

УДК: 54.057

К.И. Качурин, А.В. Матасов

"Национальный исследовательский университет "МЭИ"
Москва, Россия

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕМАТИТА ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) РАСТВОР-РАСПЛАВНЫМ МЕТОДОМ

Аннотация. Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является перспективным материалом для применения в качестве чувствительного элемента для регистрации СВЧ сигналов с частотой выше 10 ГГц в различном оборудовании, в том числе военного назначения. Это является огромным преимуществом по сравнению с традиционными устройствами и дает возможность создавать электронные системы связи нового поколения.

K. I. Kachurin, A. V. Matasov

National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
Moscow, Russia

HEMATITE ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) CRYSTAL GROWTH BY THE FLUX METHOD

Abstract. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a promising material for use as a sensitive element for detecting microwave signals with frequencies above 10 GHz in various equipment, including military applications. This is a huge advantage over traditional devices and makes it possible to create a new generation of electronic communication systems.

1. Проблематика. Постановка задач.

Развитие современных телекоммуникационных систем, включая стандарты 5G и перспективные 6G, требует создания новых материалов для СВЧ-компонентов, способных эффективно работать на высоких частотах (свыше 10 ГГц) с низким энергопотреблением. Традиционным "золотым стандартом" в микроволновой электронике является железо-иттриевый гранат (YIG, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), обладающий чрезвычайно узкой линией ферромагнитного резонанса (ФМР). Однако существенным недостатком YIG является необходимость приложения сильных внешних магнитных полей (свыше 3 кЭ) для смещения рабочей частоты в область выше 10 ГГц, что увеличивает габариты, стоимость и энергопотребление устройств.

Перспективной альтернативой выступает гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — скошенный антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом при комнатной температуре. Его ключевые преимущества: высокая резонансная частота, термическая и химическая стабильность, совместимость с планарными технологиями. Благодаря сильному

обменному взаимодействию ($H_{ex} \sim 10^6$ Э), квазиферромагнитная мода гематита позволяет достигать частот до 100 ГГц. Например, частоте 12 ГГц соответствует поле всего около 150 Э, что на порядок меньше, чем для YIG.

Однако широкому применению гематита в СВЧ-технологиях препятствует проблема получения монокристаллов с достаточно узкой линией ФМР (ΔH) и приемлемыми размерами. Существующие методы синтеза, такие как зонная плавка или раствор-расплавная кристаллизация с использованием высокоопасных флюсов (например, V_2O_5), не позволяют достичь требуемого сочетания параметров [1, 4].

Целью работы является синтез монокристаллов гематита (α - Fe_2O_3) с оптимизированными свойствами для применения в СВЧ-технологиях.

Задачами являются: разработка методики синтеза монокристаллов α - Fe_2O_3 методом раствор-расплавной кристаллизации, проведение рентгенофазового анализа (РФА) синтезированных образцов для подтверждения их фазового состава и определения параметров кристаллической решетки, исследование ферромагнитного резонанса (ФМР) полученных кристаллов.

2. Синтез монокристаллов и методы исследования.

Синтез проводили методом раствор-расплавной кристаллизации. В качестве флюса для снижения температуры плавления Fe_2O_3 использовали смесь $3.14Bi_2O_3 \cdot 3.57Na_2CO_3$ (молярные соотношения). Соотношение флюса к основному оксиду составляло $6.26Fe_2O_3 \cdot 6.71(Bi_2O_3+Na_2CO_3)$. Подготовка шихты включала сушку реагентов, их взвешивание, тщательное перемешивание в керамической ступке с добавлением этанола и последующую сушку. Синтез проводили в платиновом тигле в муфельной печи СНОЛ 12/16 в воздушной атмосфере.

Был применен сложный температурный режим:

1. Нагрев до $1365^\circ C$ за 5 часов.
2. Выдержка при $1365^\circ C$ в течение 24 часов для гомогенизации расплава.
3. Резкое охлаждение до $1140^\circ C$ (в режиме выключенной печи) для инициирования кристаллизации.
4. Медленное охлаждение со скоростью $1^\circ C/ч$ до $900^\circ C$ для роста кристаллов.

После синтеза проводили химическую обработку для отделения кристаллов от застывшего расплава путем его растворения в 14% растворе соляной кислоты.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в CuК α -излучении ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Обработку дифрактограмм и расчет параметров решетки проводили с использованием программного обеспечения WinScaler и CELREF, с привлечением базы данных ICDD.

Исследование ферромагнитного резонанса проводили методом VNA-ФМР (Vector Network Analyzer) [2]. Образец помещали на копланарный волновод, расположенный между полюсами электромагнита. Измеряли коэффициент отражения в зависимости от внешнего магнитного поля при фиксированной частоте. Резонанс фиксировали по минимуму в коэффициенте отражения, соответствующему поглощению СВЧ-мощности в образце.

3. Результаты и обсуждения.

Предложенная методика синтеза позволила получить пластинчатые монокристаллы гематита размером до $3 \times 2 \text{ см}$. Использование флюсовой системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ оказалось эффективной и менее опасной альтернативой широко применяемому V_2O_5 (1-й класс опасности). Химическая обработка в соляной кислоте успешно отделила кристаллы от матрицы флюса без их заметного растворения, что подтверждает их высокую химическую стойкость.

Анализ дифрактограммы на рисунке 1 показал, что все основные пики однозначно идентифицируются. Рассчитанные параметры элементарной ячейки составили: $a = b = 5.0342(5) \text{ \AA}$, $c = 13.7460(5) \text{ \AA}$. Эти значения с учетом погрешности хорошо согласуются с литературными данными для стехиометрического гематита [3], что свидетельствует о корректном протекании синтеза и отсутствии существенных примесей, искажающих решетку.

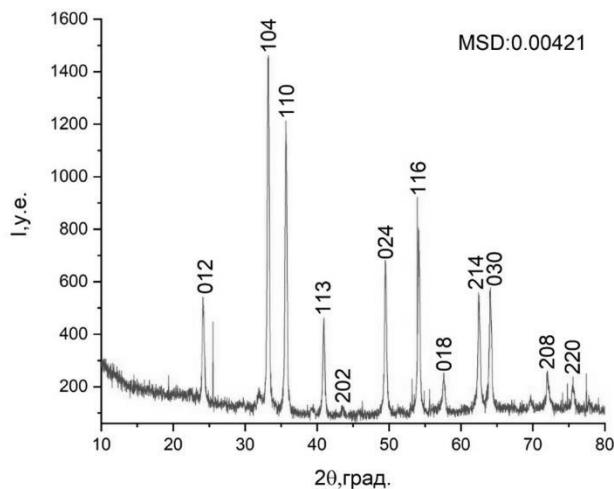


Рисунок 1. Дифрактограмма полученных образцов Fe_2O_3

Ключевым результатом работы явилось измерение спектров ферромагнитного резонанса. На рисунке 2 представлена зависимость резонансной частоты от внешнего магнитного поля, полученная для синтезированного монокристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

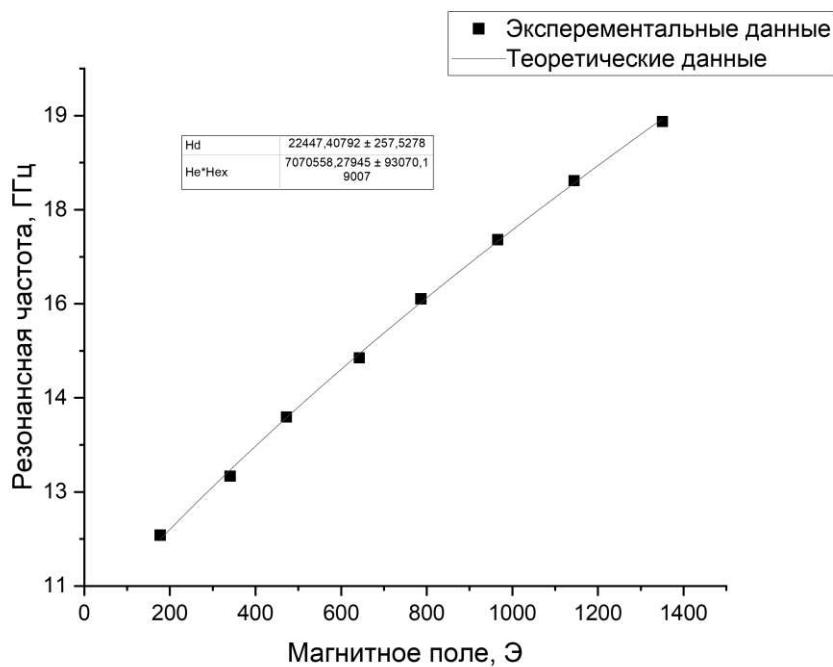


Рисунок 2. Экспериментальные и теоретические значения резонансной частоты для различных магнитных полей

Экспериментальные данные демонстрируют четкую линейную зависимость в сильных полях, что хорошо описывается теорией для антиферромагнетиков.

Наиболее важным параметром для СВЧ-применений является ширина линии ФМР (ΔH). Для синтезированного кристалла величина ΔH составила ≈ 40 Э. Это значение существенно уже, чем у поликристаллических образцов и наночастиц гематита ($\Delta H > 1000$ Э), и сравнимо с лучшими литературными данными для монокристаллов, полученных более сложными методами.

4. Выводы

Разработана и успешно апробирована экологически безопасная методика синтеза монокристаллов гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием флюса на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$.

Методами РФА подтвержден однофазный состав синтезированных кристаллов; параметры кристаллической решетки соответствуют литературным данным для стехиометрического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Впервые для кристаллов, полученных по данной методике, проведены измерения ФМР. Установлено, что синтезированные монокристаллы обладают узкой линией ФМР ($\Delta H \approx 40$ Э) и демонстрируют предсказуемую зависимость резонансной частоты от магнитного поля, характерную для антиферромагнетиков.

Показано, что полученные образцы по совокупности свойств (высокая резонансная частота в слабых полях, узкая линия ФМР) являются перспективным материалом для создания энергоэффективных СВЧ-устройств нового поколения.

Перспективы работы видятся в дальнейшем снижении ширины линии ФМР за счет оптимизации режимов отжига, исследовании легированных образцов для управления магнитной анизотропией и разработке технологий изготовления планарных СВЧ-резонаторов на основе полученных монокристаллов гематита.

Список используемых источников

1. G. Garton, S.H. Smith, B.M. Wanklyn. J. Crystal Growth 13/14 (1972)
2. D. Gabrielyan, E. Kozlova, A. Safin, D. Kalyabin and S. Nikitov. Room-temperature spin pumping from canted antiferromagnet α -Fe₂O₃. Published, 2024.
3. Linus Pauling and Sterling B. Hendrick. The crystal structures of hematite and corundum. Published, 1925.
4. S. Ito, K. Yamaga and N. Yoneda. Flux Growth of α -Fe₂O₃ by fast cooling from low soaking temperatures. Published, 1982.