 (样品 BIn(1), $f = 9340$ 兆赫)
 a —经 3μ 砂纸抛光; b —经化学抛光

六、结 语

研制的 BiCaInVIG 石榴石单晶具有较高的居里点, 较低的共振线宽, 较小的磁晶各向异性场, 因此在微波低频段单晶器件应用中可能是有价值的材料。

本工作的结果是初步的。进一步降低磁晶各向异性场和共振线宽是完全可能的。比如, 我们得到的单晶材料的最低磁晶各向异性场 $\frac{|K_1|}{M} = 16$ 奥共振线宽为 0.7 奥(X 波段, 室温饱和磁化强度为 360 高斯)。

本工作的最初阶段是和北京市无线电三厂共同进行的。

参 考 文 献

- [1] S. P. A. Marriott, *The Marconi Review*, XXXIII (176) (1970), 79.
- [2] L. R. Hodges *et al.*, *J. A. P.*, 38 (3) (1967), 1127.
- [3] R. E. Tokheim, G. F. Johnson, *IEEE Trans.*, MAG-7, (2) (1971), 267.
- [4] H. J. Van Hook *et al.*, *J. A. P.*, 40 (1969), 4001.
- [5] G. Winkler *et al.*, *Philips Res. Repts.*, 27 (1972), 151.
- [6] L. R. Hodges *et al.*, USAEC Final Tech. Rep. Contact DA 28-043-AMC-01205 (e), June, 1967.
- [7] В. А. Тимофеева, Н. И. Лукьянова, *Кристаллография*, 14 (5) (1969), 884.
- [8] F. Euler, H. J. Van Hook, *J. A. P.* 41 (8) (1970), 3325.
- [9] P. Hansen, *J. A. P.*, 45 (8) (1974), 3638.
- [10] 李荫远、李国栋, 铁氧体物理学 (1962 年), 80 页。
- [11] R. F. Pearson, A. D. Annis, *J. A. P.*, 39, 2 (II) (1968), 1338.
- [12] A. M. Clogston, *J. A. P.*, 29 (1958), 334.
- [13] M. Sparks, *Ferromagnetic Relaxation Theory* (1964), New York, p. 132—143.
- [14] В. В. Даников, С. М. Киральник, *Известия АН СССР, Сер. Физ.*, 35 (6) (1971), 1279.
- [15] Г. В. Скроцкий, Л. В. Курбамов, Ферромагнитный Резонанс, Под ред. С. В. Вонсовского, Москва, 1961, ст. 84.
- [16] G. Winkler, *IEEE Trans.*, MAG-7 (3) (1971), 773.
- [17] 贾惟义、张鹏翔, 物理学报, 25 (1976), 254.

THE GROWTH AND MAGNETIC PROPERTIES OF SINGLE CRYSTAL In-SUBSTITUTED BiCaVFe-FERRIMAGNETIC GARNET

MAGNETIC CRYSTAL GROUP, INSTITUTE OF PHYSICS, ACADEMIA SINICA

ABSTRACT

Single crystals of the ferrimagnetic garnet $\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x-y}\text{In}_y\text{V}_x\text{O}_{12}$ are grown by the flux method, with $x = 1.35 \pm 0.02$, $y = 0-0.388$. Single crystals having a dimension greater than 10 mm and few inclusions can be obtained for all materials with different In content by the technology described in this paper. The Curie temperature of all these materials is 10—30°C higher than that of Ga-YIG with the same magnetization. The magnetic anisotropic constant drops rapidly with increase in number of the nonmagnetic indium ions. The anisotropic field falls slightly at first and then increases gradually with decrease from 530 to 200 Gauss of the saturation magnetization. The ferromagnetic resonance linewidth for the X band region increases with decreasing magnetization. It seems that there exists a relaxation mechanism which is connected with the dipole-narrowed model. The linewidth is about 1 to 4 Oe for the materials with the above magnetization. The best materials obtained possess an anisotropic field of 16 Oe and a linewidth of 0.7 Oe. The above results show that these materials can be employed in low frequency microwave devices.