

МИКРОВОЛНОВЫЕ ФЕРРИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

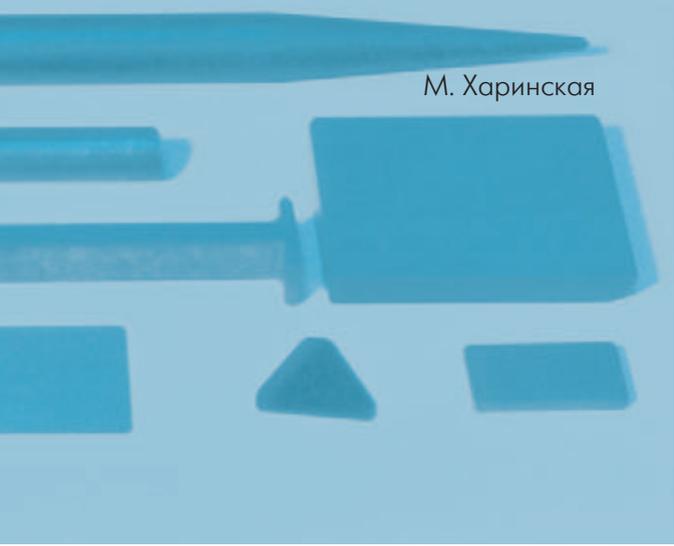
Ну, как без них СВЧ-приборам обойтись!

Создание СВЧ-систем с быстроуправляемыми параметрами и систем с характеристиками, значения которых отличаются в разных направлениях распространения микроволнового электромагнитного поля (невзаимных систем), невозможно без ферромагнитных диэлектриков – ферритов. С момента появления ферритов в конце 40-х годов не прекращается совершенствование их параметров и синтез новых материалов, отвечающих требованиям СВЧ-устройств, в которых они используются.

Сегодня в мире более 15 фирм производят микроволновые ферриты, две из которых российские – НИИ “Домен” и ОАО “Завод Магнетон” [1–7]. Выпускаемые ферриты синтезированы на основе соединений со структурой граната (материалы на основе иттрий-железного граната $Y_3Fe_5O_{12}$), шпинели (материалы на основе никелевой $NiFe_2O_4$, литиевой $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ или магниевой $MgFe_2O_4$ шпинели) или соединений с гексагональной кристаллической структурой (гексаферриты). Важнейший параметр ферритовых материалов со структурами шпинели и граната, определяющий частотный диапазон их применения, – намагиченность насыщения ($4\pi M_s$). Максимальная теоретически предсказанная величина намагиченности литиевой шпинели с частичным замещением ионов лития ионами натрия или одновалентными ионами меди равна 6500 Гс при температуре Кюри 427°C [8]. Предельные на сегодняшний день сочетания величины намагиченности микроволновых ферритов и их температуры Кюри приведены в табл. 1.

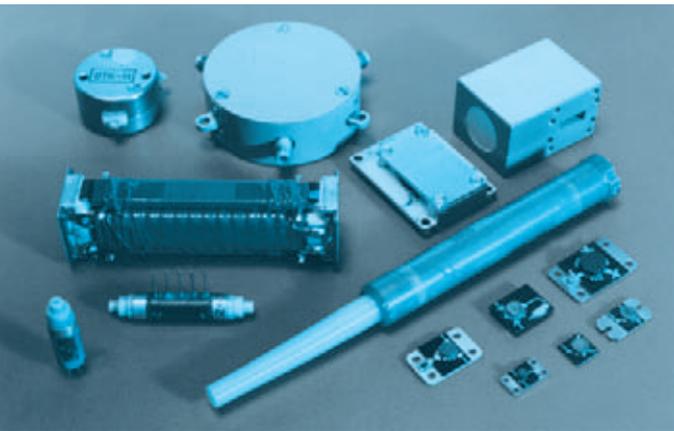
Для ферритов с гексагональной структурой за основной параметр принимается поле магнитной кристаллографической анизотропии, поскольку именно его величина определяет область применения гексаферритов – приборы резонансного типа мм-диапазона.

Другой важный параметр ферритов – магнитные потери на СВЧ, основной характеристикой которых является ширина линии ферромагнитного резонанса (ФМР) ΔH , измеряемая на уровне -3 дБ. Некоторые фирмы, например Trans-Tech, для характеристики магнитных потерь в феррите используют в качестве дополни-



М. Харинская

тельного параметра ΔH , измеряемую на уровне -15 дБ. Величина ее в четыре-шесть раз больше ΔH , измеренной на уровне -3 дБ. МЭК рекомендует в качестве дополнительного параметра измерять эффективную ширину линии $\Delta H_{эфф}$, которая характеризует нерезонансные потери и зависит от внешнего постоянного магнитного поля, частоты и характеристик материалов. Однако, исходя из частотного диапазона применения феррита, как правило, достаточно



знать величину ΔH . Уменьшение ее путем совершенствования технологии и синтеза новых составов оставалось и остается сегодня одной из главных задач производителей ферритов. Среди современных серийно выпускаемых ферритов самая узкая линия ΔH (5 Э) у ферритов-гранатов ОАО “Завод Магнетон” (рис.).

При использовании ферритов в мощных СВЧ-приборах необходимо учитывать связанные с процессами возбуждения спиновых

Таблица 1. Намагиченность и температура Кюри современных ферритов

Фирма	Материал	Марка	$4\pi M_s$, Гс	T_c , °C
Tekelec [2]	Литий-цинковый феррит	A50	5000 (макс.)	450
Countis Industries [3]	Никель-цинковый феррит	C-48	5300 (макс., экспериментальное значение)	410
		C-50B	460 (мин)	177
ОАО “Завод Магнетон” [5]	Иттрий-циркониевый гранат	9CH1 и 1h	1950 (макс)	235
Tekelec	Гранат	Y220	1950 (макс)	205
Trans-Tech	Иттрий-алюминиевый гранат	G-1009	175	85



волн магнитные потери при высоком уровне мощности. Эти потери характеризуются шириной линии спиновых волн ΔH_k . Чем больше величина ΔH_k , тем устойчивее феррит к воздействию СВЧ-мощности. Наиболее распространенный метод повышения ΔH_k – введение в состав феррита быстрорелаксирующих ионов редкоземельных элементов, таких как диспрозий (Tekelec и Xtalonix), самарий (ОАО “Завод Магнетон”), гольмий (Tekelec и Johanson), а также ионов кобальта – как правило, для увеличения ΔH_k ферритов-шпинелей (шпинели с кобальтом выпускают практически все фирмы). Но ионы кобальта могут вводиться и в ферриты-гранаты (Tekelec и Johanson). Распространен также метод синтеза ферритов с мелкокристаллической структурой путем одноосного горячего прессования. При размере зерен не более 1,5–2 мкм ΔH_k увеличивается в три-пять раз по сравнению с величиной ΔH_k для крупнозернистых ферритов (синтезированных спеканием). Мелкозернистые ферритовые материалы производят НИИ “Домен” и фирма Johanson.

Таблица 2. Требования к параметрам ферритов в зависимости от их назначения

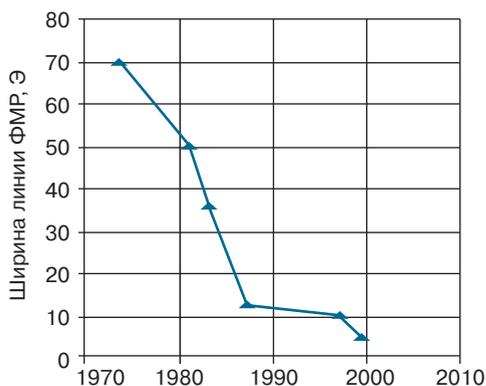
Устройство	Требования к параметрам устройства	Требования к параметрам феррита
Циркулятор низкого уровня мощности	Низкие вносимые потери	Минимальные значения ΔH и $\Delta H_{\text{эфф}}$; максимальное значение ϵ' ; согласованное с частотой значение $4\pi M_s$; максимально низкий α_f
Циркулятор высокого уровня мощности	Устойчивость к мощности, низкие вносимые потери, температурная стабильность M_s	Высокое значение ΔH_s , минимальные значения ΔH и $\Delta H_{\text{эфф}}$, совместимые с значением ΔH_s
Резонансный вентиль	Низкие вносимые потери, узкая полоса частот	Минимальное значение $\Delta H_{\text{эфф}}$, соответствие $4\pi M_s$ частоте и ΔH полосе частот
Фазовращатель	Температурная стабильность M_s	Максимально низкий α_f

циента $K_{\text{пр}}$ уменьшается с увеличением магнитострикции, поэтому последний параметр должен быть минимален. Коэффициент квадратности петли гистерезиса, определяемый как отношение поля трогания к коэрцитивной силе, характеризует устойчивость состояния остаточной намагниченности к воздействию магнитных помех. На форму петли гистерезиса существенно влияют внутренние размагничивающие поля, вызванные пористостью (при величине более 5%) и немагнитными включениями материала (при величине H_c менее 1,0 Э). Малую коэрцитивную силу имеют материалы с низкими кристаллографической анизотропией и пористостью, а также с крупной равномерной зеренной структурой.

Последнее из важнейших свойств ферритов – термостабильность таких параметров, как намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, максимальная и остаточная индукция. Этот параметр характеризуется относительным температурным коэффициентом α_H . Требования к параметрам, с учетом которых следует выбирать ферритовые материалы для того или иного СВЧ-прибора, приведены в табл.2.

Какие же материалы наиболее полно отвечают рассмотренным требованиям? Среди **ферритов на основе магниево-шпинели** (магневых, магний-алюминиевых, магний-цинковых) наиболее распространены магний-алюминиевые. Величина намагниченности выпускаемых сегодня марок составляет 750–3000 Гс. Эти ферриты имеют прямоугольную петлю гистерезиса, малые магнитострикцию, коэрцитивную силу, магнитные ($\Delta H_{\text{эфф}} = 6-9$ Э [2]) и диэлектрические ($\text{tg} \alpha_e \in 3 \cdot 10^{-4}$) потери. Благодаря такому сочетанию параметров эти ферриты пригодны для приборов, работающих в нерезонансных магнитных полях. Основным недостатком ферритов на основе магниево-шпинели – низкая термостабильность параметров. Ферриты с самой большой величиной намагниченности (2750 и 3000 Гс) и прямоугольной петлей гистерезиса – марки С-145 и С-148 – сейчас выпускает фирма Countis Industries. Из отечественных материалов этой серии наиболее широко применяется материал марки 6СН1 (намагниченность насыщения 1450 Гс, $T_c = 140^\circ\text{C}$, $\Delta H = 150$ Э, $H_c = 1,0$ Э, $\text{tg} \alpha_e = 4 \cdot 10^{-4}$) ОАО “Завод Магнетон” [5].

Для резонансных приборов см- и мм-диапазонов и для мощных устройств перспективны **ферриты на основе никелевой шпинели**. Основное достоинство этих материалов – широкий спектр значений намагниченности (460–5300 Гс) при высокой термостабильности этого параметра. Как правило, порог нестабильности спиновых волн рекламируемых никель-алюминиевых ферритов высокий: величина ΔH_k от 10 до 40–45 Э. Очевидно, высокие значения ΔH_k обусловлены введением в состав феррита ионов двухвалентного кобальта, что подтверждается их относительно узкими резонансными линиями. Так, для феррита фирмы Johanson марки XNFC-1350 $\Delta H = 250$ Э, а $\Delta H_k > 20$ Э, для материалов фирмы Tekelec марок N24, N41, N26 и N42 $\Delta H = 250-370$ Э и $\Delta H_k = 34-35$ Э. Фер-



Динамика уменьшения ширины линии ФМР для ферритов-гранатов, выпускаемых ОАО “Завод Магнетон”

Для ферритов, предназначенных для СВЧ-устройств, важнейшие параметры – относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ') и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \alpha_e$). Вклад диэлектрических потерь в общие потери феррита тем заметнее, чем меньше его магнитные потери. Поэтому для ферритов-гранатов, особенно с узкой шириной линии ФМР, величина $\text{tg} \alpha_e$ должна быть не более $2 \cdot 10^{-4}$. Малые величины $\text{tg} \alpha_e$ имеют ферриты со строго стехиометрическим составом, не содержащим разновалентные ионы одного и того же элемента (чаще всего железа). Но на диэлектрические потери влияют и температура, и газовая среда при обжиге изделий из феррита.

Для ферритов, используемых в приборах нерезонансного типа, а также в управляемых устройствах, работающих в состоянии остаточной намагниченности (дискретные фазовращатели ФАР), важное значение имеют такие параметры петли гистерезиса, как остаточная индукция (B_r), коэрцитивная сила (H_c), коэффициенты прямоугольности ($K_{\text{пр}}$), квадратности ($K_{\text{кв}}$) и поле трогания (H_T). Например, по величине $K_{\text{пр}}$ можно судить об эффективности применения феррита в СВЧ-приборе. Поскольку величина управляемого фазового сдвига пропорциональна остаточной намагниченности, желательно, чтобы $K_{\text{пр}}$ был больше 0,9. Кроме того, величина коэффи-

риты с высокой плотностью и добавками кобальта могут применяться в приборах, работающих ниже и выше резонансного поглощения, так как форма их резонансной кривой близка к симметричной.

Среди рекламируемых марок никелевых ферритов выделяются своими большими диэлектрическими потерями ($1,0-2,5 \cdot 10^{-3}$) материалы фирмы Trans-Tech. К тому же они имеют значительно более широкие резонансные кривые ($\Delta H = 700-800$ Э), чем ферриты других фирм с той же величиной намагниченности. По-видимому, это можно объяснить меньшей плотностью материалов фирмы Trans-Tech, о чем свидетельствует относительно низкая величина диэлектрической проницаемости (9–10 вместо характерных для никелевых ферритов значений 12–13).

Недостаток ферритов на основе никелевой шпинели – большие значения магнитоотрицательности, кристаллографической анизотропии и нерезонансных потерь. По данным фирмы Tekelec, для никель-алюминиевых ферритов минимальная величина $\Delta H_{эфф}$ равна 15 Э, максимальная – 130 Э.

В номенклатуре изделий ОАО “Завод Магнетон” широко представлены и высокоплотные (10 марок, пористость не более 0,5%) ферриты на основе никелевой шпинели для подложек интегральных вентилях и циркуляторов см- и мм-диапазонов длин волн. Потери этих ферритов, изготавливаемых методом горячего прессования, меньше, чем у материала, получаемого по обычной технологии. Кроме того, чистота их поверхности соответствует классу 14.

Для дискретных быстродействующих фазовращателей самые перспективные материалы – **ферриты на основе литиевой шпинели**. Как и никелевые ферриты, эти материалы отличаются широким спектром значений намагниченности – 600–5000 Гс. У них и самые высокие значения температуры Кюри – 640°C (феррит марки ТТ71–3750 фирмы Trans-Tech). Для этих ферритов также характерны высокие значения коэффициента прямоуглоуности петли гистерезиса (благодаря малой магнитоотрицательности), термостабильности в рабочем интервале температур (-60 , +85°C), а также малые значения коэрцитивной силы (не более 2,4 Э, у ферритов фирмы Trans-Tech 0,5–0,7 Э) и малые по сравнению с ферритами на основе никелевой шпинели магнитные потери ($\Delta H_{эфф} = 4$ Э).

Применение ферритов в быстродействующих фазовращателях выдвигает высокие требования не только к их электромагнитным параметрам, но и к микроструктуре материала, которая должна быть однородной в объеме одного изделия и одинаковой в партии. Для выполнения этого требования ОАО “Завод Магнетон” при формировании ферритов использует метод гидростатического прессования. Изготовленные таким образом ферриты марок ЗСН18, ЗСН19 и 6СН1 широко применяются в отечественных РЛС.

Основной недостаток ферритов на основе литиевой шпинели – низкий порог неустойчивости спиновых волн ($\Delta H_k = 1,5-3,9$ Э). Лишь у четырех марок ферритов фирмы Tekelec, разработанных специально для мощных приборов, этот параметр выше: 6 Э (А370), 8 (А230), 10 (А500) и 40 Э (А231) при значении $\Delta H_{эфф} = 7-9$ Э. Эти потери значительно меньше, чем у никелевых ферритов с аналогичными значениями ΔH_k .

В СВЧ-приборах с малыми потерями различного назначения, в том числе и в интегральных, работающих в м-, дм- и см-диапазонах, широкое применение находят **ферриты на основе иттриевого феррограната**. Основа для практически всех выпускаемых сегодня СВЧ-гранатов – иттрий-железный гранат. Путем замещения ионов железа на ионы алюминия получен ряд *иттрий-алюминиевых гранатов* ($Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$) с величиной намагниченности от 175 (при $x@ 1,4$) до 1780 Гс (при $x=0$). Достоинство этих гранатов – малые магнитные и диэлектрические потери, недостаток – ухудшение

термостабильности намагниченности по мере уменьшения величины последней, а также низкий порог возбуждения спиновых волн ($\Delta H_k = 1,5-2$ Э).

Крупнейший поставщик иттриевых и иттрий-алюминиевых гранатов – ОАО “Завод Магнетон”, выпускающий 26 марок таких ферритов, из них 15 марок с шириной линии ФМР менее 35–45 Э. Остальные изделия – аналогичны им по составу, но с меньшей пористостью и, следовательно, с более узкой линией ФМР (20–25 Э). Второе место занимает Tekelec (17 марок) и третье – Johanson (15 марок), выпускающие аналогичные по составу материалы с различными значениями ΔH .

Высокая термостабильность намагниченности в широком диапазоне температур при невысоких значениях намагниченности (400–800 Гс) характерна для *иттрий-гадолиниевых (Y-Gd), иттрий-гадолиний-алюминиевых (Y-Gd-Al) и иттрий-гадолиний-алюминий-индиевых (Y-Gd-Al-In) ферритов-гранатов*. Это свойство обусловлено наличием в ферритах этого состава точки компенсации, т.е. температуры, при которой значения намагниченности подрешеток равны по величине и суммарная намагниченность, определяемая как разность значений намагниченности подрешеток, равна нулю. Подбирая концентрацию ионов гадолиния, замещающих ионы иттрия, и ионов алюминия, замещающих ионы железа, можно добиться незначительного (в пределах 10–20%) изменения величины намагниченности в рабочем диапазоне температур от -60 до +85°C.

При введении в состав Y-Gd- или Y-Gd-Al-ферритов небольших добавок марганца, приводящих к снижению магнитоотрицательности, можно получить термостабильные ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса. Такие ферриты группы Y-Gd-Al для дискретных фазовращателей ФАР выпускают ОАО “Завод Магнетон” и НИИ “Домен”. Ферриты такого состава благодаря наличию быстрорелаксирующих трехвалентных ионов гадолиния имеют и высокий порог неустойчивости спиновых волн. Высокие термостабильность и порог возбуждения спиновых волн делают Y-Gd- и Y-Gd-Al-ферриты незаменимыми для применения в мощных СВЧ-приборах. Повысить значение ΔH_k можно путем введения в эти ферриты ионов редкоземельных элементов или ионов двухвалентного кобальта. Крупнейший производитель ферритов этого типа с добавками редкоземельных элементов – фирма Xtalonix Products (10 марок с добавками гольмия и 7 с добавками диспрозия) [6].

Основные недостатки Y-Gd- и Y-Gd-Al-ферритов – широкие линии ферромагнитного резонанса, большие нерезонансные потери, возрастающие по мере увеличения содержания гадолиния или других редкоземельных элементов в составе феррита.

Таблица 3. Параметры ферритов со сверхузкой линией ФМР ($\Delta H_k = 13$), выпускаемых ОАО “Завод Магнетон”

Марка	4лМ _г , Гс ± 5%	ΔH(-3 дБ), Э*	ε', ±5%	T _с , °C номинал	α _{дл} , %х°С ⁻¹	
					-60 + +20°С	+20 + +85°С
9СН1h	1950	≤10	15,0	235	-0,22	-0,32
9СНh	1900	≤8	15,0	215	-0,30	-0,36
9СНvh	1850	≤6	14,8	215	-0,25	-0,33
15СН6vh	1600	≤6	14,6	220	-0,20	-0,29
15СН6h	1600	≤6	15,0	215	-0,21	-0,32
25СНh	1400	≤6	14,5	215	-0,26	-0,31
35СНvh	1200	≤5	14,5	208	-0,28	-0,32
35СНh	1200	≤5	14,4	180	-0,31	-0,40
40СН7h	1100	≤5	14,2	205	-0,28	-0,33
45СНvh	1000	≤5	14,2	200	-0,20	-0,45
45СНh	100	≤5	14,2	170	-0,32	-0,50
55СНvh	800	≤5	14,0	190	-0,34	-0,37
55СНh	800	≤5	14,1	190	-0,39	-0,54

Примечание. Для всех типов ферритов тангенс угла диэлектрических потерь не превышает $2 \cdot 10^{-4}$. Значения ΔH, ε', измерены на частоте 9,4 ГГц. * Измерения проводились на полированных сферических образцах.



Эти недостатки были в значительной степени устранены в результате замещения в Y-Gd-Al-гранатах части ионов железа ионами трехвалентного индия. Это привело к уменьшению константы магнитокристаллической анизотропии и увеличению намагниченности насыщения и соответственно к уменьшению вклада составляющей уширения линии за счет анизотропии и снижения DH . Подбирая соответствующим образом концентрации трехвалентных ионов гадолиния, алюминия и индия, можно получить Y-Gd-Al-In-гранаты с высокой термостабильностью намагниченности, относительно большим значением DH_k и малой величиной DH . Такие ферриты выпускают НИИ "Домен" и ОАО "Завод Магнетон". Для ферритов ОАО значения DH и DH_k равны 35–55 Э и 10–14 Э соответственно.

Для изготовления микрополосковых СВЧ-приборов с чрезвычайно малыми потерями в широком диапазоне частот и температур, в том числе и криогенных, необходимы ферриты с узкой линией ФМР (DH не более 12 Э). Такую узкую линию можно получить за счет сведения к минимуму вкладов всех DH -составляющих в уширение линии ФМР. Величина намагниченности современных марок ферритов с узкой DH составляет 520–1950 Гс. Эти гранаты получают путем замещения в $Y_3Fe_5O_{12}$ трехвалентных ионов иттрия и железа ионами немагнитных металлов с целью уменьшения поля анизотропии. Наиболее распространенные ферриты-гранаты этого типа, входящие в каталоги ведущих фирм, – $Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x-y}V_xIn_yO_{12}$; $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x-y}Ge_xIn_yO_{12}$; $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x-y}Zr_xAl_yO_{12}$; $Y_{3-2x-y}Ca_{2x+y}Fe_{5-x-y-z}V_xZr_yAl_zO_{12}$.

Недостаток ферритов с узкой линией ФМР – снижение температуры Кюри по мере уменьшения намагниченности материала и, как следствие, ухудшение термостабильности намагниченности. Наиболее удачное сочетание параметров характерно для систем $Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x-y}V_xIn_yO_{12}$ и $Y_{3-2x-y}Ca_{2x+y}Fe_{5-x-y-z}V_xZr_yAl_zO_{12}$.

Самая узкая линия ФМР, равная 5–6 Э, – у гранатов, выпускаемых ОАО "Завод Магнетон" (табл.3). Изготавливаются они по специально разработанной технологии на уникальном оборудовании горячего изостатического прессования фирмы ASEA (Швеция). Пористость ферритов не превышает 0,1%. Уменьшение вкладов других составляющих в уширение линии ФМР достигнуто за счет комбинирования замещений трехвалентных ионов иттрия и железа диамагнитными ионами, применения оксида иттрия с содержанием редкоземельных элементов не более 0,01% и обработки поверхности ферритов до чистоты класса 14. У ферритов фирм Trans-Tech, Tekelec, Johanson и НИИ "Домен" DH меньше или равно 10 Э.

Сегодня лидер на мировом рынке ферритов – фирма Trans-Tech (США). Среди российских производителей СВЧ-ферритов только ОАО "Завод Магнетон" имеет крупносерийное производство, обеспечивающее выпуск более 1 млн. изделий в год. Разработанные в ОАО ферриты со сверхузкими линиями ФМР и высокоплотные ферриты на основе никелевой шпинели – уникальны по сочетанию электромагнитных и микроструктурных параметров. Ферритовая продукция ОАО может конкурировать с изделиями таких ведущих зарубежных компаний, как Trans-Tech и Tekelec. ○

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог фирмы Trans-Tech.
2. Каталог фирмы Tekelec.
3. Каталог фирмы Countis Industries.
4. Каталог НИИ "Домен", 1999.
5. Каталог ОАО "Завод Магнетон", 1999.
6. Каталог фирмы Xtalonix Products, 1999.
7. Каталог фирмы Johanson, 1999.
8. G. Dionne. – J. Appl. Phys., 1987 vol.61, N15, p.3865.